

MARIANA VEIGA RODRIGUES

Combinação de direcionadores de estrutura e de poros na síntese de zeólitas hierárquicas MCM-22 para a valorização do glicerol

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutorado em Química.

Orientador: Prof^o Dr. Leandro Martins

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

R696c Rodrigues, Mariana Veiga
Combinação de direcionadores de estrutura e de poros
na síntese de zeólitas hierárquicas MCM-22 para a
valorização do glicerol / Mariana Veiga Rodrigues. –
Araraquara : [s.n.], 2018
172 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Leandro Martins

1. Materiais porosos. 2. Catalisadores. 3. Glicerina.
4. Síntese inorgânica. 5. Catálise heterogênea. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Combinação de direcionadores de estruturas e de poros na síntese de zeólitas hierárquicas MCM-22 para a valorização do glicerol."

AUTORA: MARIANA VEIGA RODRIGUES

ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Videoconferência

Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

M. Zaghete

Profª. Drª. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

S. Pulcinelli

Profª. Drª. SANDRA HELENA PULCINELLI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

D. Cardoso

Prof. Dr. DILSON CARDOSO

Departamento de Engenharia Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar - São Carlos

H. Pastore

Profª. Drª. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE

Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 28 de setembro de 2018

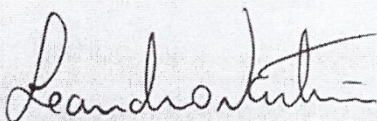
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Combinação de direcionadores de estruturas e de poros na síntese de zeólitas hierárquicas MCM-22 para a valorização do glicerol."

AUTORA: MARIANA VEIGA RODRIGUES

ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profª. Drª. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profª. Drª. SANDRA HELENA PULCINELLI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. DILSON CARDOSO

Departamento de Engenharia Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar - São Carlos

Profª. Drª. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE

Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 28 de setembro de 2018

Dados Pessoais

Nome: Mariana Veiga Rodrigues
Filiação: José Rodrigues da Silva
Margareth Ferreira da Veiga Silva
Data de nascimento: 16 de julho de 1990
Naturalidade: São Paulo/SP
Nacionalidade: Brasileira
Estado civil: Solteira

Formação Acadêmica

-Ensino Fundamental

Colégio Eniac em 1997.

E.E. Zilda Romeiro Pinto Moreira da Silva no período de 1998-2000.

Colégio Eniac no período de 2001-2004.

- Ensino Médio

Colégio Eniac no período de 2005-2007.

- Ensino Superior

Graduada no curso de Bacharelado em Química Tecnológica pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”/SP no período de 2008 a 2012.

Graduada no Programa Especial de Formação de Docentes na Universidade Metropolitana de Santos, UNIMES, Brasil no período de 2014 a 2015.

- Curso de pós-graduação modalidade mestrado em química, área de concentração: Tecnologia Química, Título: “*Estudo de acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares*” sob a orientação do Prof. Dr. Leandro Martins, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara, no período de 2012 a 2014 com auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Curso de pós-graduação modalidade doutorado em química, área de concentração: Tecnologia Química, Título: “*Combinação de direcionadores de estrutura na síntese de zeólitas hierárquicas MCM-22 para a valorização do glicerol*” sob a orientação do Prof. Dr. Leandro Martins, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara, no período de 2014 a 2018 com auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Estágios e Bolsas auxílio

- Bolsa BAAE II - PROENC (Projeto de Ensino em Ciências), no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” em 2008.

- Estágio de Iniciação Científica “Caracterização de efluente proveniente do processo de obtenção de leite de soja quanto ao teor de isoflavonas” sob a orientação da Prof. Dr. Mary Rosa Rodrigues de Marchi no Departamento de Analítica no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, no período de 2010 a 2011

com auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Estágio de Iniciação Científica com projeto intitulado “Síntese e caracterização de aluminas macro-/mesoporosas hierarquicamente ordenadas” sob a orientação do Prof. Dr. Leandro Martins no Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, no período de 2011 a 2012 com auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Bolsa de Mestrado, no período de 2012 a 2014, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior em 2013, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Bolsa de Doutorado, no período de 2014 a 2018, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

-Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior de 2016, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

-Assistente de Pesquisa com o projeto intitulado “Desaluminização de zeólitas em reações de hidroxidação” sob a orientação do Prof. Carsten Sievers na School of Chemical and Biochemical Engineering na Georgia Institute of Technology, Atlanta, Estados Unidos em 2017 com auxílio financeiro do National Renewable Energy Laboratory (NREL).

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

RODRIGUES, M. V. VIEIRA, L.H. CAMPOS, G.P. MARTINS, L. Effect of different seed sources on the hydrothermal crystallization of MCM-22 zeolite catalysts. CRYSTENGCOMM, v. 20, p. 3467-3475, 2018. (Destaque na *inside cover*)

VAN CLEVE, T. UNDERHILL, D. RODRIGUES, M. V. SIEVERS, C. MEDLIN, J. W. Enhanced Hydrothermal Stability of γ -Al₂O₃ Catalyst Supports with Alkyl Phosphonate Coatings. LANGMUIR, v. 34 (12), p. 3619-3625, 2018.

RODRIGUES, M. V. VIGNATTI, C. GARETTO, T. PULCINELLI, S. H. SANTILLI, C. V. MARTINS, L. Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. APPLIED CATALYSIS A-GENERAL, v. 495, p. 84-91, 2015.

VIEIRA, L. H. RODRIGUES, M. V. MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. Química Nova, v. 37, n. 9, p. 1515-1524, 2014. (*Front cover*).

Trabalhos apresentados em congressos

RODRIGUES, M. V. OKOLIE, C. SIEVERS, C. MARTINS, L. Aplicação de zeólitas micro-mesoporosas na condensação do glicerol. Trabalho apresentado em forma de painel no 19° Congresso Brasileiro de Catálise, 2017, Ouro Preto.

OKOLIE, C. FOO, G. S. RODRIGUES, M. V. MARTINS, L. YUNG, M. M. SIEVERS, C. Deactivation of Pt/H-BEA during Hydrodeoxygenation by Formation of Chemisorbed Surface Species. Trabalho apresentado em forma oral no 25° North American Meeting, 2017, Denver - CO - EUA.

RODRIGUES, M. V. OKOLIE, C. SIEVERS, C. MARTINS, L. Hierarchical MWW zeolites for glycerol valorization: Assessing and correlating porosity and acidity. Trabalho apresentado em forma de painel no 25° North American Meeting, 2017, Denver - CO - EUA.

RODRIGUES, M. V. SIEVERS, C. MARTINS, L. Application of hierarchical MWW-type zeolites in the glycerol dehydration. Trabalho apresentado em forma de painel no Southeastern Catalysis Society Annual Symposium, 2016, Asheville- NC - EUA.

RODRIGUES, M. V. CHAVES, T. F. SANTILLI, C. V. PULCINELLI, S. H. MARTINS, L. Glycerol valorization by using micro-mesoporous MWW as catalysts. Trabalho apresentado em forma de painel no 18° International Zeolite Conference, 2016, Rio de Janeiro.

RODRIGUES, M. V. CHAVES, T. F. SANTILLI, C. V. PULCINELLI, S. H. MARTINS, L. Valorização do glicerol através de zeólitas MWW modificadas pela adição de organossilanos. Trabalho apresentado em forma de painel no XII Encontro Regional de Catálise, 2016, Uberlândia.

CHAVES, T. F. RODRIGUES, M. V. MARTINS, L. PULCINELLI, S. H. SANTILLI, C.V. Síntese da estrutura MFI usando organossilanos como co-direcionador de porosidade secundária. Trabalho apresentado em forma de painel no 18° Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Porto Seguro.

RODRIGUES, M. V. CAMPOS, G. P. MARTINS, L. Application of different conditions in MWW precursor synthesis. Trabalho apresentado em forma de painel no 24° North American Meeting, 2015, Pittsburgh - PA - EUA.

RODRIGUES, M. V. GARETTO, T. MARTINS, L. Estudo da acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares. Trabalho apresentado oralmente e painel no XI Encontro Regional de Catálise, 2014, Campinas.

RODRIGUES, M. V. MARTINS, L. Estudo comparativo entre os métodos de síntese estático e agitado do precursor lamelar MWW. In: 17° Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado.

GALLO, V. L. RODRIGUES, M. V. MARTINS, L. Síntese de aluminas porosas pelo processo sol-gel e moldes de emulsões com parafinas como fase apolar. In: 17° Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado.

RODRIGUES, M. V. PASSOS, A. R. SANTILLI, C. V. MARTINS, L. Síntese de aluminas porosas pelo método sol-gel e na presença de parafinas com diferentes temperaturas de fusão. In: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara. X Encontro Regional de Catálise, 2012.

RODRIGUES, M. V.; PASSOS, A. R.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Porosity control of aluminas by a dual soft template method using paraffin and surfactant. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

RODRIGUES, M. V.; PASSOS, A. R.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Aluminas porosas hierarquicamente estruturadas obtidas na presença de tensoativos e de parafinas. In: XXIII Congresso de Iniciação Científica UNESP, 2011, 1ª fase em Araraquara e 2ª fase em São Pedro.

Participação em Eventos

19º Congresso Brasileiro de Catálise, 2017

25º North American Meeting, 2017

Southeastern Catalysis Society Annual Symposium, 2016

18º International Zeolite Conference, 2016

XII Encontro Regional de Catálise, 2016

18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.

24º North American Meeting, 2015.

XI Encontro Regional de Catálise, 2014.

17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013.

IV International Workshop of Layered Materials, 2012.

Post Workshop School in Advanced Characterization Techniques of Layered Materials, 2012.

X Encontro Regional de Catálise, 2012.

16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011.

XXIII Congresso de Iniciação Científica UNESP, 2011.

XIV Encontro de Empresas Juniores da UNESP, 2010.

XVI EPEJ FEJESP, 2010.

Trainee-me FEJESP, 2010.

39ª Semana da Química - Tendências e Aplicações de uma Ciência Multifacetada, 2009.

Dia do Químico IQ/UNESP, 2009.

Physics and Chemistry of Climate Change and Entrepreneurship, 2009.

Dia do Químico IQ/UNESP, 2008.

Estágio no Exterior

- Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior para a Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé, Argentina, 2013 para o desenvolvimento do projeto “Glycerol dehydration catalyzed by coke resistant lamellar MCM-22 zeolites.” Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior para a Georgia Institute of Technology, Atlanta, Estados Unidos, 2016 para o desenvolvimento do projeto “Cooperation between supramolecular chemistry and emulsion in the synthesis of delaminated lamellar catalysts”. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Assistente de Pesquisa no Exterior para a Georgia Institute of Technology, Atlanta, Estados Unidos, 2017 para o desenvolvimento do projeto “Zeolites dealumination in hydrodeoxygenation reactions”. National Renewable Laboratory (NREL)

Dedico este trabalho ao meu pai José (*in memoriam*),
por todo o apoio e que aonde for estará sempre no meu coração.
A minha mãe Margareth, que é minha base, meu chão e minha luz,
mesmo quando tudo parece escuro, o seu amor é o clarão.
Ao meu irmão Mateus, que alegra meus dias, ilumina a minha vida,
que está sempre ao meu lado, com muito amor e carinho, meu caçulinha

Agradecimentos

A Deus, pela oportunidade da vida, onde cada dia é uma nova chance de recomeçar uma história e de evoluir com os nossos próprios erros.

À minha família, por ser a base da minha vida, por nunca me deixarem desistir, por sempre me incentivarem a ser a minha melhor versão, agradeço todo o momento por vocês estarem sempre ao meu lado, sou muito sortuda. Especialmente, a minha avó Guilhermina, minha tia Gabriela e ao meu tio José Luiz que me nortearam desde de criança.

Ao Prof^o Dr. Leandro Martins, pela orientação científica, por nunca se negar a ajudar em qualquer problema, pela presença constante e todos os conselhos durante esses 7 anos de convivência. Muito obrigada pela paciência, dedicação, respeito, incentivo e todo o conhecimento que me ofereceu por todo esse período, por todas as vezes que me desafiou e me fez crescer, só tenho a agradecer. Foi uma honra imensa trabalhar e conviver com você todos esses anos. Te admiro muito, você é iluminado, e torço muito por você, eu te desejo o melhor. Conte sempre comigo.

Às minhas amigas de longa data, que sempre oferecem um ombro amigo, os conselhos nos momentos difíceis, que nunca te deixam sucumbir, apoio incondicional sempre, sou grata por ter vocês na minha vida e é incrível como qualquer distância ou a demora para conseguirmos nos ver, não muda em absolutamente nada nossa amizade. Muito obrigada minhas eternas amigas, Sabrina Amorim, Andréa Alarcon, Thais Cefaloni, Bruna Bento e Camila Noda.

Aos meus amigos que o Instituto de Química me trouxe, pelas conversas, a ajuda, a motivação constante, pela força, pela companhia e por entender cada situação boa ou ruim que aconteceu nesses 10 anos de IQ. Especialmente, agradeço muito às pessoas que me acompanharam ao longo desses anos e que estão comigo até hoje, sempre presentes da maneira como for, Bruno Amaral, Larissa de Freitas e Taís Ramos.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Catálise, por toda a ajuda, motivação, companheirismo, ética, pelos inúmeros cafés que resolviam muitos problemas científicos, pelas discussões, por me ensinarem como deve ser um grupo, que trabalha junto pelo bem maior de todos, aos queridos Luiz Vieira, Letícia Rasteiro, Gabriel Catuzo, Thiago Abreu, Laura Lorena, Luiz Possato e Thiago Faheina.

Ao Prof^o Dr. Carsten Sievers, por me receber de braços abertos na GeorgiaTech e ter sido um grande incentivador durante todo esse período que trabalhamos juntos.

Principalmente pela confiança depositada em mim em todo esse período, agradeço muito. Aos membros do Sievers Group, que realmente me acolheram durante todo o tempo, me presentearam com amizade sincera e compartilharam comigo diversos momentos científicos e de diversão. Agradeço, principalmente, a Chukwuemeka Okolie, Lisa Wiest e Michael Stellato, que me acompanharam e me ajudaram muito nessa jornada.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais, ao Prof^o Dr. Celso Santilli e a Prof^a Sandra Pulcinelli por terem feito parte desses anos e por nunca se recusarem a ajudar, a Nalva e a Aline pela amizade dedicada em todos esses anos e sei que posso contar com elas sempre, tanto em termos científicos, como no pessoal.

A todos os funcionários do Instituto de Química, da biblioteca, seção de pós-graduação, técnicos, por toda dedicação, ajuda e apoio durante esse período. Especialmente, para a Zilda Donnangelo que foi essencial em todos esses anos, sempre disposta a nos ajudar, pela amizade oferecida a mim e por todas as palavras de carinho que me deu, muito obrigada por tudo.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelas medidas de DRX, por toda a estrutura oferecida aos usuários, sempre um grande aprendizado. Ao Laboratório de Apoio e Uso Geral do DEMa/UFSCAR pelas medidas de microscopia.

À FAPESP e a CAPES pelo apoio financeiro de processo n^o 2014/12942-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

À FAPESP pela concessão de apoio financeiro através da Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior de processo n^o 2016/01590-4, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

A todos que de alguma forma contribuíram na construção desse trabalho, muito obrigada. Gratidão.

“Os ideais que iluminaram meu caminho, e que, de tempos em tempos
me dão nova coragem para enfrentar a vida com alegria
são a bondade, a beleza e a verdade...”

Albert Einstein

RESUMO

O emprego de zeólitas com distribuição hierárquica de poros em reações que envolvam moléculas volumosas tem ganhado destaque, principalmente pela acessibilidade aprimorada desses materiais aos reagentes e produtos, que supera uma das maiores desvantagens das zeólitas no cenário atual que são as restrições impostas pelos microporos. Nessa tendência, este trabalho propôs a síntese de zeólitas hierárquicas de estrutura MWW pela combinação de direcionadores de estrutura, primeiramente com o uso de organossilanos como direcionador de mesoporos por método direto e, também com o uso do processo de esfoliação pós-síntese, com a síntese da zeólita ITQ-2 esfoliada. Organossilanos de cadeias com até 18 átomos de carbono foram aplicados na síntese das zeólitas MWW hierárquicas. Os organossilanos de cadeia carbônica até 12 átomos de carbono apresentaram maiores modificações estruturais do que organossilanos de cadeia maiores que 12 átomos de carbono, esses organossilanos apresentarem baixa incorporação na rede zeolítica, assim, não gerando a porosidade esperada. Os materiais sintetizados com organossilanos de até 12 átomos de carbono foram aplicados como catalisadores na reação de condensação do glicerol com a acetona em fase líquida. As zeólitas apresentaram melhores desempenhos frente a conversão do glicerol e a seletividade ao principal produto, o solketal, devido a acessibilidade aprimorada obtida com a inserção de mesoporos e do caráter mais hidrofóbico desses materiais, causada pela diminuição do alumínio na rede zeolítica. As zeólitas sintetizadas com o método direto na síntese e com o processo pós-síntese foram aplicadas na desidratação do glicerol em fase gás para o estudo da influência da acessibilidade aos sítios ativos na reação. Estudos *in-situ* foram realizados com acompanhamento por espectroscopia na região do infravermelho para a determinação de intermediários e com o objetivo de encontrar as condições reacionais para melhorar o desempenho dos catalisadores. A zeólita esfoliada teve um rendimento alto a acroleína comparada aos outros materiais, entretanto como seus sítios ácidos de Brønsted mais fracos, a seletividade à acroleína ainda não foi baixa. Neste trabalho também se abordou o uso de sementes nas sínteses de zeólitas MWW, buscando a aplicação futura deste método como facilitador na síntese direta dos catalisadores na forma esfoliada.

Palavras-chave: Zeólitas MWW; Condensação do glicerol; Desidratação do glicerol, Estudos no infravermelho *in situ*, Zeólitas hierárquicas, Esfoliação.

ABSTRACT

The application of zeolites with a hierarchical pore distribution in reactions with bulky molecules has been highlighted, mostly caused by the improved accessibility to the inner active sites, overcoming the main drawback in zeolites in the current scenario, the constraints imposed by the micropores. Following this view, this work proposed the synthesis of hierarchical MWW zeolites by the combination of templates, firstly with the use of organosilanes as a mesopore directing agent by a bottom-up method and a top-down method, the delamination process to the exfoliated ITQ-2. Organosilanes with chains sizes up to 18 carbons were applied in synthesis of hierarchical MWW zeolites. Increasing the organosilane chain sizes, the framework changes become more severe, however chain sizes larger than 12 carbons, the organosilane incorporation in the zeolite framework was very low, than these materials did not show the desired mesoporosity. The synthesized zeolites with organosilanes up to 12 carbons were applied in the glycerol condensation to solketal. The hierarchical zeolites showed better performances toward the glycerol conversion and solketal selectivity, due to the improved accessibility obtained with the mesopores and the hydrophobic character of these materials, caused by the decreased aluminum content in the zeolitic structure. The synthesized zeolites in the bottom-up and the delaminated MWW derivative ITQ-2 synthesized by top-down method were applied in the glycerol dehydration to investigate the accessibility to the active sites in the reaction. In-situ studies were realized with the infrared spectroscopy to determine the reaction intermediates, aiming the improvement of the catalysts performance, seeking for the best design to these. The delaminated zeolite showed high acrolein yield and glycerol conversion compared to the other materials, though as its Brønsted acid sites were weaker than the MCM-22 ones, the microporous zeolite showed an improved yield even better than the ITQ-2 and then it is necessary to glycerol dehydration a catalyst with improved accessibility and strong Brønsted acid sites. This work approached the seeding method to synthesize MWW zeolites either, seeking for a future application of this method as a facilitator in a direct synthesis to delaminated catalysts.

Keywords: MWW zeolites; Glycerol condensation; Glycerol dehydration; *In situ* infrared studies; Hierarchical zeolites; Delamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das unidades primárias, secundárias e complexas das zeólitas de estrutura FAU, MTW, MFI e TON.	26
Figura 2 - Elucidação da formação dos sítios ácidos de Brønsted nas estruturas zeolíticas.	28
Figura 3 - Energia termodinâmica de aproximadamente 300.000 estruturas zeolíticas silícicas plotadas em função da densidade de estrutura. A linha vermelha subdivide a plotagem entre as zeólitas sintéticas já feitas (parte debaixo à esq.) e as estruturas teóricas (parte de cima à dir.) (a) e formação da estrutura LTA a partir da auto-montagem das moléculas do direcionador orgânico (b).	30
Figura 4 - Representação da dinâmica entre as etapas de cristalização das zeólitas, as etapas de nucleação (preto), crescimento (azul) e período de indução (verde) estão apresentadas (a) e um dos mecanismos de nucleação das zeólitas envolve a agregação de partículas primárias (passo 1) seguida pelo seu arranjo estrutural (passo 2) no produto cristalino (b). Durante esse processo, o núcleo mantém um tamanho e uma forma que é similar ao agregado amorfo. Os cristais podem conter espaços vazios ou defeitos. As partículas primárias são compostas por polímeros de (alumino)silicatos envoltos em solvente. O segundo mecanismo de nucleação das zeólitas envolve a formação de agregados amorfos volumosos (sol-gel) (passo 3). Essas partículas servem como sítios para a nucleação heterogênea, assim como na superfície externa ou no interior. Os géis estão envoltos em solvente e as espécies de (alumino)silicatos dentro do gel servem como nutrientes para o crescimento da zeólita. Durante a cristalização, o gel amorfo é consumido (passo 4), frequentemente levando a tamanhos de cristal que são comparáveis àquelas partículas originais presentes no gel (c).	32
Figura 5 - Unidades de construção secundárias d3r e d4r e as zeólitas sintetizadas com poros extra-largos.	36
Figura 6 - Estratégias gerais para o design avançado da porosidade das zeólitas por métodos <i>top-down</i>	38
Figura 7 - Estratégias gerais para o design avançado da porosidade das zeólitas por métodos <i>bottom-up</i>	39
Figura 8 - Representação esquemática da síntese da zeólita MIT-1.	45
Figura 9 - Estrutura MWW com destaque aos anéis de 10-membros (azul) e as supercavidades (amarelo).	48
Figura 10 - Família MWW ilustrada a partir das lâminas e seus processos de síntese.	49

Figura 11 - Reação de transesterificação para a produção do biodiesel (a), comparação dos lucros na conversão do petróleo em combustíveis tradicionais e dos óleos vegetais em biodiesel (b), disponibilidade do glicerol de 2008 a 2017 e sua previsão até 2020 (c) e preço e procura de mercado dos derivados do glicerol (d).	52
Figura 12 - Processos que usam o glicerol como molécula plataforma e seus respectivos catalisadores.....	53
Figura 13 - Esquema da reação de cetalização do glicerol com a acetona.	54
Figura 14 - Valores avaliados para todo o ciclo catalítico para o potencial global de aquecimento (a), demanda de energia cumulativa (b) e custo operacional (c).....	57
Figura 15 - Esquema do mecanismo de reação da desidratação do glicerol via sítios ácidos de Lewis e Brønsted.	59
Figura 16 - Difratoogramas de raios-X (a.1) e processo de condensação das lâminas (a.2) durante a calcinação da zeólita MWW.	69
Figura 17 - Difratoogramas de raios-X (b.1) e processo de condensação das lâminas (b.2) durante a calcinação da zeólita MWW-8.....	70
Figura 18 - Difratoogramas de raios-X (c.1) e processo de condensação das lâminas (c.2) durante a calcinação da zeólita MWW-12.....	71
Figura 19 - Difratoogramas de raios-X (d.1) e processo de condensação das lâminas (d.2) durante a calcinação da zeólitas MWW-16.	72
Figura 20 - Difratoogramas de raios-X (e.1) e processo de condensação das lâminas (e.2) durante a calcinação da zeólitas MWW-18.....	73
Figura 21 - Intensidade relativa baseada nas medidas de difração de raios-X das amostras calcinadas de acordo com o tamanho da cadeia orgânica do organossilano.	74
Figura 22 - Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³ C das amostras (a) e agentes direcionadores de estrutura (b).	75
Figura 23 - Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁹ Si (a) e espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁷ Al (b).	77
Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas referência e com organossilanos.	78
Figura 25 - Quantidade de sítios ácidos determinada pela dessorção de amônia à temperatura programada.	80
Figura 26 - Quantidade de sítios ácidos determinada pela adsorção de piridina e os espectros no infravermelho para as amostras MWW (a), MWW-8 (b), MWW-12 (c),	

MWW-16 (d) e MWW-18 (e). *BAS: Sítios ácidos de Brønsted e LAS: Sítios ácidos de Lewis.	81
Figura 27 - Concentração de sítios ácidos determinada pela adsorção de piridina em função da temperatura. MWW (○), MWW-8 (○), MWW-12 (○), MWW-16 (○) e MWW-18 (○).	82
Figura 28 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) e distribuição de poros BJH (b) das amostras. Os símbolos preenchidos e vazios correspondem aos pontos pertencentes a adsorção e dessorção, respectivamente.	83
Figura 29 - Conversão do glicerol (a) e seletividade aos produtos para amostras referência e hierárquicas em função do tempo na reação de condensação do glicerol (b).	84
Figura 30 - Mecanismo proposto para a reação de condensação do glicerol com zeólitas como catalisador.	85
Figura 31 - (a) TOF ₀ para os catalisadores na reação de condensação do glicerol e para os catalisadores contendo a quantidade estequiométrica esperada de água, (b) TOF ₀ como uma função do ângulo de contato (ciano) e do fator de hierarquia (preto) e (c) os ângulos de contato medidos formados entre a água e a superfície das pastilhas de zeólitas.	87
Figura 32 - Esquema do meio reacional na reação de condensação do glicerol quando catalisada pela zeólita MCM-22 (estrutura MWW essencialmente microporosa) e as zeólitas hierárquicas sintetizadas com organossilanos OS-MWW.	88
Figura 33 - Difratomogramas de raios-X a baixo ângulo 2θ 1°-5° (a) e difratogramas de raios-X com 2θ 6°-40° (b).	95
Figura 34 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio (a) e distribuição BJH (b) para as zeólitas MWW derivadas.	96
Figura 35 - Espectros na região do infravermelho para as zeólitas MCM-22 (1), MWW-8 (2), MWW-12 (3) e ITQ-2 (4) (a) e tipos de silanóis e as vibrações atribuídas a eles (b).	97
Figura 36 - Estrutura das moléculas utilizadas como sonda para a determinação da acessibilidade dos sítios ácidos das zeólitas estudadas.	99
Figura 37 - Perfis de concentração de sítios ácidos obtida por dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH ₃).	100
Figura 38 - Concentração dos sítios ácidos determinada pela adsorção de piridina seguida por espectroscopia na região do infravermelho das amostras MCM-22 (a), MWW-8 (b), MWW-12 (c) e ITQ-2 (d).	101

Figura 39 - Dessorção de piridina a temperatura programada seguida por espectroscopia na região do infravermelho, concentração de sítios ácidos de Brønsted (a) e a concentração de sítios ácidos de Lewis (b) conforme o aumento da temperatura.	102
Figura 40 - Concentração dos sítios ácidos de Brønsted acessíveis a piridina e a 2,6-dTBPI e o fator de acessibilidade (a) e os espectros na região do infravermelho para as amostras após a dessorção da 2,6-dTBPI a 150°C.	103
Figura 41 - Espectros no infravermelho após a impregnação <i>ex situ</i> do glicerol nas zeólitas MCM-22 (a), MWW-8 (b), MWW-12 (c) e ITQ-2 (d).	106
Figura 42 - Adsorção de acroleína <i>in-situ</i> seguida por espectroscopia na região do infravermelho para as amostras MCM-22, MWW-8, MWW-12 e ITQ-2.	108
Figura 43 - Reação de desidratação do glicerol <i>in-situ</i> para a zeólita MCM-22 seguida por espectroscopia na região do infravermelho.	111
Figura 44 - Reação de desidratação do glicerol <i>in-situ</i> para a zeólita MWW-8 seguida por espectroscopia na região do infravermelho.	111
Figura 45 - Reação de desidratação do glicerol <i>in-situ</i> para a zeólita MWW-12 seguida por espectroscopia na região do infravermelho.	112
Figura 46 - Reação de desidratação do glicerol <i>in-situ</i> para a zeólita ITQ-2 seguida por espectroscopia na região do infravermelho.	112
Figura 47 - Conversão do glicerol ao longo do tempo (a) e a seletividade a acroleína (b) para as zeólitas microporosa e micro-mesoporosas.	114
Figura 48 - Difrátogramas de raios-X (a) e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (b) das sementes.	126
Figura 49 - Difrátogramas de raios-X dos produtos tal como sintetizados (a) e análise de refinamento de Rietveld para as zeólitas calcinadas.	127
Figura 50 - Curvas de cristalinidade (a) e a cristalinidade máxima e o tempo de cristalização correspondente (b) para as sínteses convencional e assistida por sementes.	128
Figura 51 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de A a D.	129
Figura 52 - RMN de ²⁹ Si (a) e RMN de ²⁷ Al (b).	130
Figura 53 - RMN de ¹³ C (a) e análises termogravimétricas (b) das amostras.	131
Figura 54 - Medidas de espectroscopia na região do infravermelho ao longo do tempo de tratamento hidrotérmico (a) e as curvas de cristalização (b) para amostras MCM-22	

sintetizadas com diferentes quantidades de direcionador e 1% em massa de sementes.

..... 133

Figura 55 - Difractogramas de raios-X para amostra E tal como sintetizada (50% de direcionador) e amostra F (0% de direcionador) e amostra E calcinada (com a análise de refinamento de Rietveld) (a), análise termogravimétrica (b), Espectros de RMN de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C da amostra E (c) e imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra E (em vermelho), em azul a zeólita MCM-22 formada e em cinza a zeólita ZSM-5). 134

Figura 56 - Esquema de reação da condensação do glicerol com a acetona (a) e atividade catalítica das zeólitas: conversão do glicerol e a seletividade aos produtos, de acordo com o tamanho de cristal de cada amostra (b). 136

Figura 57 - Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada (a) e Relação entre a conversão do glicerol e a razão entre os sítios fracos e fortes (baixa temperatura/alta temperatura) determinada pela dessorção de amônia à temperatura programada (b). . 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das amostras sintetizadas e caracterização morfológica.	78
Tabela 2 - Propriedades texturais e de superfícies nas amostras MWW sintetizadas com organossilanos e a amostra de referência.	83
Tabela 3 - Características texturais das amostras da família MWW.	97
Tabela 4 - Características ácidas das zeólitas da família MWW.	104
Tabela 5 - Frequências experimentais obtidas na adsorção da acroleína. &	109
Tabela 6 - Condições de sínteses utilizadas neste trabalho.	123
Tabela 7 - Características físico-químicas das amostras.	130
Tabela 8 - Características texturais e ácidas das amostras e os seus desempenhos catalíticos na reação de condensação do glicerol com a acetona.	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

IZA - *International Zeolite Association*

i.e. - Expressão em latim *id est* que significa “ou seja”

PBU - Unidades de Construção Primária (*Primary Building Units*)

SBU - Unidades de Construção Secundária (*Secondary Building Units*)

CBU - Unidades de Construção Composta (*Composite Building Units*)

1D - Unidimensional

2D - Bidimensional

3D - Tridimensional

ITQ-43 - Instituto de Tecnologia Química 43

ITQ-37 - Instituto de Tecnologia Química 37

ZSM-5 - *Zeolite Socony Mobil-5*

MWW - *Mobil twenty two*

MCM-22 - *Mobil Crystalline Material 22*

MAPOs - Aluminofosfatos contendo um heteroátomo (*Heteroatom-containing aluminophosphates, M= metal-heteroatom*)

ALPOs - Aluminofosfatos (*Aluminophosphates*)

OSDA - Direcionador de estrutura (*Organic Directing Agent*)

e.g. - Expressão em latim *exemplī grātiā* que significa “por exemplo”

ADOR - *Assembly-Disassembly-Organosation-Reassembly*

MCM-41 - *Mobil Composition of Matter 41*

MCM-48 - *Mobil Composition of Matter 48*

TPASi - Brometo de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-tri-n-propilamônio

TBASi - Brometo de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-tri-n-butilamônio

TPOAC - Cloreto de [3-(trimetoxisilil) propil]octadecildimetilamônio

ITQ-2 - Instituto de Tecnologia Química 2

CIT-10 - *California Institute of Technology 10*

MIT-1 - *Massachussets Institute of Technology 1*

MCM-56 - *Mobil Crystalline Material 56*

MCM-36 - *Mobil Crystalline Material 36*

ZSM-52/55 - *Zeolite Socony Mobil 52/55*

MCM-49 - *Mobil Crystalline Material 49*

EMM-10P - *Exxon Mobil Material n° 10*

IEZ - Precursores de zeólitas estabilizados

MTBE - Éter Metil-Tert-butílico
SBA-15 - *Santa Barbara Amorphous-15*
SAPO-34 - Silicoaluminofosfato 34
HMI - Hexameilenoimina
RMN - Ressonância magnética nuclear
CP - *Cross-Polarization* (Polarização Cruzada)
MAS - *Magic-angle spinning*
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
BJH - Barret-Joyner-Halenda
HF - Fator de Hierarquia
TCD - Detector de condutividade térmica
MCT/A - *Mercury Cadmium Telluride*
CCD - *Charge coupled devices* (dispositivo de carga acoplada)
GC - *Gas chromatograph* (Cromatógrafo a gás)
FID - Detector de ionização de chama
TOF - *Turnover frequency* (Frequência de reação)
DRX - Difractogramas de raios-X
TPD - Dessorção a temperatura programada
Pi - Piridina
FTIR - *Fourier-transform infrared*
BAS - *Brønsted acid sites* (sítios ácidos de Brønsted)
LAS - *Lewis acid sites* (sítios ácidos de Lewis)
CTMABr - Brometo de hexadeciltrimetil amônio
TPAOH - Hidróxido de tetrapropil amônio
2,6-dTBPi - 2,6-di-tert-butil-piridina
FA - Fator de acessibilidade
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
BET - Brunauer-Emmett-Teller
ATR - Reflectância Atenuada Total
DLaTGs - *Deuterated Lanthanum α Alanine doped TriGlycine Sulphate*

SUMÁRIO

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica	25
1.1 Zeólitas: da microporosidade à hierarquia.....	25
1.1.1 O que são zeólitas?	25
1.1.2 Síntese de zeólitas.....	29
1.1.3 Os inconvenientes no uso das zeólitas clássicas.....	33
1.1.4 Zeólitas hierárquicas.....	35
1.2 As zeólitas lamelares e a estrutura MWW.....	45
1.3 Usos do glicerol como molécula plataforma	50
1.3.1 Cetalização do glicerol em aditivos de combustíveis.....	54
1.3.2 Produção de ácido acrílico via acroleína como intermediário.....	56
Capítulo 2: Síntese direta de zeólitas MWW hierárquicas na presença de organossilanos	61
2.1 Motivação	61
2.2 Procedimento Experimental	63
2.2.1 Síntese das zeólitas MWW hierárquicas	63
2.2.2 Caracterização dos catalisadores	64
2.2.3 Reação de condensação do glicerol.....	66
2.3 Resultados e discussão	67
2.3.1 A influência dos organossilanos na síntese das zeólitas MWW.....	67
2.3.2 Propriedades texturais e acidez das zeólitas	78
2.3.3 Reação de condensação do glicerol com a acetona e a desativação do catalisador pela água.....	84
2.4 Conclusões parciais	87
Capítulo 3: Influência da acidez acessível na reação de desidratação do glicerol em zeólitas hierárquicas	89
3.1 Motivação	89
3.2 Procedimento Experimental	90

3.2.1 Síntese da zeólita de referência MCM-22	90
3.2.2 Síntese das zeólitas com organossilanos	90
3.2.3 Síntese da zeólita esfoliada.....	91
3.2.4 Caracterizações dos catalisadores.....	91
3.2.5 Estudo de adsorção do glicerol ex situ seguido por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em alto vácuo.....	92
3.2.6 Estudo de adsorção da acroleína in situ seguida por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em alto vácuo.....	93
3.2.7 Reação de desidratação do glicerol in situ seguida por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	93
3.2.8 Reação de desidratação do glicerol em um reator de leito fixo.....	94
3.3 Resultados.....	94
3.3.1 Caracterizações dos catalisadores.....	94
3.3.2 Acessibilidade aos sítios ácidos.....	98
3.3.3 Estudo da adsorção de reagentes e produtos nos catalisadores	104
3.3.4 Desidratação do glicerol in situ seguida por espectroscopia na região do infravermelho.....	109
3.3.5 Desidratação do glicerol em leito fixo.....	114
3.4 Discussão dos resultados	115
3.5. Conclusões parciais	117
Capítulo 4: Uso de emulsões na síntese de zeólitas hierárquicas	118
4.1 Motivação	118
4.2 Resultados e Conclusões Preliminares	120
Capítulo 5: Efeito de diferentes fontes de sementes na cristalização hidrotérmica de zeólitas MCM-22.....	121
5.1 Motivação	121
5.2 Procedimento Experimental	123
5.2.1 Síntese da zeólita MCM-22	123

5.2.2 Caracterização Físico-Química.....	124
5.2.3 Testes Catalíticos.....	125
5.3 Resultados.....	126
5.3.1 Caracterização das sementes	126
5.3.2 Sínteses das zeólitas MCM-22 mediadas por sementes	127
5.3.3 Caracterização das zeólitas.....	129
5.3.4 Sínteses da zeólita MCM-22 com a redução do direcionador de estrutura .	132
5.3.5 Testes Catalíticos.....	135
5.4 Conclusões Parciais	137
Capítulo 6: Conclusões Finais	139
Capítulo 7: Perspectivas Futuras	141
Referências Bibliográficas	142
Apêndice	165
Apêndice A.....	165
Apêndice B	166
Apêndice C	167
Apêndice D.....	167

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

1.1 Zeólitas: da microporosidade à hierarquia

1.1.1 O que são zeólitas?

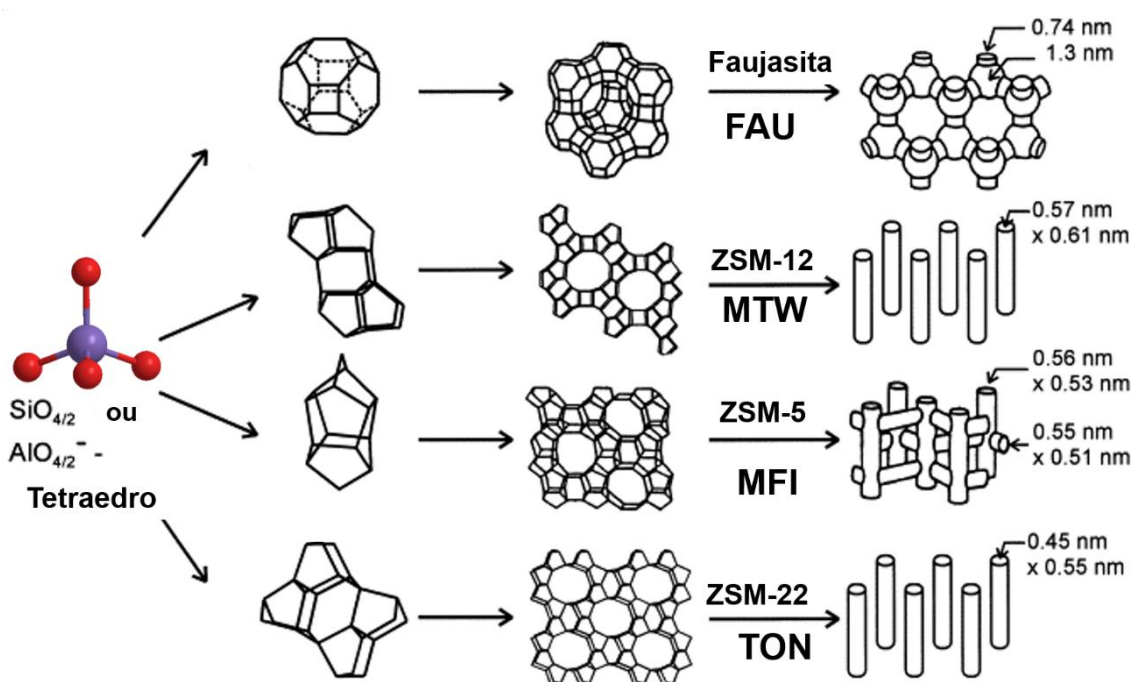
As zeólitas são aluminossilicatos microporosos compostos de redes de tetraedros ligados covalentemente (ou seja, ligações T-O-T onde o sítio tetraédrico é T=Si ou Al), como mostrado na Figura 1. Os tipos de estruturas das zeólitas são nomeados com um código de 3 letras que é atribuído para cada topologia única pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA - *International Zeolite Association*).¹

Os materiais microporosos, também conhecidos como peneiras moleculares, estão entre os membros mais proeminentes dentre os materiais porosos devido a suas propriedades excepcionais na capacidade de discriminação de moléculas por seus tamanhos. As zeólitas fazem parte deste grupo, apresentando densidades baixas e uma estrutura microporosa com uma distribuição de poros extremamente restrita e uniforme.^{2;3}

Esta classe especial de aluminossilicatos cristalinos, que ocorrem naturalmente, foi descoberta em 1756 por A. F. Cronstedt, um mineralogista suíço, que a descreveu como zeólitas após a observação de que quando este material era aquecido formavam-se pequenas bolhas na superfície.³ O maior avanço no campo das zeólitas ocorreu 200 anos depois da sua descoberta, em 1940, quando a primeira zeólita sintética (ZK-5 - Estrutura KFI) foi preparada com sucesso em condições hidrotérmicas, ou seja, alta pressão e temperatura por Barrer.⁴ Logo após essa descoberta, duas das zeólitas mais importantes industrialmente, as zeólitas A e X, foram sintetizadas por Milton.^{5; 6} Estes trabalhos pioneiros desencadearam a ciência da síntese de zeólitas, a qual cresceu massivamente desde então. Nos últimos 70 anos, mais de 200 zeólitas sintéticas e os seus relativos isomorfos, geralmente referenciados como zeotipos (*i.e.*, peneiras moleculares de estrutura similar às zeólitas, mas constituídas com elementos diferentes de Si e Al como unidades de construção da estrutura, os aluminofosfatos são um exemplo) têm sido identificados e sintetizados. Atualmente, processos industriais importantes contam com o uso em larga escala das zeólitas.^{7; 8; 9} Hoje em dia, o termo “materiais zeolíticos” é também utilizado para denotar tanto as zeólitas clássicas, zeotipos e as novas estruturas e composições.¹⁰

Do ponto de vista estrutural, as zeólitas são basicamente construídas a partir de tetraedros TO₄, *i.e.* unidades de construção primária (PBU - *Primary Building Units*) dos

quais o átomo T, incluindo Si, Al ou alguns outros elementos como P, V, Ti, Ga, Ge, B, é covalentemente ligado a outros 4 átomos de oxigênio, *e.g.* tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{5-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Estas unidades de construção são interconectadas via ligações covalentes para formar as unidades de construção secundárias (SBUs - *Secondary Building Units*) e as unidades complexas de construção (CBUs - *Composite Building Units*),^{11;12} como esquematizado na Figura 1. Os anéis zeolíticos podem ser considerados como as unidades de construção mais simples (SBU ou CBU), construídos a partir de unidades $n\text{TO}_4$, em que n é geralmente igual a 4, 5, 6, 8, 10 ou 12,¹³ criando janelas de transporte com dimensões moleculares de no máximo 0,7 nm em zeólitas clássicas.



Fonte: Adaptado de Weitkamp, J.¹⁴

Figura 1 - Esquema das unidades primárias, secundárias e complexas das zeólitas de estrutura FAU, MTW, MFI e TON.

A estrutura ordenada de poros das zeólitas pode também ser categorizada de acordo com a dimensão da rede de microporos, o tamanho da abertura dos microporos e/ou com a composição química.¹⁵ De fato, dependendo da interconectividade dos poros e das dimensões, as zeólitas podem ser divididas em 3 subgrupos: 1D, 2D e 3D. A abertura do microporo (tamanho e topologia) é diretamente relacionada com o número de unidades TO_4 nos anéis que formam a janela. As zeólitas podem ser classificadas em zeólitas de poros pequenos, constituídas de anéis de 8-membros na janela de abertura do poro, zeólitas de poros médios, com anéis de 10 membros na janela de abertura do poro e poros grandes em aluminossilicatos, com anéis de 12 membros na janela do poro. Para fosfatos-

e germanossilicatos existe uma categoria com poros extra-largos com mais de 12 unidades, como exemplo temos a ITQ-43 com 28¹⁶ e ITQ-37 com 30.¹⁷ O número de unidades TO₄ presente nos anéis leva a materiais com diversos tamanhos de poro, tipicamente para aluminossilicatos entre 0,3 e 0,7 nm e para germanossilicatos até 2 nm.¹⁶ Por fim, os materiais zeolíticos são também subcategorizados em função da modalidade dos seus tamanhos de poros, *i.e.* sistema de microporos unimodal, como a zeólita Y e ZSM-5, e um sistema de microporos multimodal, como a zeólita MCM-22.¹⁸

A composição química de uma estrutura pode ser alterada mudando a proporção entre os elementos majoritários (Si, Al ou P) com uma variação limitada ou pela substituição destes elementos principais com outros (M^{III} e M^{IV}) como B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, e Zr, etc,^{10;19} via substituições isomórficas. Estas variações composicionais foram também utilizadas como meio de classificação dos materiais zeolíticos em diferentes grupos: zeólitas com baixo teor de sílica (*low silica zeolites*) com razões Si/Al de 1,0 a 1,5, zeólitas com teor de sílica intermediário (*intermediate silica zeolites*) com razões Si/Al de 2,0-5,0 e zeólitas com alto teor de sílica (*high silica zeolites*) com razões Si/Al maiores que 10, que incluem os materiais zeolíticos com apenas sílica (*all-silica zeolites*) com razões Si/Al maior que 100.^{7;20}

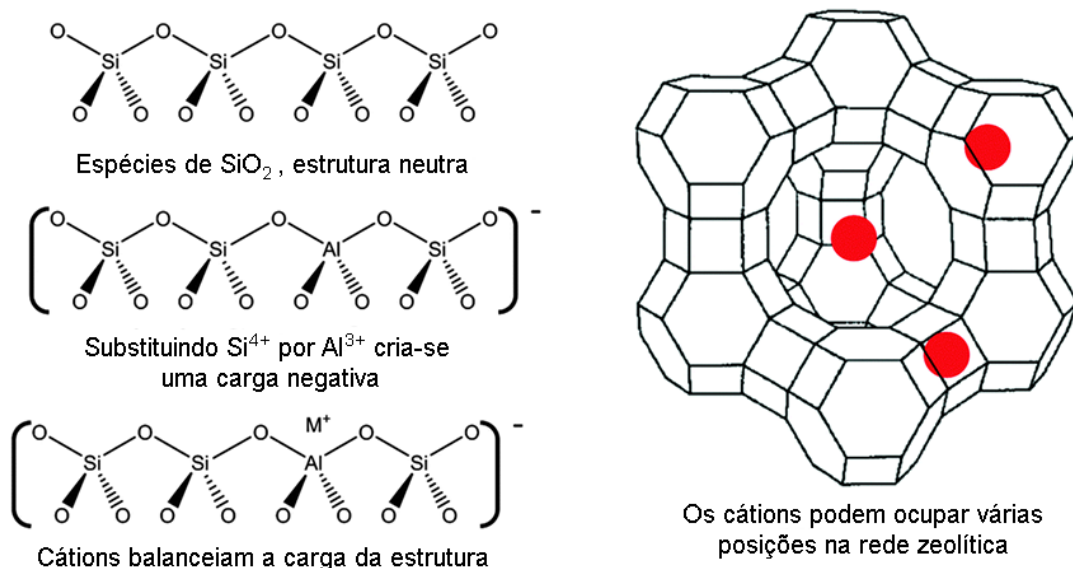
Conforme as diversas aplicações das zeólitas em diferentes campos, pode-se listar suas principais características, que podem ser ajustadas seletivamente tornando as zeólitas uma classe especial de materiais quando comparadas a outros óxidos inorgânicos. Uma das propriedades chave desses materiais é a alta área de superfície e de volume de poro, o qual pode ser utilizado como hospedeiro de vários tipos de espécies químicas. As propriedades dos poros de dimensões nanométricas das zeólitas clássicas são atraentes em diversas aplicações industriais.^{13;21}

Como dito anteriormente, esses materiais funcionam como peneiras moleculares, o que atribui a eles a característica de seletividade de forma, devido a presença de microporos de tamanhos e distribuição uniformes, os quais são comparáveis com moléculas de pequenas dimensões, assim naturalmente um adsorvente ou catalisador com seletividade de forma. A seletividade de forma molecular tem uma influência significativa nas reações catalíticas através de vários mecanismos, de acordo com a seletividade aos reagentes, produtos e estados de transição.^{22;23} Em zeólitas com microporos multidimensionais, os tamanhos diferentes de poros podem também providenciar uma rede altamente seletiva via uma “difusão controlada” dos reagentes e produtos através dos

diferentes sistemas de canais dependendo dos seus tamanhos. Essa abordagem é conhecida como “controle de tráfico molecular”.²⁴ Essa propriedade pode levar a seletividades de forma avançadas pela combinação dos aspectos de controle de tráfico molecular com a distribuição dos sítios ativos que dependem da direção dentro dos poros, cavidades e dos bolsões laterais em uma zeólita multiporos.²⁴

A capacidade de troca iônica, assim como a composição química, é uma propriedade notável das zeólitas, já que os cátions de compensação móveis, como H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , e Ca^{2+} ou cátions de metais de transição, podem ser facilmente trocados de uma maneira reversível.²⁵ Por exemplo, uma zeólita rica em alumínio providencia uma capacidade de troca enorme, a qual a torna um trocador iônico ideal e/ou um separador polar de impurezas. Por outro lado, zeólitas ricas em Si, quando neutralizada por prótons, são catalisadores ácidos excelentes com alta estabilidade térmica, que é requerida para reações em alta temperatura e em processos de regeneração, e alta afinidade na adsorção de moléculas menos polares.²¹

Trocando o cátion de metal por um próton (H^+) pode-se criar sítios ácidos de Brønsted fortes na zeólita, especialmente em aluminossilicatos ricos em Si.^{13;21} Um baixo teor de alumínio na estrutura leva a zeólitas com alta força ácida.²¹ Entretanto, os sítios ácidos são geralmente distribuídos uniformemente ao longo da superfície da zeólita. A Figura 2 exemplifica a geração de sítios ácidos de Brønsted nas zeólitas.



Fonte: Adaptado de Raja, R.²⁶

Figura 2 - Elucidação da formação dos sítios ácidos de Brønsted nas estruturas zeolíticas.

Também é possível realizar a substituição isomórfica de metais nos materiais zeolíticos, onde um dos elementos majoritários da estrutura, Si, Al ou P, é substituído por

um heteroátomo como Be, B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Ge, e Zr.¹⁰ A presença desses heteroátomos na estrutura pode mudar drasticamente as propriedades das zeólitas.²⁷ Entretanto, essas substituições podem ajudar na descoberta de novas estruturas zeolíticas, como os germanatos e os aluminofosfatos que contêm um metal heteroátomo (*MAPOs* – *heteroatom-containing aluminophosphates*, *M*= *metal heteroatom*) com ou sem zeólitas ou ALPOs análogos.²⁸

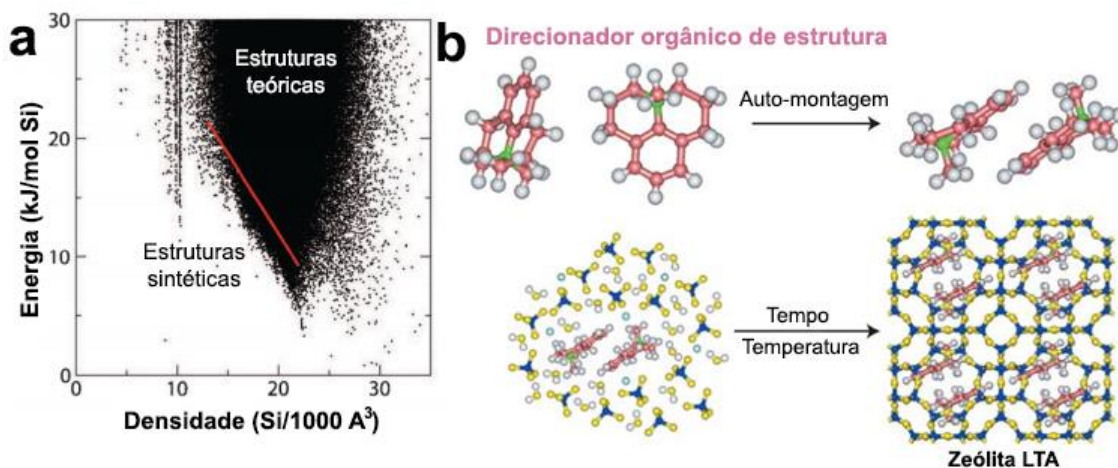
Outras propriedades interessantes das zeólitas são as altas estabilidades químicas, mecânicas, térmicas e hidrotérmicas, já que quando comparadas a aluminossilicatos não cristalinos, os materiais zeolíticos apresentaram em geral uma operação mais adequada sob condições severas encontradas nos processos catalíticos industriais.^{29; 30; 31; 32} Uma das vantagens da estabilidade térmica apresentada pelas zeólitas é a facilidade de regeneração do material com o mínimo ou nenhum dano à estrutura original via tratamento térmico (calcinação), troca iônica ou processos de alterações entre temperatura/pressão.¹⁵

Além das zeólitas serem utilizadas como catalisador ácido, estas também podem hospedar nanopartículas ou aglomerados (*clusters*) de metais ou óxidos metálicos, funcionando como um catalisador bifuncional.^{33;34} Com todas essas propriedades expressivas, as zeólitas têm sido usadas em muitas aplicações industriais, *e.g.* adsorção, purificação, separação, catálise, e troca iônica,^{21; 32; 35; 36; 37} e esforços contínuos estão sendo realizados para aprimorar as zeólitas que já existem, assim como a busca de novas estruturas.¹⁵

1.1.2 Síntese de zeólitas

As zeólitas fornecem uma plataforma diversa de engenharia de cristais, onde as propriedades físico-químicas, como volume e tamanho de poro, geometria e funcionalidade molecular, podem ser ajustadas para as aplicações desejadas.^{38; 39; 40} Teoricamente, existem muitas estruturas zeolíticas que são termodinamicamente estáveis (Figura 3a),^{41; 42} que em princípio podem ser sintetizadas desde que as condições de síntese adequadas sejam identificadas. Por exemplo, apenas 230 estruturas zeolíticas foram sintetizadas dentre as muitas estruturas que são esperadas. A maioria das sínteses de zeólitas necessitam da assistência de um direcionador de estrutura (OSDA - *organic structure-directing agent*). Como ilustrado na Figura 3b,⁴³ os direcionadores orgânicos são moléculas com tamanho e forma proporcionais aos canais e cavidades da estrutura cristalina e assim, facilitando a cristalização da zeólita. Na ausência do direcionador de

estrutura, apenas 50 zeólitas naturais e 30 sintéticas existem ou foram sintetizadas em laboratórios com sucesso.⁴⁴ A capacidade de acessar mais estruturas zeolíticas teóricas depende da habilidade de direcionamento estrutural dos OSDAs *a priori* com a especificidade para controlar a etapa cinética da nucleação.⁴⁵



Fonte: (a) Adaptado de Pophale, R.⁴⁶ e (b) Adaptado de Corma, A.⁴³

Figura 3 - Energia termodinâmica de aproximadamente 300.000 estruturas zeolíticas silícicas plotadas em função da densidade de estrutura. A linha vermelha subdivide a plotagem entre as zeólitas sintéticas já feitas (parte de baixo à esq.) e as estruturas teóricas (parte de cima à dir.) (a) e formação da estrutura LTA a partir da auto-montagem das moléculas do direcionador orgânico (b).

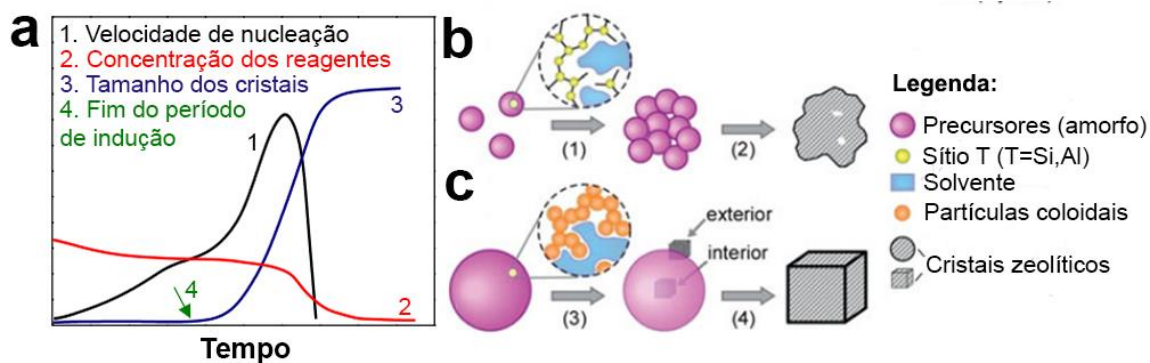
A importância e o objetivo da síntese de zeólitas visam a aplicação alvo, sendo possível prever a cristalização de estruturas com características destinadas a aplicações particulares ou a produção de zeólitas com composições e propriedades diferentes, assim como novos tipos de sítios catalíticos, ou propriedades aprimoradas, aumento na hidrofobicidade, modificação das propriedades texturais como tamanho de cristal ou arranjo hierárquico de poros; essas mudanças podem implicar em um desempenho diferente em cada aplicação.⁴⁷

Os protocolos de sínteses de zeólitas foram essencialmente descobertos e otimizados através de tentativas e erros. Entretanto, o entendimento dos mecanismos de síntese e dos elementos chave esclarece as etapas para a síntese de novas estruturas e a otimização dos métodos existentes. Atualmente, esforços substanciais estão sendo feitos no intuito de ganhar uma maior compreensão dos mecanismos de cristalização de zeólitas a partir do meio de síntese, apesar deste ser um assunto complexo.¹⁵

Em geral, os cristais de zeólitas são formados durante o processo de cristalização através de várias etapas sequenciais incluindo a etapa de pré-nucleação, nucleação

primária, crescimento do núcleo e finalmente, o crescimento dos cristais, o qual pode vir acompanhado algumas vezes por uma nucleação secundária simultânea. A força motriz de todo o processo está relacionada com o fenômeno de supersaturação, que também ocorre durante a pré-nucleação, uma condição muito difícil de investigar.¹⁵ A etapa de pré-nucleação inclui a dissolução e hidrólise parcial ou completa das fontes de Si e Al seguida pela condensação das espécies de silício e alumínio em precursores zeolíticos, até atingir a condição de supersaturação.¹⁵ Quando a supersaturação é atingida, tem-se o tempo de indução, que ocorre entre a supersaturação e o começo da formação de núcleos com um tamanho detectável.⁴⁸ A Figura 4a mostra a dinâmica de cada etapa na síntese de zeólitas, percebe-se que ao final do período de indução, os reagentes são mais rapidamente consumidos e tem-se início a etapa de crescimento.⁴⁸

A transição do estado não-cristalino ao cristalino dos precursores zeolíticos ainda não é muito bem entendida e este processo pode ser subdividido em dois mecanismos de nucleação (Figura 4b), que são distinguidos com base na conectividade inicial dos (alumino)silicatos, após a etapa de pré-nucleação. As partículas primárias são compostas por redes poliméricas ramificadas com muitas ligações não-coordenadas (*e.g.* grupos silanóis Si-OH) e uma fração significativa de solvente.^{49; 50; 51} Como mostrado na Figura 4b, a nucleação frequentemente envolve a agregação de partículas primárias seguida pelo rearranjo estrutural em um núcleo através de eventos moleculares e sequências dinâmicas desconhecidos.⁴⁵ A maioria das soluções de crescimento das zeólitas são compostas por partículas amorfas (50 nm - 1 µm), como pode ser observado na Figura 4c. Geralmente, as partículas do meio reacional contém composições heterogêneas com domínios ricos em Si e ricos em Al espacialmente segregados,^{52; 53} sugerindo que a nucleação envolve uma significativa quebra de ligações para formar os cristais zeolíticos. Existem duas localizações comuns onde a nucleação ocorre: no interior da partícula e sobre a sua superfície exterior.^{54; 55} Após a formação do cristal, a última etapa é o seu crescimento, em que pequenos núcleos cristalinos começam a crescer rapidamente pela absorção das unidades de Si e Al disponíveis no meio reacional através de um mecanismo camada por camada. A nucleação secundária pode ocorrer neste estágio, originada destes cristais. No entanto, o entendimento dos processos de formação das zeólitas ainda é algo a ser aperfeiçoado.¹⁵



Fonte: (a) Vieira, L. H. ⁴⁸ e (b)-(c) Adaptado de Rimer, J. D. ⁴⁵

Figura 4 - Representação da dinâmica entre as etapas de cristalização das zeólitas, as etapas de nucleação (preto), crescimento (azul) e período de indução (verde) estão apresentadas (a) e um dos mecanismos de nucleação das zeólitas envolve a agregação de partículas primárias (passo 1) seguida pelo seu arranjo estrutural (passo 2) no produto cristalino (b). Durante esse processo, o núcleo mantém um tamanho e uma forma que é similar ao agregado amorfo. Os cristais podem conter espaços vazios ou defeitos. As partículas primárias são compostas por polímeros de (alumino)silicatos envoltos em solvente. O segundo mecanismo de nucleação das zeólitas envolve a formação de agregados amorfos volumosos (sol-gel) (passo 3). Essas partículas servem como sítios para a nucleação heterogênea, assim como na superfície externa ou no interior. Os géis estão envoltos em solvente e as espécies de (alumino)silicatos dentro do gel servem como nutrientes para o crescimento da zeólita. Durante a cristalização, o gel amorfo é consumido (passo 4), frequentemente levando a tamanhos de cristal que são comparáveis àquelas partículas originais presentes no gel (c).

Os principais fatores que influenciam na formação das zeólitas são a temperatura de cristalização, o tempo, as fontes dos reagentes, as impurezas e concentrações, a adição de sementes, os direcionadores de estrutura e a alcalinidade da mistura reacional. Os direcionadores de estrutura são vitais na formação das zeólitas. Vários compostos químicos presentes na mistura de síntese podem fornecer este efeito de uma maneira cooperativa.⁵⁶ Eles podem ser classificados em alguns grupos: (I) moléculas carregadas, principalmente cátions (organocátions), estes também são conhecidos como direcionadores orgânicos ou como agentes de preenchimento de poros, e são primariamente cátions de alquil-amônios. Estes são os direcionadores de estrutura mais conhecidos. (II) Cátions inorgânicos, *e.g.* cátions de metais alcali- e alcalinos terrosos, os quais geralmente são introduzidos na mistura de síntese em forma de compostos básicos para ajustar o pH e podem causar efeitos significativos na nucleação e no crescimento do

crystal. Em adição às espécies catiônicas, (III) moléculas neutras como a água, aminas, e pares iônicos, como sais, podem também funcionar como direcionadores pela estabilização de tipos específicos de zeólitas. Uma lista de novos direcionadores pré-sintetizados pode ser encontrada em uma revisão recente.²⁸

Além do complexo papel de estabilizar a estrutura zeolítica e as interações com os direcionadores catiônicos (efeito de hidratação), a água também é o solvente mais utilizado na síntese de zeólitas. Outro elemento chave é a alcalinidade (OH^-) do meio reacional, a qual afeta o processo de cristalização de várias maneiras.⁵⁷ Sob a sua influência, a parte amorfa do gel é despolimerizada, formando espécies oligoméricas na solução. A alcalinidade também tem papel de mineralizante frente a rápida condensação das espécies de (alumino)silicatos em uma fase sólida mais estável, o núcleo. Estes íons hidroxila podem também aprimorar as taxas de crescimento dos cristais. A fase cristalina, a composição (Si/Al), morfologia, e o rendimento da cristalização também são outros parâmetros que podem ser alterados pela alcalinidade. A incorporação de outros elementos, especialmente o alumínio, pode ter efeitos notáveis não somente na formação da zeólita, mas também nas propriedades físico-químicas do produto e na sua morfologia.

Para alguns tipos de zeólitas, a adição de cristais já formados (sementes) com estrutura similar pode acelerar o processo de cristalização via etapa de nucleação pelo rápido crescimento (inter)cristalino promovido pelas sementes.⁴⁸ Devido ao potencial de direcionador de estrutura das sementes, esta técnica elimina parcialmente ou completamente a necessidade dos direcionadores orgânicos para algumas estruturas zeolíticas.⁵⁸ Assim, as preocupações ambientais relacionadas com o uso de direcionadores orgânicos podem ser evitadas, mais informações sobre o uso de sementes estão expostas no Capítulo 5 desta tese.

1.1.3 Os inconvenientes no uso das zeólitas clássicas

Em aplicações catalíticas, a acessibilidade aos sítios ativos na superfície de um dado catalisador é crucial para as moléculas, tanto para reagentes como produtos, e estas dependem fortemente dos fenômenos de transporte envolvidos dentro da partícula do catalisador. Assim, catalisadores bem definidos, com estruturas delineadas, podem colaborar positivamente para a sua função e no decorrer do processo catalítico.⁵⁹ A maioria da produção química atual utiliza-se da catálise ácida e sem dúvidas tem-se que a catálise heterogênea tem papel crucial na indústria química moderna, sendo chave na busca de novas tecnologias e melhores processos. Assim, a busca por novos catalisadores

que apresentem essas características e que sejam cada vez mais estruturados e funcionais tornou-se incessante. O desempenho desses catalisadores também é determinado por muitos outros fatores como sua composição e suas propriedades morfológicas, com destaque para o controle do tamanho de partículas e da disposição dos poros.⁵⁹

As zeólitas apresentam uma diversidade no número de sítios ativos e a microporosidade que permite o controle da seletividade aos produtos,⁶⁰ sendo estas suas maiores vantagens nas aplicações catalíticas, aumentando o interesse nas zeólitas como catalisadores nesses processos. Entretanto, a microporosidade pura das zeólitas também pode ser considerada como um inconveniente significativo, pois os microporos são relativamente muito pequenos para transformações de reagentes volumosos ou para formação de produtos volumosos. Este aspecto é crucial, ainda mais com o crescimento da importância no uso dos estoques de biomassa, compostos por biopolímeros de interesse industrial em larga escala.⁶¹

A limitação difusional imposta pelos microporos das zeólitas também aumenta a possibilidade da formação de coque, o qual desativa o catalisador e encurta seu tempo de vida. Para superar essas limitações, o conceito de zeólitas hierárquicas foi concebido com o objetivo da adição de uma porosidade secundária nas zeólitas tradicionais. Assim, hierárquico refere-se a presença de pelo menos um sistema de poros adicional, tipicamente na grandeza de mesoporos, em adição a microporosidade intrínseca das zeólitas. De uma maneira geral e ideal, as zeólitas hierárquicas devem facilitar o acesso de moléculas volumosas de reagentes aos sítios ativos, com a preservação simultânea da acidez e cristalinidade original das zeólitas.⁶²

Em geral, o desenvolvimento de um sistema hierárquico de poros, nas zeólitas em particular, tem como objetivo: (I) reduzir a limitação do transporte de massa, permitindo a exploração de todo o catalisador e (II) facilitar a adsorção/dessorção de moléculas volumosas e suas reações nos sítios ativos localizados na superfície interna dos mesoporos ou nas aberturas dos microporos zeolíticos localizados no interior do cristal.⁶³

Importante ressaltar que a síntese de zeólitas hierárquicas não é a única estratégia possível para a melhoria na acessibilidade das zeólitas clássicas, também é possível a síntese de zeólitas em tamanho nanométrico, que não será explorada neste trabalho, e o desenvolvimento de direcionadores de estrutura que produzam zeólitas com poros maiores, que serão brevemente comentadas na próxima seção. Com a importância das

zeólitas hierárquicas nas aplicações catalíticas e no desenvolvimento desse estudo, estas serão o foco da seção 1.1.4 abaixo.

1.1.4 Zeólitas hierárquicas

Os materiais com sistema de poros complexos são fundamentais no desenvolvimento e aplicação de tecnologias de ponta por demonstrar um balanço entre os processos físicos, como a difusão de reagentes, com as funções químicas específicas para cada circunstância. As zeólitas hierarquicamente estruturadas são um ótimo exemplo destes sistemas, os quais apresentam meso- ou até mesmo macroporos que auxiliam o transporte de massa aos microporos e seus sítios ativos.⁶⁴

Sendo assim, a pretensão das indústrias é a aplicação catalítica de zeólitas em reações direcionadas em busca de altas conversões com eficiência notável. Deste modo, a demanda por sínteses de zeólitas ajustáveis aumenta em busca de porosidades inéditas ou hierarquia porosa que possam ser utilizadas em diversos processos com alto desempenho.⁶⁵

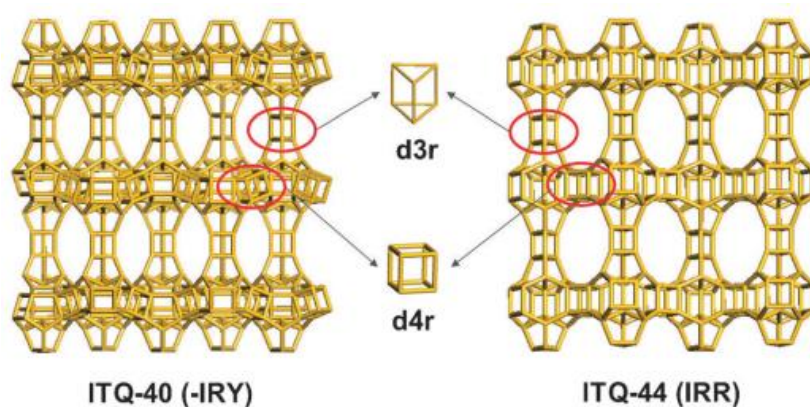
Por causa dessa atual tendência, pesquisadores estão em busca de zeólitas que apresentem novas estruturas ou organização em que sejam contempladas diferentes reações e a melhoria efetiva do transporte de massa. Portanto, o desenho poroso de zeólitas nunca foi tão relevante e interessante como no momento atual. Duas linhas gerais de síntese estão sendo empregadas: o desenvolvimento de novos direcionadores orgânicos, em busca de poros intrínsecos maiores, cavidades grandes ou poros amplos (de 12 até 30 anéis) e também a geração de porosidade secundária com meso- ou macroporos nas estruturas zeolíticas já existentes.⁶⁵

A primeira linha de síntese baseia-se no fato de que os direcionadores orgânicos de estrutura são um dos fatores mais determinantes na síntese de zeólitas. A literatura já demonstra que, em geral, as aberturas dos poros, suas dimensões, conectividades e arquitetura nas zeólitas sintetizadas podem sofrer modificações com a variação do tamanho, carga, rigidez, polaridade e hidrofobicidade dos direcionadores de estrutura. Cada direcionador de estrutura pode levar a formação de unidades secundárias de construções específicas que induzem a estruturas zeolíticas correspondentes dependendo da cristalização. Portanto, a partir disso, o design de direcionadores orgânicos de estrutura é uma das formas mais eficientes na obtenção de novas estruturas zeolíticas.^{28; 66}

A introdução da técnica de *High-Throughput Approach (HT)* na síntese de zeólitas em 1998 por Wendelbo e colaboradores⁶⁷ teve grande importância já que esta mostrou-se

uma técnica poderosa para o desenvolvimento de novas estruturas zeolíticas. Esta metodologia relaciona as variáveis do processo de síntese, como a composição da mistura reacional, direcionadores de estrutura, temperatura, tempo etc.; assim aumenta o número de amostras produzidas e caracterizadas além das possibilidades de sucesso.⁶⁸

De acordo com Corma e colaboradores,⁶⁹ há três questões imprescindíveis para as sínteses de novas zeólitas com poros extra-largos. São estas: I) direcionadores de estrutura grandes e rígidos com a polaridade necessária para favorecer a formação de zeólitas com grande volume de microporos e um sistema de canais multidimensionais, embora isso não seja um requisito *sine qua non*; II) mistura reacional concentrada e em meio de fluoreto aumenta as possibilidades de produzir estruturas de baixa densidade; e III) a inserção de heteroátomos como Ge facilita a síntese de estrutura a partir das unidades de construção secundárias d3r (*double-3 rings*) e d4r (*double-4 rings*), que são de grande importância na síntese de zeólitas de poros extra-grandes. A Figura 5 mostra estas unidades de estrutura e zeólitas de poros extra-grandes sintetizadas nessas condições. Além destas considerações, deve-se ponderar o uso da técnica *High-Throughput (HT)* que acelera a descoberta de novas sínteses.⁶⁸



Fonte: Retirado de Li, J.⁷⁰

Figura 5 - Unidades de construção secundárias d3r e d4r e as zeólitas sintetizadas com poros extra-largos.

Apesar dos grandes avanços na síntese de zeólitas de poros extra-grandes, estas ainda apresentam limitações em aplicações industriais devido a sua baixa acidez, alto custo de produção e estabilidades térmica e hidrotérmica inferior às zeólitas convencionais. De tal modo, a segunda linha de síntese ganha destaque para a melhoria da acessibilidade em zeólitas, que é a criação da porosidade secundária, com a inserção de meso- e macroporos. As estratégias de síntese de zeólitas hierárquicas que ajustam a

meso- ou/e macroporosidade são diversas e em desenvolvimento contínuo, os métodos podem ser classificados em montagem (*assembly*), desmetalização e métodos mistos.

Os métodos de montagem, também chamados como processos *bottom-up*, criam meso- ou macroporos a partir da montagem ou organização das unidades precursoras zeolíticas ou de nanocristais. Pode-se classificar esses processos em direcionadores duros (*hard templating*), direcionadores moles (*soft templating*) e em rotas indiretas de modelagem. As duas primeiras são definidas de acordo com a natureza do direcionador utilizado como gerador de meso- e macroporos e a última não há a adição de direcionador no meio reacional.⁷¹

Já a desmetalização, também conhecida como método *top-down*, refere-se principalmente a rotas de desaluminização e dessilicalização, as quais a inserção de macro- e mesoporos é realizada a partir da remoção de átomos de alumínio e silício, respectivamente, da estrutura ou da transformação química seletiva (estratégia ADOR - *assembly–disassembly–organisation–reassembly*) de estruturas tridimensionais.⁶³ A combinação entre os métodos de montagem e desmetalização são denominados mistos, como rotas de recristalização, as quais a mesoporosidade é incorporada via dissolução e recristalização de unidades zeolíticas pré-formadas, frequentemente com o auxílio de surfactantes.⁷¹

A maioria das estratégias de aperfeiçoamento da porosidade nas zeólitas, as considera como kits de construção ou quebra-cabeças, apesar das respectivas peças de construção poderem ser diferentes em tamanho e nas propriedades físico-químicas. Esses componentes elementares, geralmente, são cristalitos nanométricos (nanopartículas de zeólitas, nanofibras) ou nanolâminas obtidas tanto por meios diretos, como a aplicação de direcionadores moles ou rotas sem direcionadores, ou por meios pós-sintéticos, como a estratégia ADOR, recristalização. Mesmo alguns métodos como a desmetalização e o uso de direcionadores duros podem ser considerados como a formação de um cristal zeolítico inteiro sem peças particulares (com os mesmos componentes elementares, como nos métodos acima mencionados) em nanoescala. Esta consideração facilita os conceitos para o desenvolvimento da arquitetura porosa das zeólitas, o que pode ajudar na comparação destes conceitos pela eficiência, simplicidade e pelo desempenho potencial.⁶³ Para demonstrar esses modelos, as Figura 6 e Figura 7 exemplificam os métodos *top-down* e *bottom-up*.

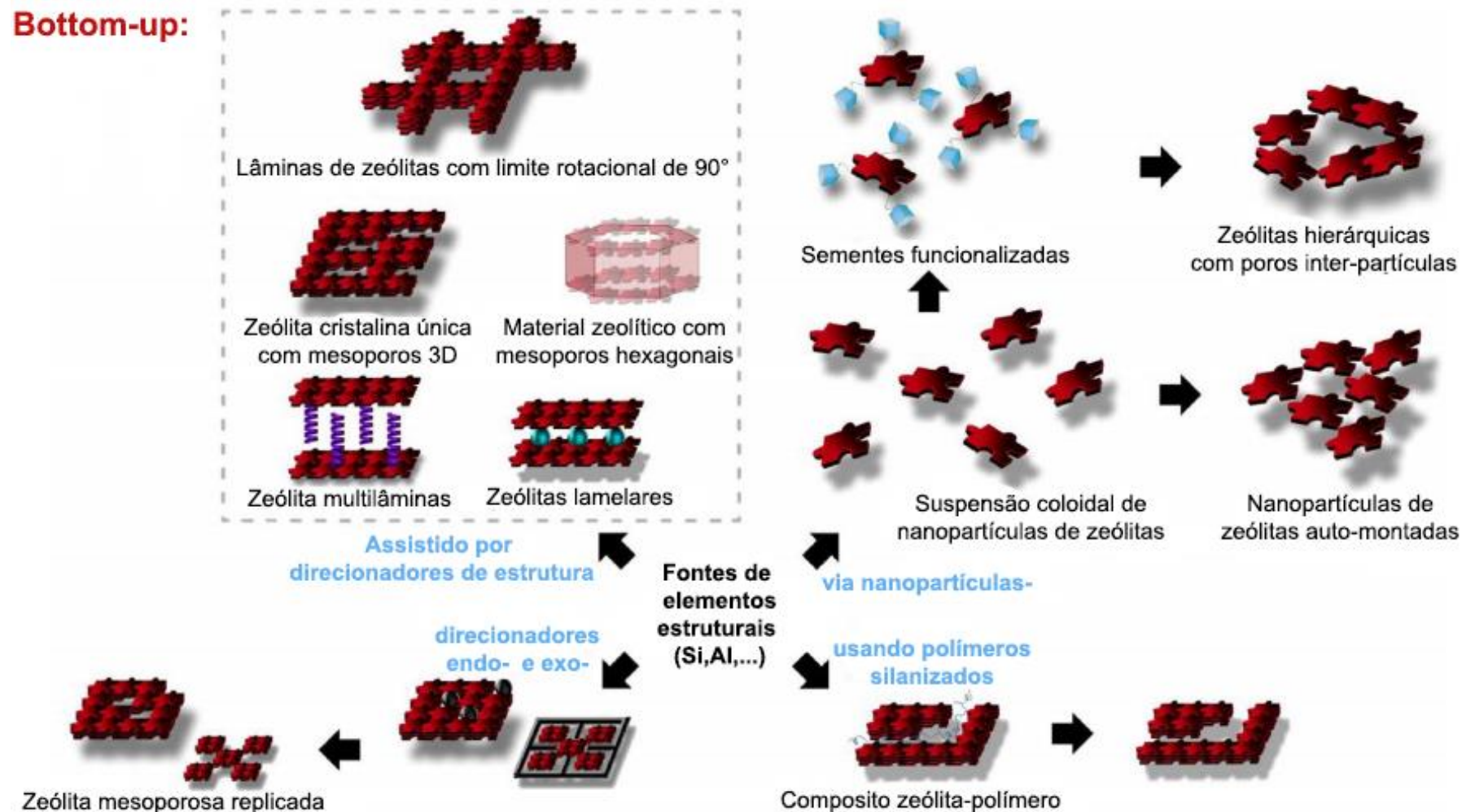
A natureza do sistema secundário de poros, intracristalina ou intercristalina, geralmente depende do método de síntese utilizado e/ou das propriedades intrínsecas das zeólitas. Em relação aos constituintes, o produto hierárquico final pode ser um material zeolítico ou um compósito, feito de partes zeolíticas e não-zeolíticas.¹⁵

Top-down



Fonte: Adaptado de Opanasenko, M.⁶³

Figura 6 - Estratégias gerais para o design avançado da porosidade das zeólitas por métodos *top-down*.



Fonte: Adaptado de Opanasenko, M. ⁶³

Figura 7 - Estratégias gerais para o design avançado da porosidade das zeólitas por métodos *bottom-up*.

As técnicas mais populares de síntese de zeólitas hierárquicas, como a desmetalização e o uso de direcionadores moles serão comentadas a seguir.

A lixiviação de alumínio e silício da estrutura de um cristal zeolítico pré-existente por soluções ácidas ou alcalinas são os dois pré-tratamentos mais utilizados para introdução de mesoporos em métodos *top-down*.^{65; 72; 73} A desaluminização da rede zeolítica pode ocorrer tanto pelo tratamento direto com um ácido concentrado ou via um processo de duas etapas, envolvendo a hidrólise das ligação Si-O-Al usando vapor em altas temperaturas, seguida por uma lavagem ácida moderada para a remoção do alumínio extra-rede amorfo. Devido ao efeito destrutivo da lixiviação ácida, a desaluminização também tem sido relatada em conjunto com tratamentos químicos.^{74; 75} Este método é associado com algumas desvantagens como (i) a remoção do alumínio da rede altera a acidez do catalisador, a qual afeta diretamente a atividade catalítica, levando a dificuldades para investigar o efeito real da mesoporosidade no comportamento catalítico; (ii) a desaluminização, especialmente através do tratamento a vapor, cria cavidades isoladas ao invés de um sistema hierárquico poroso real.^{76; 77} Como consequência, a dificuldade de transferência de massa persiste e a inacessibilidade das moléculas volumosas nas novas superfícies meso-macroporosas ainda se mantém como um problema; (iii) materiais amorfos extraídos da rede podem facilmente bloquear os microporos; (iv) o processo de desaluminização é mais aplicável em zeólitas com alto teor de alumínio.^{15; 77}

Por outro lado, a dessilicalização não causa esse tipo de desvantagens graças a alta concentração de Si e, comparado com o Al, uma dispersão mais uniforme. Dependendo da estabilidade da estrutura, esta técnica envolve um tratamento rápido (30 min ou poucas horas) das amostras calcinadas com uma base diluída, como hidróxido de sódio, a temperaturas moderadas (da temperatura ambiente a 80 °C).^{76; 78} Em geral, a abordagem de dessilicalização é mais versátil ao que diz respeito a escalabilidade e aplicabilidade na ampla variedade de zeólitas e zeotipos.^{76; 78} Apesar da aparente simplicidade, a dessilicalização não pode ser implementada tão facilmente por ser controlada por um grande número de parâmetros. De fato, já foi provado que este método é influenciado por fatores como o gradiente de alumínio, a razão Si/Al, a natureza da estrutura ou das espécies extra-rede, as propriedades cristalográficas, a morfologia do cristal, e o grau de calcinação, ou seja, zeólitas totalmente ou parcialmente desmodeladas.^{65; 72; 76; 77} Entretanto, esta diversidade de parâmetros que controlam o tratamento fornecem a

possibilidade de aplicar esta técnica em diversas estruturas pela adição de aditivos diferentes e de tempo para a otimização do processo para o controle perfeito da reação.¹⁵ Por exemplo, inicialmente a dessilicalização foi restringida a zeólitas com razões Si/Al no intervalo de 20-50, mas depois foi expandido para razões Si/Al menores e até mesmo para zeólitas silícicas aproveitando as vantagens dos tratamentos ácido-básico simultâneos e assim, neutralizando a superfície externa.^{76; 77; 79} Para concluir, apesar dos tratamentos de desaluminização e dessilicalização serem simples e fáceis de aplicar, estes causam alguns danos irreversíveis à estrutura, como a perda de cristalinidade e uma composição não-uniforme que resulta em mudanças importantes na atividade catalítica. Do mesmo modo, o grau de melhoria em relação a transferência de massa é altamente restringido pela falta do controle da morfologia dos mesoporos (em termo de forma, distribuição e da interconectividade apropriada).¹⁵

A abordagem *bottom-up* constrói zeólitas hierárquicas através da engenharia de domínios de microporos e mesoporos, frequentemente com o uso de direcionadores estruturais.⁶² A preparação de materiais mesoporosos ordenados pela Mobil, em 1992, inicialmente com a síntese das estruturas MCM-41 e MCM-48, despertaram interesse de pesquisadores em geral com a uniformidade dos seus mesoporos. Um dos fatores chave para a síntese dessas estruturas é a aplicação de diferentes tipos de surfactantes, cujas moléculas tendem a formar micelas em soluções aquosas, assim agindo como direcionadores de mesoporos, e são facilmente retirados por calcinação ou remoção.⁷³ Como exemplo, utilizaremos a aplicação de organossilanos como direcionadores de poros ao longo desta seção, que interagem com a estrutura zeolítica e assim podem evitar a separação de fases ao longo do processo de síntese.

O método pioneiro com a utilização de organossilanos na síntese de materiais inorgânicos foi desenvolvido por Burkett e colaboradores (1996) e consistia no uso de siloxanos e de precursores de organossiloxanos. Estes compostos contam com uma parte orgânica que é ligada covalentemente, via ligação Si-C não hidrolisável e que podem formar um polímero de sílica. Como as paredes destes materiais mesoporosos (MCM-41 e MCM-48) também são de sílica e também podem ser sintetizadas a partir da hidrólise e da condensação de siloxanos, observou-se a viabilidade da inserção destas cadeias orgânicas nessas estruturas.⁸⁰

As descobertas em torno do uso de organossilanos como direcionador de estrutura em materiais inorgânicos e mesoporosos, logo despertou o interesse da aplicação destes

compostos na síntese de zeólitas como um co-direcionador. Um trabalho desenvolvido em 1997, por Beck e Davis, estudou dois tipos de organossilanos como potenciais direcionadores de estrutura para a zeólita com estrutura MFI. Baseado na ancoragem destas moléculas nos precursores zeolíticos através da ligação covalente Si-C, o trabalho visa o estudo da influência do TPASi (Brometo de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-tri-n-propilamônio) e TBASi (Brometo de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-tri-n-butilamônio) na cinética e na qualidade da cristalização da zeólita em questão. Os resultados demonstraram que apenas uma certa quantidade das ligações Si-C permanece intacta após a síntese das zeólitas e o restante acaba sendo hidrolisado a 125 °C, durante o tratamento hidrotérmico.⁸¹

Recentemente, o uso de direcionadores de estrutura combinados a organossilanos têm sido destaque na síntese de zeólitas para a geração de porosidade secundária. Um dos primeiros trabalhos a explorar essa interação foi realizado por Choi, *et al.*⁸² destacando-se pelo uso de um organossilano anfifílico, que evita a separação de fases entre zeólita e surfactante.

Os organossilanos ditos anfifílicos apresentam uma longa cadeia hidrofóbica, assim como uma metade composta por um amônio quaternário, tipicamente presente em direcionadores de estrutura. Além disso, este também conta com um grupo trimetoxisilil que pode interagir com as unidades em crescimento da zeólita por ligações covalentes com os aluminossilicatos presentes nas subunidades zeolíticas. O método mostrou-se eficaz na síntese de zeólitas mesoporosas.⁸² A aplicação de organossilanos anfifílicos tem se provado muito versátil, obtendo sucesso na síntese de zeólitas hierarquicamente estruturadas em outras estruturas como LTA,⁸³ sodalita,⁸⁴ BEA,⁸⁵ FAU⁸⁶ e FER.⁸⁷

Em um estudo da síntese de zeólitas hierárquicas de estrutura MFI na presença de organossilanos anfifílicos, mostrou-se a influência da quantidade destes aditivos na qualidade do produto obtido. A cristalinidade destas amostras está fortemente ligada a quantidade de organossilano TPOAC (Cloreto de [3-(trimetoxisilil)propil]octadecildimetilamônio) adicionada, quando esta ultrapassa o dobro da amostra de referência (0,9 TPOAC/ 20 Si) tem-se o surgimento de material amorfo, ou seja, a presença do organossilano acaba interferindo na cristalização da zeólita. Destaca-se também a influência da temperatura do tratamento hidrotérmico que também atua sobre a mesoporosidade, constatou-se que com o aumento da temperatura, há a diminuição do volume de mesoporos.⁸⁸

Vários outros tipos de organossilanos já foram aplicados na síntese de zeólitas, a maioria são sintetizados em laboratório e pode-se observar grandes descobertas com a aplicação destes materiais como no trabalho de Ryoo, R. e colaboradores⁸⁹, com o desenvolvimento de um organossilano que direciona o crescimento da zeólita MFI em lâminas. Um trabalho de grande destaque e que desenvolveu a estrutura MFI tradicionalmente tridimensional como uma nova estrutura bidimensional.

Uma comparação com as zeólitas BEA e MFI sintetizadas com organossilanos de diferentes tipos de cadeia foi realizada com a aplicação nas reações de acilação para a síntese de produtos de maior valor agregado a partir de cetonas cíclicas. A formação de mesoporos inter- e intracristalinos foi atingida alcançando alta área de superfície e um alto volume de mesoporos, assim com o alto desempenho na reação tem-se que a acessibilidade gerada pela porosidade secundária foi de extrema valia.⁹⁰

Os organossilanos com cadeias de carbamato também são muito utilizados na síntese de zeólitas, como as de estrutura MFI, que é uma das estruturas mais exploradas em novas rotas sintéticas. A ligação do carbamato é quimicamente estável em meio alcalino, condição *sine qua non* para a síntese de zeólitas. A parte metoxisilil hidrolisável pode interagir fortemente com os domínios zeolíticos em crescimento por causa da formação de ligações covalentes com as fontes de SiO₂ e Al₂O₃, assim a separação de fases é evitada.⁹¹ Diversos exemplos da utilização destes organossilanos podem ser encontrados na literatura^{91;92;93}; os trabalhos exploram o aumento da cadeia e a mudança dos grupos ligados ao redor do carbamato e do Si. Os produtos sintetizados a partir da adição de aditivos com grupos carbamato mostraram-se de grande interesse para reações que necessitem de zeólita mesoporosas e ainda apresentam grande potencial de estudo e em catálise.

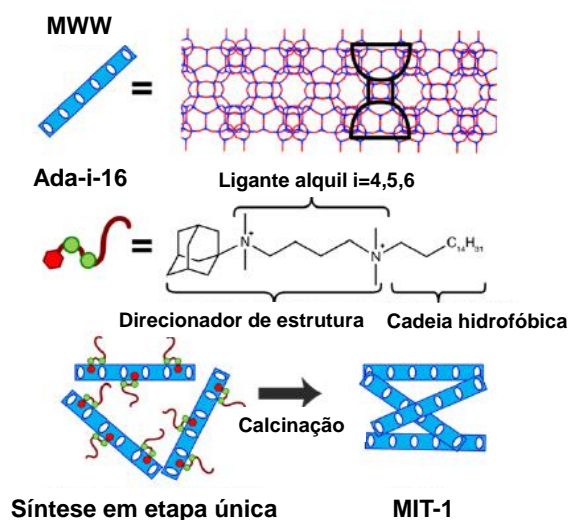
Um trabalho recém-publicado desenvolve um método de nanocristais para a estrutura MWW com a aplicação do organossilano anfifílico TPOAC. Neste caso, o organossilano age como inibidor do crescimento, sendo adicionado por último na síntese e agitado por 4h seguidas antes do tratamento hidrotérmico. A zeólita MCM-22 nanocristalina apresenta uma melhor performance durante reações de alquilação e uma maior seletividade ao benzeno na reação de aromatização do metano em comparação com a zeólita MCM-22 tradicional. As propriedades deste material são intermediárias entre a zeólita MCM-22 e sua equivalente esfoliada ITQ-2.⁹⁴

Atualmente, outro método que tem atraído atenção é o desenvolvimento de direcionadores dois-em-um, geralmente baseados em um surfactante com o objetivo de sintetizar materiais zeolíticos mesoporosos ordenados através do auto-ajuste supramolecular. Além de que, as possibilidades de separação de fases podem ser praticamente negligenciadas, pois nos direcionadores com função dupla, ainda há a presença dos dois processos mais importantes do sistema sintético: (1) condensação de aluminossilicatos, responsável pela geração da estrutura zeolítica e (2) a montagem das moléculas do surfactante, correspondente a formação dos mesoporos. Em geral, estes dois processos são termodinamicamente e cineticamente incompatíveis quando combinados, pois, enquanto a estrutura da micela é formada em minutos graças a montagem do surfactante, a cristalização das zeólitas geralmente é muito mais longa. Como consequência, o uso de um direcionador de estrutura e um de poros separadamente apresenta uma grande dificuldade na combinação destes dois processos, entretanto com o uso de direcionadores de função dupla foi possível simultaneidade entre estes fenômenos.⁹⁵

Com o uso de organossilanos de dupla função, diversos novos arranjos ou até mesmo estruturas são descobertos atrelados a um grande desenvolvimento no campo das zeólitas hierárquicas e até mesmo bidimensionais ou nanolâminas. Recentemente, uma nova estrutura lamelar foi desenvolvida pelo grupo de Davis, M. E. consiste da CIT-10 de estrutura RTH, o primeiro material lamelar que contém poros pequenos que são perpendiculares às camadas. O material de estrutura RTH obtido a partir deste precursor é formado via condensação topotática ao longo do eixo c e os eixos a e b permanecem intactos no material lamelar. A zeólita CIT-10 apresenta ordem nas direções a e b mas é desordenada ao longo da direção c, assim como nas zeólitas 2D bem conhecidas de estruturas MWW, FER e NSI. Assim, esta é composta por lâminas bidimensionais nas direções a e b que são separadas pelo material orgânico na direção c gerando a desordem. Como a CIT-10 é o primeiro material lamelar com poros pequenos ao longo da camada, ela oferece vantagens no uso em separações, principalmente para moléculas menores.⁹⁶

Recentemente, Luo, H. Y. e colaboradores⁹⁷ publicaram uma síntese de etapa única para nanolâminas MWW com a espessura de uma única cela unitária, como na esfoliada ITQ-2. O material foi nomeado como MIT-1, é sintetizado utilizando um direcionador orgânico composto por um surfactante diquartenário de amônio com a cabeça ajustada como direcionador de estrutura, ligantes alquila e uma cadeia hidrofóbica

para direcionar a formação da estrutura MWW. O material apresenta alta área específica e acidez comparável a zeólita MCM-22 tridimensional. Nos testes catalíticos apresentou um desempenho melhor do que as zeólitas MCM-22 e MCM-56 na alquilação de Friedel-Crafts em termos de atividade catalítica.⁹⁷ Na Figura 8, o esquema da estratégia de síntese do material MIT-1 é mostrado.



Fonte: Adaptado de Luo, H. Y.⁹⁷

Figura 8 - Representação esquemática da síntese da zeólita MIT-1.

O uso de direcionadores de estrutura secundários ou de função dupla é vasto e traz as vantagens de síntese em etapa única. Como citado anteriormente, as zeólitas bidimensionais podem ser sintetizadas em lâminas, superando a dificuldade de acessibilidade aliada as zeólitas tridimensionais e microporosas. Assim, as zeólitas lamelares e a sua principal representante a zeólita MWW serão abordadas a seguir.

1.2 As zeólitas lamelares e a estrutura MWW

Tradicionalmente, as estruturas zeolíticas ocorriam em uma forma estrutural contínua tridimensional, produzida aparentemente pelo crescimento em todas as direções.⁹⁸ Suas geometrias eram fixadas e, após formadas, não era possível modificações estruturais, como a expansão, sem nenhuma degradação na estrutura. Com a descoberta de que as zeólitas poderiam crescer não apenas como estruturas tridimensionais, inicialmente a única forma conhecida das zeólitas,⁹⁹ mas poderiam também produzir lâminas de espessura nanométrica empilhadas em cristais mais ou menos ordenados,¹⁰⁰ ou até mesmo em monolâminas organizadas¹⁰¹ surgiu a oportunidade da produção de

zeólitas com estrutura mais abertas e possíveis de modificações. A implicação da descoberta das zeólitas bidimensionais, tanto no aspecto fundamental quanto prático, foi que agora estas podem ser exploradas e desenvolvidas como materiais lamelares tradicionais,¹⁰² os quais são conhecidas como estruturas modificáveis em estruturas expansíveis, exemplificadas pelos derivados pilarizados e esfoliados.¹⁰³ Estas podem ser vistas como estruturas hierárquicas por definição.¹⁰³ A principal vantagem das zeólitas 2D comparadas com a maioria dos materiais lamelares, bem conhecidos e desenvolvidos até então, são seus centros ácidos fortes para catálise e porosidade nas próprias lâminas.¹⁰⁴

O reconhecimento destas estruturas e o consequente estudo sistemático de formas zeolíticas lamelares, agora conhecidas como bidimensionais (2D),¹⁰⁵ começou no início dos anos 90 com a descoberta da estrutura MWW.¹⁰⁶ Foi descoberto que esta formava-se via precursor lamelar, MCM-22P, que quando condensado topotaticamente tornava-se uma estrutura tridimensional, a zeólita MCM-22. Alguns sólidos lamelares como ilita,¹⁰⁷ NU-6(1),¹⁰⁸ e ZSM-52/55,¹⁰⁹ assim como materiais adicionais agora são considerados¹¹ de estrutura MWW¹¹⁰ e foram sintetizados antes ou ao mesmo tempo que a zeólita, mas sua estrutura lamelar natural não foi identificada ou explorada até o avanço do precursor MCM-22P.¹⁰⁴

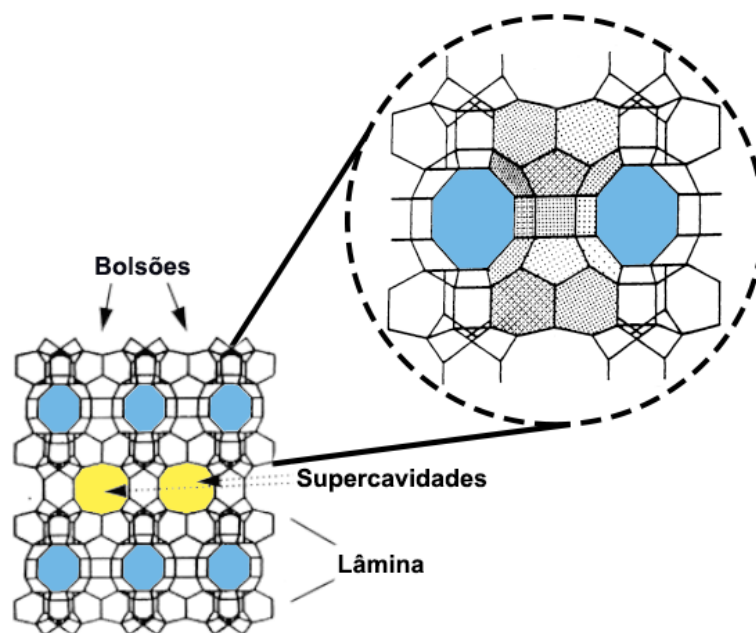
O precursor é feito de lâminas de estrutura MWW, com espessura de uma cela unitária, alinhadas verticalmente, mas sem conexão covalente. A estrutura tridimensional é obtida através da calcinação com a contração concomitante do espaço interlamelar e a condensação produz as ligações Si-O-Si. O mecanismo de cristalização direta também já foi identificado para esta estrutura com mudanças bem leves nas condições de síntese e este produto é reconhecido como MCM-49.^{106; 111} Estas descobertas representaram um avanço notável no campo das zeólitas, já que este é o primeiro exemplo de dois mecanismos de síntese, diretamente ou via precursor lamelar, também é o primeiro exemplo de uma estrutura em mais de um arranjo e por último, trouxe a capacidade de modificação da distância interlamelar e do arranjo espacial para a produção de novas estruturas, como já foi demonstrado na prática.¹¹²

O desenvolvimento iniciou uma expansão em duas direções. Uma dessas vertentes foi a produção de novas estruturas com lâminas MWW, assim gerando a família de zeólitas MWW,^{101;113} ao invés de um único material representando a estrutura. Simultaneamente, outras zeólitas foram descobertas na forma lamelar.¹¹⁴ Particularmente, a preparação de formas lamelares de zeólitas consideradas clássicas, ou seja, que eram

conhecidas e completamente estudadas, como a ferrierita¹¹⁵ e sodalita^{116; 117}. Assim, foi postulado que a maioria, se não todas as estruturas, tem potencial de serem sintetizadas na forma lamelar¹¹⁴ e apesar de atualmente apenas as estruturas 3D serem conhecidas, as versões lamelares podem não ter sido descobertas ainda. A recente preparação da zeólita ZSM-5 lamelar⁸⁹ reforça essa hipótese.

Existem aproximadamente 10 estruturas zeolíticas com natureza lamelar comprovada. Estas foram desenvolvidas similarmente a família MWW, a qual agora é representada por 6 materiais distintos com diferentes estruturas baseadas em diferentes arranjos das lâminas MWW, incluindo as adições recentes do precursor lamelar desordenado e o precursor estabilizado tal como sintetizado com geometria expandida, que não contrai durante a calcinação. Isto suporta a noção de que diversas variações estruturais são possíveis, não só teoricamente, mas também podem ser encontradas na prática. Até hoje, a área vem avançando, em grande parte por acidentes fortuitos, mas também há evidências para o aumento da contribuição no desenho e na inovação pretendida.¹¹² Para exemplificar as zeólitas lamelares, utilizaremos a família MWW e os derivados provenientes da zeólita MCM-22P precursora. Antes disso, é importante a visualização completa da estrutura da zeólita MWW.

A zeólita MCM-22 apresenta estrutura MWW e é cristalizada como lâminas finas, com uma estrutura cristalina incomum.¹⁰⁰ Os cristais exibem morfologia hexagonal com a cela unitária do eixo c perpendicular as lâminas. A topologia da estrutura é composta por dois sistemas de poros independentes, ambos são acessíveis através dos anéis de 10 membros. Um desses sistemas de poro é definido por canais sinusoidais bidimensionais, os quais mantêm um diâmetro de poros de 10 membros efetivo ao longo de toda a estrutura. O outro consiste de supercavidades que possuem um diâmetro interno de 7,1 Å, definidos por anéis de 12 membros com altura interna de 18,2 Å, representada na Figura 9.¹¹¹ Não há comunicação entre esses dois sistemas de poros, e consequentemente o acesso aos poros internos não pode ser feito através da direção do eixo-c ao longo de todo o cristal.¹¹⁸ A cela unitária da zeólita MCM-22 pertence ao grupo espacial hexagonal P6/mmm, contém 72 cátions tetraédricos em 8 posições cristalográficas não-equivalentes e 144 átomos de oxigênio em 13 posições cristalográficas diferentes, como relatado na literatura.¹¹⁹ Ambas formas hexagonais e ortorrômbicas foram propostas para a zeólita MCM-22.^{119; 120} Adicionalmente, existem 8 sítios T (Si/Al) inequivalentes na cela unitária.^{120; 121}



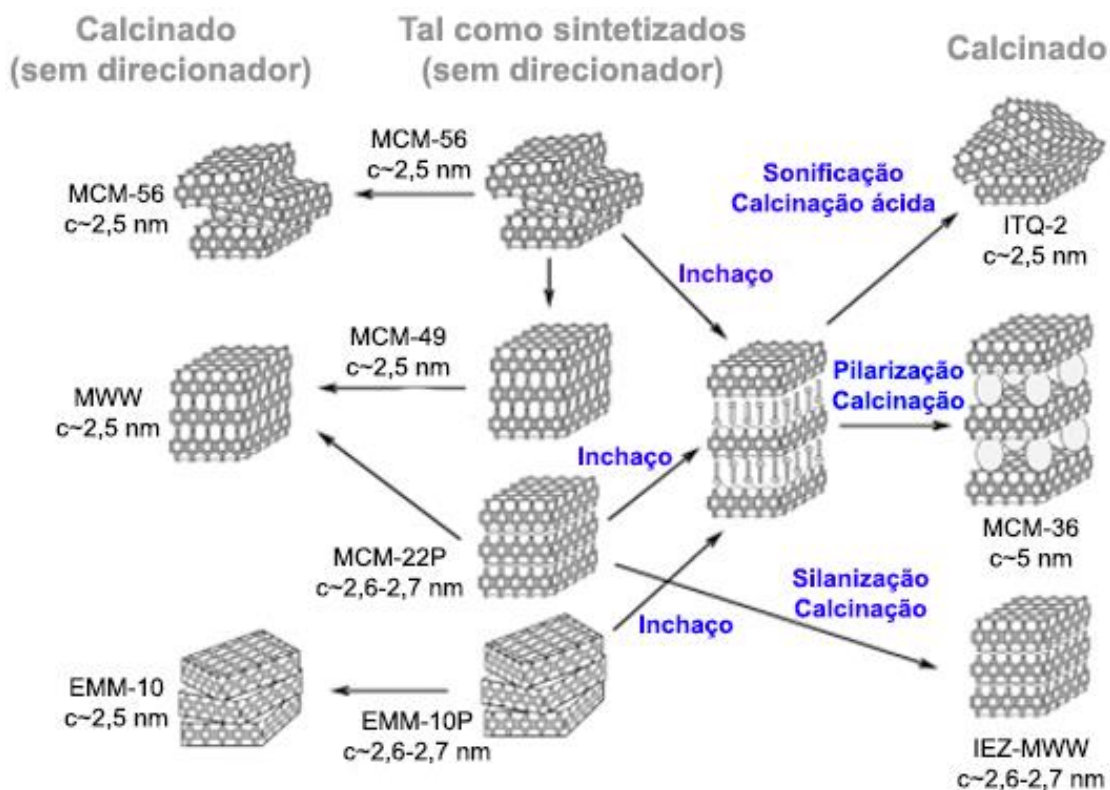
Fonte: Adaptado de Lawton, S. L.¹¹⁸ e Kennedy, G. J.¹¹¹

Figura 9 - Estrutura MWW com destaque aos anéis de 10-membros (azul) e as supercavidades (amarelo).

O precursor MCM-22(P) apresenta uma estrutura lamelar ordenada com lâminas¹²² de 2,5 nm de espessura^{105; 123} e um espaço interlamelar de 0,2 nm¹²² que contém o agente direcionador de estrutura hexametilenoimina ($C_6H_{12}NH$).^{105; 114; 122} Adicionalmente, as lâminas são conectadas por ligações hidrogênio entre grupos silanóis em superfícies vizinhas. Através da calcinação, existe uma contração de aproximadamente 0,2 nm na cela unitária na direção do eixo c, evidenciado pelos difratogramas de raios-X correspondentes.¹²⁴

A família MWW está apresentada na Figura 10, pode-se notar a quantidade expressiva de derivados possíveis para a estrutura MWW, que se destaca pela diversidade e inovação na área da zeólitas lamelares (2D).^{101; 122; 125} Esta estrutura marca os avanços em termos de novas estruturas, compreensão de aspectos fundamentais e das propriedades catalíticas modificadas. A zeólita MCM-22 foi a pioneira na formação de estruturas tridimensionais a partir de dois mecanismos, os quais são o centro da área de zeólitas bidimensionais. No momento, existem quatro materiais diferentes relacionados a estrutura MWW obtidos por síntese direta:¹²² a estrutura tridimensional (MCM-49),¹⁰⁶ precursores lamelares (MCM-22P ordenado e EMM-10P desordenado) e o derivado

esfoliado (MCM-56). Os derivados modificados incluem a zeólita MCM-36 pilarizada,¹²⁶ a esfoliada ITQ-2,¹²⁷ e os precursores estabilizados (IEZ).¹²⁵



Fonte: Adaptado de Roth, W. J.¹⁰⁵

Figura 10 - Família MWW ilustrada a partir das lâminas e seus processos de síntese.

O derivado mais utilizado e explorado é o material esfoliado, proveniente do precursor lamelar MCM-22P. Esse derivado da família MWW é sintetizado a partir do processo de inchaço e expansão das lâminas; essa etapa é a mais crítica e difícil no processo de modificação do precursor, anterior à esfoliação.¹⁰⁵ Novamente, a zeólita MCM-22 foi o primeiro exemplo publicado,¹²⁶ indicando que este tratamento foi bastante exigente aplicando o uso de uma solução de surfactantes em alto pH. As armadilhas desse procedimento são óbvias agora, já que há um alto risco da solubilização da sílica das zeólitas, a qual é promovida em meio básico e a possível formação de fases do material mesoporoso MCM-41 (M41S).¹²⁸ O primeiro processo de inchaço que obteve sucesso com o precursor MCM-22P foi alcançado com uma solução de um hidróxido de surfactante livre de outros cátions, como Na⁺ e tetrametilamônio, que poderiam difundir

preferencialmente no espaço interlamelar.¹²⁹ Posteriormente, postulou-se a possibilidade do uso de uma solução de hidróxido com um cátion que não interferisse e que fornecesse os íons hidroxilas juntamente com um sal de surfactante, ao invés de um hidróxido de surfactante menos desejado. Este cátion deveria ser excluído pelo seu tamanho para não competir pelo espaço interlamelar e o tetrapropilamônio foi considerado como adequado para essa aplicação¹³⁰, e é comumente utilizado desde então para processo de inchaço/esfoliação de outros precursores zeolíticos. Recentemente, o inchaço do precursor MCM-22P está sendo explorado em condições mais brandas do que as normalmente usadas.^{131; 132}

A exploração das oportunidades sintéticas em torno do precursor MCM-22P resultou na preparação da zeólita esfoliada ITQ-2 por Corma, A. *et al.*¹²⁷ A primeira etapa do processo de esfoliação é o inchaço do precursor em uma solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio e hidróxido de tetrapropilamônio.¹³⁰ A segunda etapa, onde ocorre de fato a esfoliação do material, foi realizada em um banho de ultrassom sob pH controlado. Enquanto a espessura das lâminas é de 2,5 nm, a distância entre elas aumentou para 4,3 nm após o processo de inchaço. Após a calcinação, um sistema de lâminas orientadas de modo randômico (“castelo de cartas”) é produzido. A analogia com a estrutura MWW e estudos de microscopia de transmissão revelam que a superfície consiste em aberturas de 0,7 x 0,7 nm e de um sistema de canais com anéis de 10 membros na lâmina entre eles.¹⁰⁵ Os benefícios da melhoria da acessibilidade e a diminuição do caminho difusional na zeólita ITQ-2, resultou em altas conversões de n-decano, 1,3-diisopropilbenzeno e de gás-óleo a vácuo neste material quando comparado com a zeólita MWW não-esfoliada. Também já foi indicado o risco da formação de fases mesoporosas assistidas por surfactante, se a temperatura durante o banho de ultrassom for maior que 50 °C.¹³³ Com essa melhoria notável na acessibilidade de reagentes aos sítios ativos nas zeólitas bidimensionais, estas são uma grande alternativa aos processos catalíticos que envolvam moléculas volumosas.

1.3 Usos do glicerol como molécula plataforma

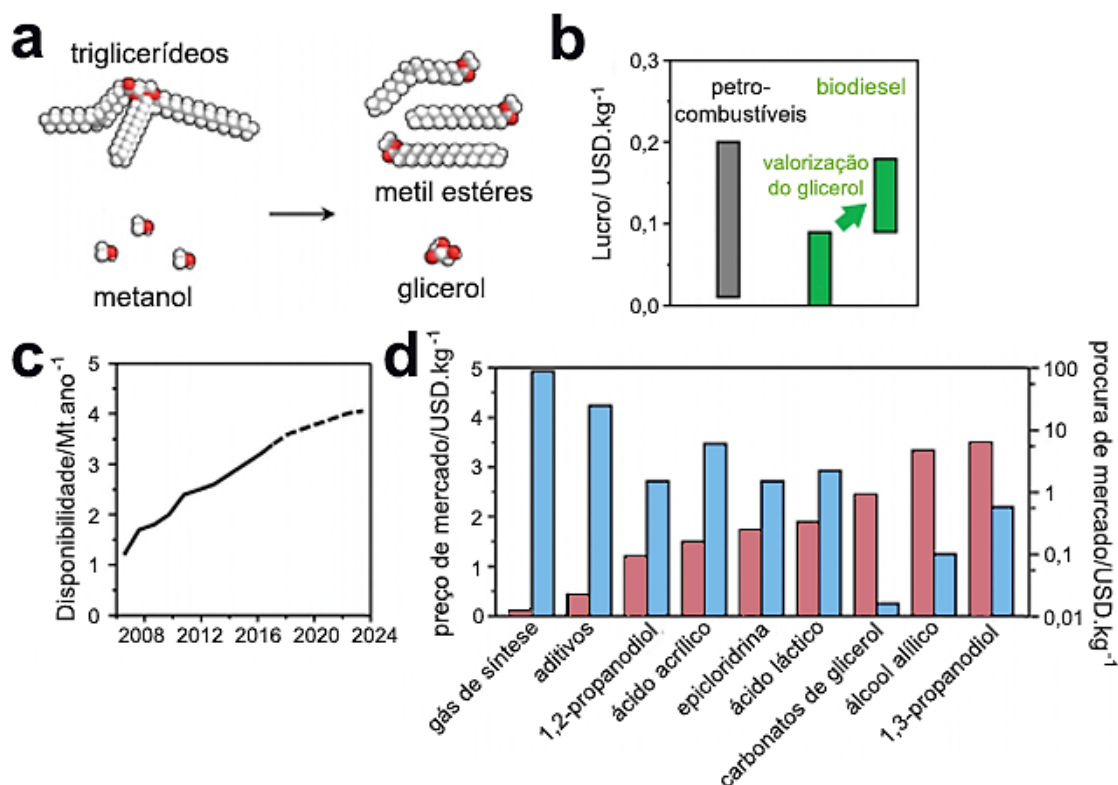
Por mais de 150 anos, as indústrias químicas e energéticas dependeram exclusivamente do uso de recursos fósseis, como o carvão, gás e o óleo. O uso excessivo dos recursos fósseis levou à emissão excessiva de CO₂ e tem causado diversos problemas

ambientais ao redor do mundo. A biomassa representa um recurso renovável, com emissão de carbono neutra baseada em um equilíbrio do carbono emitido e capturado, o qual pode ser utilizada tanto na produção de químicos como de energia. Recentemente, muitos esforços estão sendo dedicados ao deslocamento da dependência da sociedade dos recursos fósseis em direção aos recursos renováveis.^{134; 135; 136; 137} Entre as diversas aplicações da biomassa, o biodiesel vem chamando cada vez mais a atenção e produzido industrialmente em larga escala. Em 2012, a produção do biodiesel foi de 22,7 milhões de toneladas e isto vem aumentando rapidamente e a produção prevista é de 36,9 milhões de toneladas em 2020.¹³⁸

O biodiesel é industrialmente produzido pela transesterificação de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e em gordura animal, com álcoois de cadeia curta sob condições alcalinas.¹³⁹ O biodiesel representa uma alternativa atrativa ao diesel derivado do óleo, além do seu caráter renovável, este apresenta propriedades comparáveis com um combustível de transporte e a sua alta compatibilidade com os motores de compressão-ignição. Apesar disto, sua produção a partir da transesterificação gera uma grande quantidade de glicerol como co-produto (entre 10 e 100 kg por tonelada de diesel produzido, Figura 11a). Devido a necessidade química do uso completo dos átomos de carbono e o alto preço dos óleos vegetais em comparação com os estoques fósseis, o lucro associado ao biodiesel é aproximadamente a metade do produzido com o diesel tradicional proveniente do petróleo (Figura 11b),¹⁴⁰ o que acaba prejudicando a sua competitividade no mercado. Deste modo, alguns países oferecem subsídios governamentais em busca da redução na dependência de combustíveis fósseis ou no mínimo a substituição parcial dos combustíveis convencionais pelos bio-derivados a médio prazo, como na União Européia, Estados Unidos e Brasil. A economia atômica sub-ótima do processo obviamente tem implicações chave a nível ambiental, se, por exemplo, o glicerol for descartado como lixo.¹⁴¹

Nos anos 90, o glicerol bio-derivado era vendido como cosmético farmacêutico e a indústrias alimentícias, tendo em vista o uso deste composto como humectante, excipiente, aditivo etc. A quantidade de glicerol introduzida no mercado em 1995 (100 kton) era suficiente para satisfazer a demanda comercial destes nichos e para o abandono da produção tradicional de trióis baseada no propileno. Desde então, a quantidade de glicerol no mercado aumentou a uma taxa anual de 10-20% até 3,5 Mt por ano em 2015 (Figura 11c),¹⁴¹ causando um excesso na oferta e preços baixos. O uso do estoque de

glicerol para a síntese de produtos químicos de alto valor agregado foi concebido como uma estratégia atraente para tornar o problema uma oportunidade e promover o conceito da economia circular. Assim, esforços substanciais são focados na conversão do glicerol em um leque de produtos químicos valiosos, construção de blocos de polímeros, combustíveis e aditivos de combustíveis.¹⁴¹



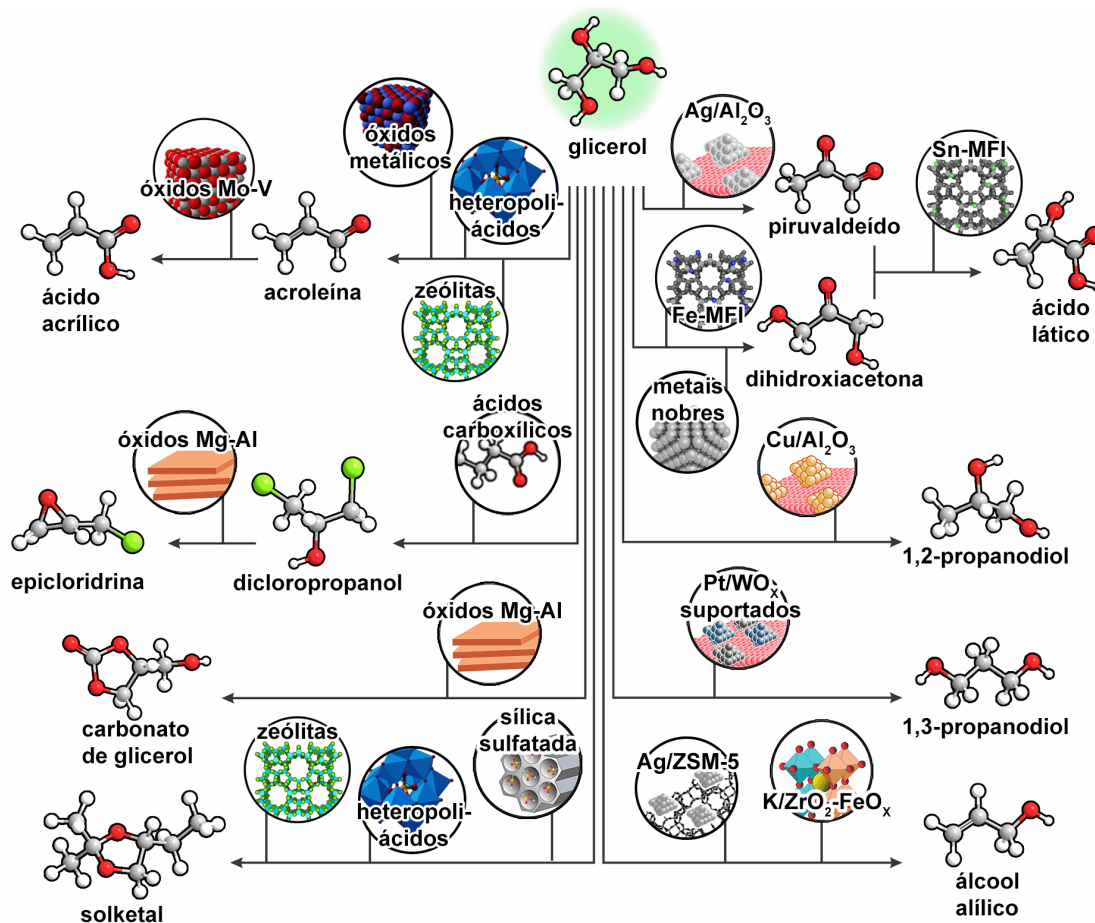
Fonte: Adaptado de Lari, G. M.¹⁴¹

Figura 11 - Reação de transesterificação para a produção do biodiesel (a), comparação dos lucros na conversão do petróleo em combustíveis tradicionais e dos óleos vegetais em biodiesel (b), disponibilidade do glicerol de 2008 a 2017 e sua previsão até 2020 (c) e preço e procura de mercado dos derivados do glicerol (d).

O foco da valorização do glicerol é restringido em produtos, como químicos especializados e intermediários de plásticos, que possuem um tamanho de mercado comparável a disponibilidade global do glicerol e alto valor agregado, assim permitindo alto benefícios econômicos (Figura 11d). O ácido láctico e acrílico, carbonatos de glicerol, propanodióis, epicloridrina e o álcool alílico surgiram como os produtos valorizados que mais preenchem essas características. Já que estes produtos mantêm a

cadeia C3 principal e um alto grau de funcionalização, uma alta economia atômica é estabelecida nas suas sínteses a partir do glicerol.¹⁴¹

Como exemplo, a aplicação do glicerol na síntese da epicloridrina já se tornou uma realidade industrial com o investimento da Solvay em uma planta de epicloridrina baseada no glicerol de 100.000 t/ano na Tailândia. Este processo é economicamente muito atrativo, quando comparado com alternativas de uso do glicerol bruto, já que o valor desta conversão é 3 vezes maior do que a conversão em combustíveis de transporte e 10 vezes melhor que a queima na geração de eletricidade. Assim, o potencial econômico da aplicação do glicerol como molécula plataforma levando a diversos químicos é notável, mas ainda é necessário o estabelecimento da indústria química bio-baseada.^{142; 143} Os produtos e os processos envolvidos na aplicação do glicerol como molécula plataforma e os catalisadores envolvidos no processo estão expostos na Figura 12.



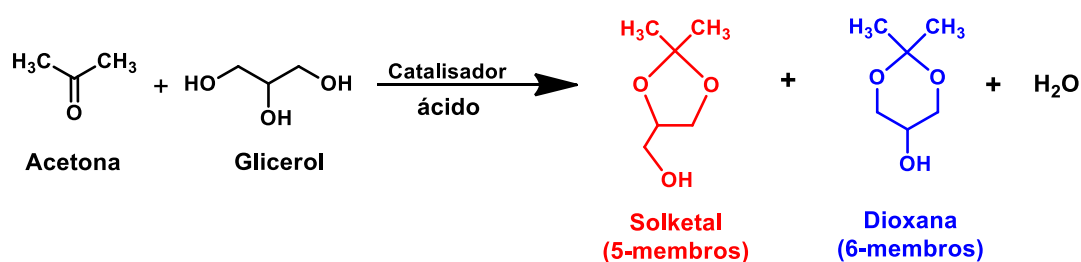
Fonte: Vieira, L.H. Tese de doutorado, 2018.¹⁴⁴

Figura 12 - Processos que usam o glicerol como molécula plataforma e seus respectivos catalisadores.

Neste trabalho, o foco será dois dos processos catalíticos catalisados por sítios ácidos, a cetalização do glicerol em aditivos de combustíveis e a desidratação do glicerol à acroleína. Estes processos e algumas particularidades de cada um deles estarão descritas nas próximas sessões.

1.3.1 Cetalização do glicerol em aditivos de combustíveis

A produção de acetais e cetais provenientes da conversão do glicerol com aldeídos e cetonas é considerada uma das mais promissoras aplicações do glicerol como intermediário químico.^{145; 146; 147} A reação de cetalização entre o glicerol e a acetona é dada na Figura 13, onde o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolane-4-metanol) é formado como produto da condensação sob um catalisador ácido. O solketal pode ser utilizado como aditivo em combustíveis para reduzir a emissão de material particulado e para melhorar as propriedades anti-congelantes dos combustíveis líquidos de transporte.¹⁴⁸ Este composto também ajuda na redução da formação de goma na gasolina, principalmente no Brasil, onde a maior parte desta provém do craqueamento catalítico com alta concentração de olefinas e por esse motivo mais suscetível à formação da goma.¹⁴⁹ Além dessas vantagens, o solketal também apresenta uma estabilidade oxidativa e uma melhora na viscosidade do combustível sem alteração na densidade, essas propriedades são desejadas para um aditivo de combustíveis de transporte.¹⁵⁰ O composto metil-tert-butil éter (MTBE) foi muito usado como o mais importante aditivo de gasolina nas últimas décadas, mas seu uso tem sido descartado devido às suas propriedades carcinogênicas,¹⁵¹ especialmente por causa do seu acúmulo nas fontes de água. O solketal também já foi relatado como um solvente versátil, um plastificante na indústria de polímeros e um agente solubilizante e de suspensão para preparações farmacêuticas.¹⁵² Assim, a necessidade de um aditivo em potencial, que não é perigoso aos humanos ou que se decomponha no meio-ambiente para prevenir danos, é alta e o solketal mostra-se como uma grande alternativa nesse cenário.¹⁵³



Fonte: a autora.

Figura 13 - Esquema da reação de cetalização do glicerol com a acetona.

O maior desafio envolvido na reação de cetalização do glicerol é a formação de água como co-produto, a qual cria uma barreira termodinâmica e cinética para altas conversões do glicerol ao solketal. A escolha do processo a ser utilizado e do catalisador devem superar este aspecto da reação, ou com o deslocamento do equilíbrio aos produtos com a adição de reagente em excesso ou pela remoção da água do meio reacional.¹⁵⁴

A aplicação de zeólitas nessa reação demonstra sofrer influência no desempenho devido à quantidade e a natureza da acidez do material. Os sítios ácidos fortes apresentam um efeito majoritário na atividade catalítica quando comparado com o sítios ácidos fracos.¹⁵⁵ A conversão do glicerol depende da natureza ácida da zeólita (variando de 80% a 15%) enquanto a seletividade permanece praticamente constante. Entretanto, há um fator significativo na reatividade de zeólitas nas reações de cetalização relacionado ao tamanho dos poros presentes na estrutura zeolítica e os efeitos estéricos causados pelos canais microporosos.¹⁵⁶ Esse efeito foi descrito pela aplicação das zeólitas BEA e MFI que apresentaram uma atividade catalítica baixa, mesmo com uma forte acidez, e isso foi explicado pelos poros estreitos, os quais não permitem que a reação ocorra nos sítios ácidos internos à estrutura.^{157; 158}

Outro aspecto importante dessa reação é que com o aumento do caráter hidrofóbico do catalisador, a interação do glicerol com a superfície pode ser afetada e resultar em uma seletividade modificada.¹⁵⁹ A otimização da polaridade/acidez das zeólitas hidrofóbicas tem um grande potencial para aprimorar o desempenho desses catalisadores na valorização de misturas de glicerol-água pela reação do glicerol com aldeídos e cetonas na produção de acetais cíclicos.¹⁶⁰ Com o aumento da razão Si/Al, há um aumento na hidrofobicidade, ou seja com uma diminuição dos sítios ativos, uma situação ótima é criada entre o número de sítios ativos e o declínio da atividade catalítica devido à desativação (hidrofobicidade da superfície do catalisador). Na reação de acetalização do glicerol com formaldeído, o melhor desempenho foi encontrado para a zeólita BEA com razão Si/Al 50 preparada em meio de fluoreto (menos silanóis expostos na superfície).¹⁶⁰

Os pontos fundamentais dessa reação foram sumarizados por Nanda, M.R.¹⁵⁴ e serão apontados abaixo: (1) a reação de conversão do glicerol ao solketal pode ser realizada usando tanto um catalisador homogêneo quanto heterogêneo, entretanto a utilização dos catalisadores heterogêneos tem preferência, tendo em vista as muitas deficiências dos catalisadores homogêneos, como a dificuldade na recuperação do

catalisador, a corrosão dos sistemas e as preocupações ambientais e econômicas com o descarte do efluente. Portanto, a exploração dos catalisadores ácidos heterogêneos para o processo de cetalização do glicerol é importante; (2) a reação de cetalização tem uma constante equilíbrio muito baixa, por isso, para atingir altas conversões de glicerol, é necessário o deslocamento do equilíbrio em direção à formação do solketal, ou pela adição em excesso de acetona ou pela remoção contínua da água gerada no meio, como já destacado anteriormente; (3) os melhores rendimentos de solketal foram atingidos por catalisadores como as resinas Amberlyst, Al-SBA-15 e zeólitas. As condições de reação com melhores resultados são catalisadores de alta acidez, altas proporções acetona/glicerol e temperaturas brandas (<70 °C); (4) o uso direto do glicerol cru (proveniente da produção do biodiesel, sem tratamento de purificação prévio) pode causar problemas como a desativação do catalisador (por envenenamento dos sítios ativos por impurezas) ou pelo entupimento do reator (devido à deposição de compostos orgânicos com alto ponto de ebulição ou sais inorgânicos).¹⁵⁴

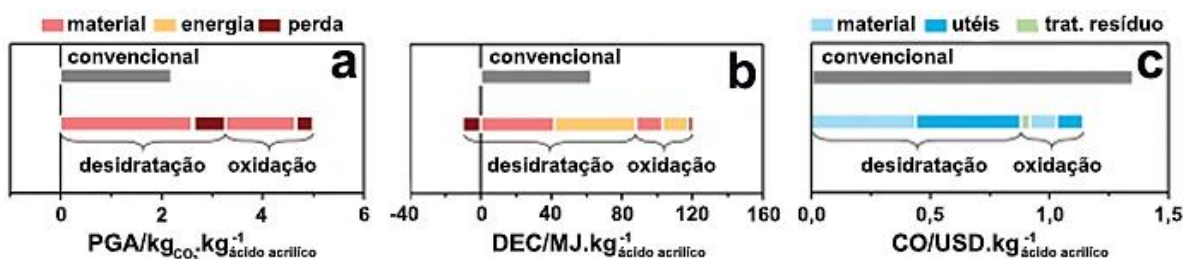
1.3.2 Produção de ácido acrílico via acroleína como intermediário

O ácido acrílico é uma importante matéria-prima para a preparação de compostos poliméricos, como plásticos, tintas, revestimentos e adesivos.¹⁶¹ Este composto é preparado a partir do propileno em uma escala mundial de 6 Mt/ano até 2020.^{162; 163} Para ajudar na manutenção deste crescimento, rotas baseadas no glicerol para a síntese do ácido acrílico têm sido propostas, entre estas a que envolve a desidratação do glicerol à acroleína seguida por uma etapa de oxidação é a mais atraente.¹⁴¹

A primeira transformação requer o uso de uma função ácida de Brønsted para produzir o 3-hidroxiopropanal, o qual é logo em seguida desidratado para acroleína sob as condições de reação tipicamente aplicadas.^{164; 165} De fato, este tipo de sítios possibilita a protonação da hidroxila secundária (ou seja, a mais básica), facilitando a eliminação do grupo hidroxila central. Para a transformação da acroleína ao ácido acrílico, um processo comercial já existe, o catalisador empregado nesta reação é composto por óxido misto de Mo-V dopado com uma variedade de metais de transição, incluindo Fe, Mn, W, Co etc, os materiais de última geração rendem até 85% de ácido acrílico.¹⁴¹ O uso de catalisadores bifuncionais ou a mistura de duas fases ativas separadas tem sido explorado,^{166; 167; 168} mas devido às diferenças entre as necessidades térmicas de cada etapa, os melhores

desempenhos foram obtidos conduzindo as duas unidades em separado.^{169; 170} Em um reator em série, um rendimento a ácido acrílico de 60% pode ser atingido.¹⁴¹

Em uma publicação recente, este processo em duas etapas foi escolhido para um modelo de uso em biorefinarias, levando em consideração os custos envolvidos no processo como um todo.¹⁴¹ Além das duas etapas reacionais do processo, etapas de purificação e preparação da acroleína e uma outra para a oxidação deste intermediário e para isolar o ácido acrílico são necessárias. Ambos os reatores são baseados em um leito fixo e são operados em fase gás. A purificação da acroleína e do ácido acrílico é realizada pela combinação de unidades de vaporização e colunas de destilação. Este processo foi montado e calculado para a produção de ácido acrílico que obteve um potencial global de aquecimento de $4,9 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{kg}_{\text{ácido acrílico}}^{-1}$ e uma demanda de energia cumulativa de $115,2 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{ácido acrílico}}^{-1}$, ou seja, com uma sustentabilidade inferior ao da rota convencional baseada no propeno. Entretanto, os custos operacionais foram calculados de $1,18 \text{ USD} \cdot \text{kg}_{\text{ácido acrílico}}^{-1}$, um valor 35% menor do que o da tecnologia estabelecida. A etapa da desidratação contabilizou 60-82% da demanda do processo inteiro, por causa da baixa seletividade desta reação. Em geral, os serviços de energia e água são a principal contribuição de todos os indicadores, em particular, o calor necessário para a evaporação dos reagentes na entrada dos dois reatores e na separação intermediária e final dos produtos de cada etapa.¹⁴¹ Os valores de avaliação de todo o ciclo catalítico estão apresentados na Figura 14.



Fonte: Adaptado de Lari, G. M.¹⁴¹

Figura 14 - Valores avaliados para todo o ciclo catalítico para o potencial global de aquecimento (a), demanda de energia cumulativa (b) e custo operacional (c).

Estes valores indicam um aumento na competitividade e na compatibilidade ambiental do processo, as pesquisas futuras devem ser direcionadas no desenvolvimento de catalisadores mais seletivos e com maior capacidade de conversão de um fluxo concentrado.¹⁴¹ Assim sendo, a etapa de desidratação do glicerol a acroleína ainda

necessita de ajustes para a diminuição dos custos, com conseqüente aumento dos lucros provenientes deste processo, além de tornar o processo mais sustentável via o design de catalisadores para esta etapa.

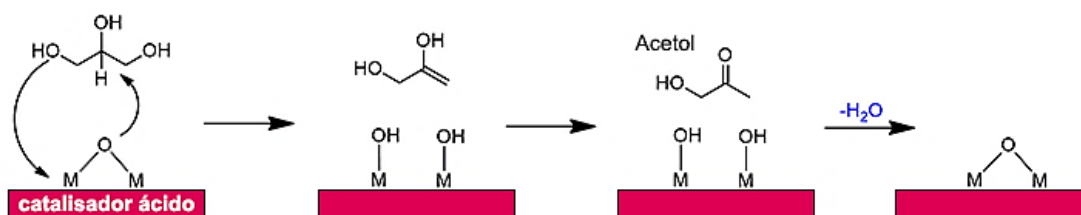
A acroleína é um intermediário importante, não só para o ácido acrílico, mas também em indústrias químicas e agrárias. Esta é usada na produção da DL-metionina, glutaraldeído, 1,2,6-hexanotriol, quinolina, pentarritrol, resinas cicloalifáticas epoxy e de químicos para tratamento de água, apesar disso, a maioria da acroleína bruta ainda é usada na manufatura do ácido acrílico.^{171; 172; 173} Atualmente, a acroleína é sintetizada via oxidação seletiva do propileno, enquanto a desidratação do glicerol para a acroleína é um rota alternativa e tem sido extensivamente investigada. A desidratação do glicerol à acroleína é investigada principalmente na fase gás usando reatores de fluxo, e geralmente catalisadores sólidos ácidos são aplicados.¹⁷⁴

O mecanismo, que geralmente é aceito para essa reação, estabelece que os sítios ácidos de Brønsted favorecem a formação da acroleína, enquanto que os sítios ácidos de Lewis favorecem a formação de outro produto de desidratação, o acetol.¹⁶⁴ A desidratação do glicerol nos sítios ácidos de Brønsted começa com a protonação da hidroxila secundária do glicerol, e o intermediário resultante libera um íon H_3O^+ para formar o composto 1,3-dihidroxiopropano seguido por um arranjo ceto-enólico para a formação do 3-hidroxiopropanaldeído, e a acroleína é finalmente gerada depois da desidratação adicional do 3-hidroxiopropanaldeído, o esquema do mecanismo de reação via sítios ácidos de Brønsted e de Lewis está mostrado na Figura 15.¹⁶⁴

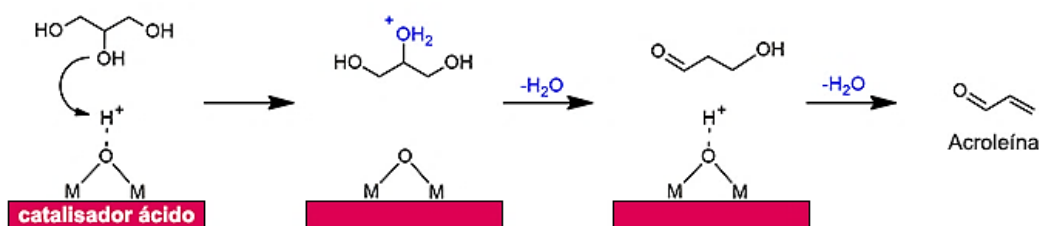
A primeira desidratação do mecanismo foi determinada como etapa limitante do processo com base em estudos cinéticos usando a zeólita ZSM-5 e nanoesferas de aluminosilicofosfato como catalisadores.¹⁷⁵ Para a desidratação do glicerol realizada sob sítios ácidos de Lewis, o intermediário 2,3-dihidroxiopropeno é gerado através de uma transferência da hidroxila terminal do glicerol para o sítio ácido de Lewis. O acetol é finalmente formado pela tautomerização do 2,3-dihidroxiopropeno. Vale a pena mencionar que sítios ácidos de Lewis hidratados podem ser formados durante a reação com a possibilidade de agirem como um pseudo sítio ácido de Brønsted.¹³⁸ O mecanismo de reação da desidratação do glicerol foi estudado por cálculos teóricos usando o óxido de nióbio como catalisador,¹⁷⁶ que apoia o mecanismo proposto por Alhanash, A. *et al*¹⁶⁴, e os autores concluíram que os sítios ácidos de Brønsted na nióbia favoreceram a formação da acroleína e os sítios ácidos de Lewis favoreceram a formação do acetol.

A catálise heterogênea é um método atrativo para a conversão do glicerol em acroleína e o desenvolvimento de catalisadores sólidos efetivos e estáveis são o ponto chave. Vários trabalhos na literatura relatam o uso de catalisadores ácidos, geralmente pertencentes a quatro grupos distintos: heteropoliácidos,^{177; 178; 179} zeólitas,^{165; 180; 181; 182} óxidos metálicos,^{183; 184; 185} e catalisadores fosfatos.^{186; 187; 188}

Desidratação do glicerol via sítio ácido de Lewis



Desidratação do glicerol via sítio ácido de Brønsted



Fonte: Baseado de Lari, G. M.¹⁴¹

Figura 15 - Esquema do mecanismo de reação da desidratação do glicerol via sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

As zeólitas têm sido amplamente aplicadas como catalisadores na desidratação do glicerol à acroleína. As zeólitas de diferentes estruturas apresentam atividades catalíticas e estabilidades distintas, a maior seletividade à acroleína registrada até então é de 99,5% com uma conversão do glicerol de 89% sob a zeólita HY a 250 °C em fase líquida.¹⁸⁹ Estes materiais também desativam rapidamente na maioria dos casos. Por causa da sua estrutura de poros pequenos, a utilização das zeólitas como catalisador traz benefícios no estudo dos efeitos provenientes da estrutura do catalisador e do tamanho de poros, com o objetivo de estudar a formação do coque e a desativação catalítica.¹⁷⁴

A força dos sítios ácidos, determinada por indicadores de Hammett, também já foi correlacionada com a seletividade a acroleína.¹⁹⁰ Os catalisadores que apresentam força ácida de $-8,2 \leq H_0 \leq -3,0$ (como HZSM-5 ou SAPO-34) exibiram altas seletividades à acroleína (entre 60 e 70%), enquanto que ácidos fortes ($H_0 \leq -8,2$, como a zeólita BEA) e

ácidos fracos ($-3,0 \leq H_0 \leq +6,8$, como a sílica SBA-15) proporcionou menores seletividades à acroleína (entre 40-50% e <30%, respectivamente).¹⁹⁰ A diminuição da seletividade à acroleína sob catalisadores com maior força ácida foi atribuída à formação severa de coque.¹⁹⁰ Deve-se ressaltar que a medida de acidez por indicadores de Hammett pode subestimar a acidez das zeólitas devido à natureza volumosa dos indicadores.¹⁹⁰ Do ponto de vista mecanístico, um estudo de espectroscopia na região do infravermelho da desidratação do glicerol sob zeólitas ZSM-5 concluiu que o grupo hidroxila no carbono secundário foi desidratado primeiro, seletivamente.¹⁹¹

Diante destes avanços, percebe-se necessidade na melhoria da seletividade à acroleína, com condições de reação apropriada, além do uso de um catalisador ajustado que aperfeiçoe ao máximo o processo, para sua possível aplicação em bio-indústrias.

Capítulo 2: Síntese direta de zeólitas MWW hierárquicas na presença de organossilanos

2.1 Motivação

O campo de estudo em sólidos microporosos e zeólitas de mesma família tem sido revitalizado ao longo dos anos pela tendência na busca da melhoria da acessibilidade e do transporte de moléculas nestes materiais.^{65; 73; 192; 193} Apesar das zeólitas apresentarem uma combinação única de propriedades, entre elas a acidez e a seletividade de forma, estes catalisadores são subestimados em muitas reações industriais devido a restrição da difusão imposta pelos poros e cavidades com dimensões nanométricas.⁶²

A principal razão pela procura de zeólitas mesoporosas está relacionada ao amplo uso destes catalisadores na indústria química e as perspectivas de aumento no emprego desses materiais em novos processos catalíticos e nas melhorias dos que já são implementados. Visando superar esses limites difusionais e conseqüentemente criar propriedades singulares, o conceito de zeólitas hierárquicas tem surgido e atraído atenção significativa de pesquisadores das áreas de ciência dos materiais e catálise.^{62; 65; 194}

As zeólitas hierárquicas apresentam uma porosidade secundária, em adição aos microporos característicos, presentes nos materiais zeolíticos. O segundo nível de poros pode apresentar diferentes tamanhos, de supermicroporos a, até mesmo, macroporos. O tamanho e a forma destes poros são fortemente dependentes do método de síntese utilizado.⁷³ A aplicação destes materiais em diversas reações melhoram o desempenho catalítico devido à combinação dos sistemas de poros (micro-, meso-, macroporos) com a acidez intrínseca das zeólitas.¹⁹⁵ Além do mais, nas zeólitas hierárquicas, os sítios ácidos de Brønsted estão localizados nas paredes dos mesoporos, ou seja, na superfície externa do material,¹⁹⁶ aprimorando a acessibilidade e a difusão dos reagentes e produtos sendo uma grande alternativa de catalisador sólido ácido para reações que envolvam moléculas volumosas.¹⁹⁷

Os métodos de síntese de zeólitas hierárquicas mais comuns são: (1) métodos com direcionadores de estrutura, os quais são adicionados durante o processo de cristalização das zeólitas e (2) métodos sem direcionadores com procedimentos pós-sintéticos.¹⁹³ O uso de moléculas orgânicas flexíveis (*e.g.* surfactantes, polímeros ou direcionadores de estrutura) como moldes moles é extensivamente aplicado.¹⁹⁸ Com este método, o tamanho

do poro é facilmente manipulado usando diferentes tipos de surfactantes com tamanhos de cadeia variáveis.¹⁹⁹

O uso de organossilanos como direcionadores de mesoporos foi relatado pela primeira vez por Choi *et al.* na síntese de zeólitas com estrutura MFI com a geração de mesoporos de tamanho controlado pelo tamanho molecular do organossilano utilizado.⁸² Este material apresentou uma resistência proeminente na desativação por coque²⁰⁰ e uma ótima atividade catalítica em reações envolvendo moléculas volumosas.²⁰¹ Baseado nesta metodologia, muitos estudos foram conduzidos com outros tipos de estruturas zeolíticas como LTA,⁸³ aluminofosfatos²⁰², entre outros, com tipos diferentes de organossilanos.

Muitas aplicações em potencial para as zeólitas hierárquicas surgem a partir da utilização do glicerol como matéria-prima, desde que produtos de tamanhos maiores podem ser sintetizados a partir desta molécula plataforma.²⁰³ A transformação do glicerol em acetais é facilmente desempenhada na presença de catalisadores ácidos, sendo uma aplicação promissora para o uso do glicerol proveniente da produção do biodiesel. Acetais provenientes do glicerol podem ser utilizados principalmente como aditivos nos combustíveis. Estes componentes reduzem a emissão de nitrogenados, CO, fuligem e melhoram as propriedades anti-congelantes em combustíveis para motores ou óleos lubrificantes.²⁰⁴

Acetais e cetais podem ser sintetizados a partir da reação do glicerol com o formaldeído e com a acetona, respectivamente, na presença de catalisadores ácidos. Geralmente, as reações de cetalização podem ser realizadas com ácidos minerais líquidos em uma catálise homogênea, como o ácido sulfúrico, ácido hidrolórico e ácido ortofosfórico. Entretanto, estes ácidos homogêneos são difíceis de recuperar e causam preocupações ambientais e econômicas. Estas desvantagens podem ser resolvidas com o uso de catalisadores sólidos.^{205; 206} Diversos catalisadores sólidos ácidos foram aplicados na reação de cetalização do glicerol, como a resina ácida Amberlyst,²⁰⁷ heteropoliácidos,²⁰⁸ silicatos mesoestruturados modificados,²⁰⁹ argila montmorilonita²¹⁰ e também zeólitas com diferentes estruturas.^{211; 212}

A reação de cetalização leva a formação de moléculas volumosas como produtos e a aplicação de zeólitas essencialmente microporosas causa problemas de acessibilidade, a zeólita MFI apresentou baixa atividade catalítica na reação de cetalização do glicerol com a acetona devido aos seus poros estreitos.²¹³ Assim, a zeólita de estrutura MWW surge como uma boa alternativa, já que a abertura do poro nesta estrutura é maior e pode

incluir uma esfera de diâmetro máximo de 0,96 nm, ao invés de 0,63 nm como na estrutura MFI.¹

Buscando a melhoria das zeólitas na cetalização do glicerol, as zeólitas MWW hierárquicas foram sintetizadas na presença de organossilanos para superar as limitações estruturais para essas reações. Foi investigada a porosidade e a acidez dos materiais como principal característica para aperfeiçoar o desempenho catalítico das zeólitas frente a esta reação. Em termos de acessibilidade, a presença de mesoporos pode assistir a difusão dos reagentes e produtos dentro das cavidades da estrutura MWW.

2.2 Procedimento Experimental

2.2.1 Síntese das zeólitas MWW hierárquicas

Os reagentes utilizados na síntese das zeólitas MWW micro-mesoporosas foram sílica pirolisada (200 m²/g), aluminato de sódio (Na₂Al₂O₄), hidróxido de sódio (NaOH), hexametilenoimina (HMI) e os organossilanos ((CH₃CH₂O)₃Si(CH₂)_nCH₃, n = 7, 11 e 17 e (CH₃O)₃Si(CH₂)_nCH₃ com n = 15), todos os reagentes foram fornecidos pela Sigma-Aldrich.

A síntese consistiu na preparação de duas soluções. Primeiramente, 3% em massa do organossilano (1,56 g) foi misturado com o direcionador (HMI - 6,38 g) e agitado por 24h em temperatura ambiente (A). Em seguida, uma mistura foi preparada adicionando água destilada (34,70 g), hidróxido de sódio (0,51 g), aluminato de sódio (0,41 g) e agitados até completa dissolução (B). A mistura A foi adicionada gota a gota na mistura B sob agitação vigorosa a 50°C por 30 min. Finalmente, adicionou-se a sílica pirolisada lentamente sob agitação e a mistura reacional foi envelhecida por mais 30 min. A composição em mol da mistura foi de 50 SiO₂: 1 NaAl₂O₃: 6 NaOH: 30 HMI: 900 H₂O: 2 (CH₃CH₂O)Si(CH₂)_nCH₃. A mistura foi transferida para uma autoclave, aquecida até 150 °C e tombada a 10 rpm por 10 dias. Após esse período, os precipitados foram separados e lavados com água destilada até pH 7 e secos a 100 °C por um dia, antes da calcinação a 580 °C por 3 h em uma rampa de 2 °C/min. Após a calcinação, as zeólitas foram convertidas para a forma ácida por três trocas iônicas consecutivas com uma solução de 0,1 mol/L NH₄NO₃ e subsequente calcinação a 500 °C por 2 h sob ar atmosférico.

2.2.2 Caracterização dos catalisadores

As transformações estruturais do precursor lamelar das zeólitas MWW para as zeólitas tridimensionais foram identificadas por análises de difração de raios-X *in situ*. Os experimentos foram executados durante a calcinação dos precursores zeolíticos sob fluxo de 20% de O₂ e 80% de He na linha de luz XPD no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os dados foram coletados em alta resolução empregando cristais Si(111) e um detector Mythen. O tratamento térmico foi realizado com o aumento da temperatura até 600 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, usando um espectrômetro de massas acoplado ao forno para monitorar a saída dos produtos. As medidas de difração foram feitas no intervalo de 2θ entre 5° e 40° levando 2 min para a aquisição de cada difratograma.

As zeólitas, tal como sintetizadas, foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear de ¹³C com polarização cruzada (RMN CP MAS ¹³C) para constatar a incorporação dos direcionadores na estrutura zeolítica. Para as medidas, o instrumento Bruker Avance III 400 MHz WB equipado com uma sonda de 4 mm e operado com uma taxa de rotação de 12 kHz foi utilizado. Rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro externo foram utilizados como porta-amostra e preenchidos com o mesmo volume de amostra. As condições experimentais foram: frequência de 100,61 kHz, largura do pulso de 3,8 ms e tempo de contato de 2000 ms. As medidas de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si com polarização cruzada (RMN MAS CP) e de ²⁷Al (RMN MAS) também foram utilizadas para caracterizar as amostras. Para ambas as medidas, foi utilizado o espectrômetro Varian INOVA 500 MHz com uma sonda de 4 mm e taxa de rotação de 14 kHz.

As razões molares Si/Al foram calculadas por análise química usando espectroscopia de absorção atômica com o espectrômetro Optima 8000 ICP-OES. As amostras foram previamente abertas com H₂SO₄ e HF.

O tamanho do cristal e a morfologia foram examinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o instrumento FEI Magellan 400 L. As amostras foram depositadas em uma fita de carbono em porta-amostras de alumínio e recobertas com carbono.

As diferenças na porosidade entre as amostras foram avaliadas pela fisissorção de nitrogênio a -196 °C executadas no equipamento Micromeritics ASAP 2020. Previamente, cada amostra foi degasada sob vácuo a 200 °C por 12 h. O método t-plot foi utilizado para o cálculo do volume de microporos e o método Barret-Joyner-Halenda (BJH) para a distribuição de mesoporos. O fator de hierarquia (HF) foi calculado para

amostras baseado na equação 1 como relatada por Pérez Ramirez *et al*, onde tem-se V_{micro} é o volume de microporos e V_{total} é o volume total de poros, ambos calculados pelo método t-plot, S_{meso} é igual área de mesoporos calculada pela subtração da área BET da área total e S_{BET} é a área BET do material obtida pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).²¹⁴

$$\text{HF} = \left(\frac{V_{\text{micro}}}{V_{\text{total}}} \right) \times \left(\frac{S_{\text{meso}}}{S_{\text{BET}}} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

A acidez dos catalisadores foi caracterizada por dessorção de amônia (NH_3) a temperatura programada. A medida foi realizada com aproximadamente 50 mg de amostra colocada em um porta-amostras de leito fixo em forma de U usando o equipamento Micromeritics Autochem II. As amostras foram previamente tratadas em He (60 mL/min) como gás de arraste a 500 °C por 1 h e resfriadas a 100 °C. Nesta temperatura, as amostras foram expostas a uma vazão de 1% de NH_3 em He (60 mL/min) e mantidas por 1 h nessas condições. A amônia fisissorvida foi removida sob vazão de He (60 mL/min) por 1 h. Após esse pré-tratamento, a temperatura foi de até 500 °C em uma taxa de 10 °C/min e a amônia dessorvida foi detectada por um detector de condutividade térmica (TCD). O detector foi calibrado previamente com concentrações conhecidas de amônia.

As medidas de adsorção de piridina seguidas por espectroscopia na região do infravermelho foram utilizadas para a avaliação da acidez das amostras, de acordo com a acessibilidade. Para essas medidas foi utilizado um espectrômetro Nicolet 8700 FTIR com um detector MCT/A. Cada espectro foi adquirido em 64 scans com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram ativadas a 450 °C por 1 h sob alto vácuo e resfriadas a 150 °C. Para determinar a força dos sítios ácidos, as amostras foram aquecidas a 250 °C, 350 °C e 450 °C por 1 h e um espectro foi adquirido após o resfriamento até 150 °C. A concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi determinada pela lei de Beer-Lambert usando a integral dos picos a 1445 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} , respectivamente. Os coeficientes de extinção molar utilizados foram determinados por Datka *et al*.²¹⁵

As medidas de ângulo de contato foram obtidas usando o Contact Angle System OCA, Dataphysics, acoplado com uma câmera CCD. Água (20 μL de água milli-Q) foi usada como solvente para avaliar a hidrofobicidade nas zeólitas. Os ângulos de contato entre a pastilha da amostra e a gota foram calculados com uma amostragem de duas medidas.

2.2.3 Reação de condensação do glicerol

A condensação do glicerol foi conduzida em fase líquida em um reator de batelada durante 2 h. Para um experimento foram utilizados 400 mg de glicerol e 2,37 g de acetona em uma razão em massa de 1:6, adicionados a um reator de vidro de 10 mL contendo 20 mg de catalisador. A mistura reacional foi magneticamente agitada a 40 °C. Os produtos foram analisados usando um cromatógrafo a gás (GC-2014, Shimadzu) equipado com uma coluna capilar (Rtx-1,30 m, 0,32 mm, 1 µm) e um detector de ionização de chama (FID) usando n-butanol como padrão interno (Cromatograma de reação no Apêndice A, Figura A1). Todos os tempos de retenção foram confirmados com a injeção dos padrões dos produtos. O cálculo da frequência de reação foi baseado na conversão do glicerol, os dados foram ajustados pela eq. 2, onde X% é a conversão e t igual o tempo em minutos. Os parâmetros a e b foram ajustados pelo método de mínimos quadrados considerando a conversão nos 5 pontos medidos em tempos diferentes (10, 20, 30, 60 e 120 min) e usados para calcular dX%/dt no tempo zero. A frequência de reação no tempo zero (TOF₀) foi calculada de acordo com a eq. 3, onde N₀ são os mols de glicerol adicionados no reator e mol H⁺ é a quantidade de prótons estimada na estrutura zeolítica a partir da quantidade de alumínio. O TOF₀ foi dividido por 100, pois a conversão foi calculada em porcentagem.

$$X\% = \frac{a \cdot t}{b + t} \quad (\text{eq. 2})$$

$$\text{TOF}_0 = \frac{N_0 \left(\frac{dX\%}{dt} \right)_{t=0}}{\text{mol H}^+ \cdot 100} \quad (\text{eq. 3})$$

O diâmetro cinético (σ) do glicerol foi estimado como a média entre os valores obtidos usando as eqs. 4 e 5, baseadas no ponto crítico de temperatura, pressão e volume do glicerol.²¹⁶

$$\sigma = 0,841(V_c)^{1/3} \quad (\text{eq. 4})$$

$$\sigma = 2,44 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3} \quad (\text{eq. 5})$$

onde V_c é o volume crítico (em cm³/mol), T_c é a temperatura crítica em Kelvin, e P_c é a pressão crítica (em atmosferas). Os dados de ponto crítico foram obtidos no Handbook de Química e Física.²¹⁷

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 A influência dos organossilanos na síntese das zeólitas MWW

As sínteses das zeólitas com estrutura MWW foram realizadas com organossilanos de cadeia longa, entre 8 e 18 átomos de carbono, para a obtenção de zeólitas micro-mesoporosas após o tratamento hidrotérmico. A interação entre a estrutura zeolítica e o organossilano são de grande interesse, já que a incorporação deste na zeólita é a peça chave para a formação dos mesoporos. Os materiais foram nomeados com o nome da estrutura zeolítica seguido pelo número de átomos de carbono na cadeia do organossilano utilizado na síntese, a zeólita MCM-22 microporosa foi adicionada em termos de comparação como amostra MWW.

Os difratogramas de raios-X das amostras são apresentados nas Figura 16 a 21 antes e durante o processo de calcinação. O padrão das zeólitas MWW é mantido, apesar da perda de cristalinidade com a inserção do organossilano. A síntese da zeólita referência foi realizada em 5 dias de tratamento hidrotérmico estático, já para as zeólitas micro-mesoporosas foram necessários 10 dias e rotação durante o tratamento hidrotérmico.

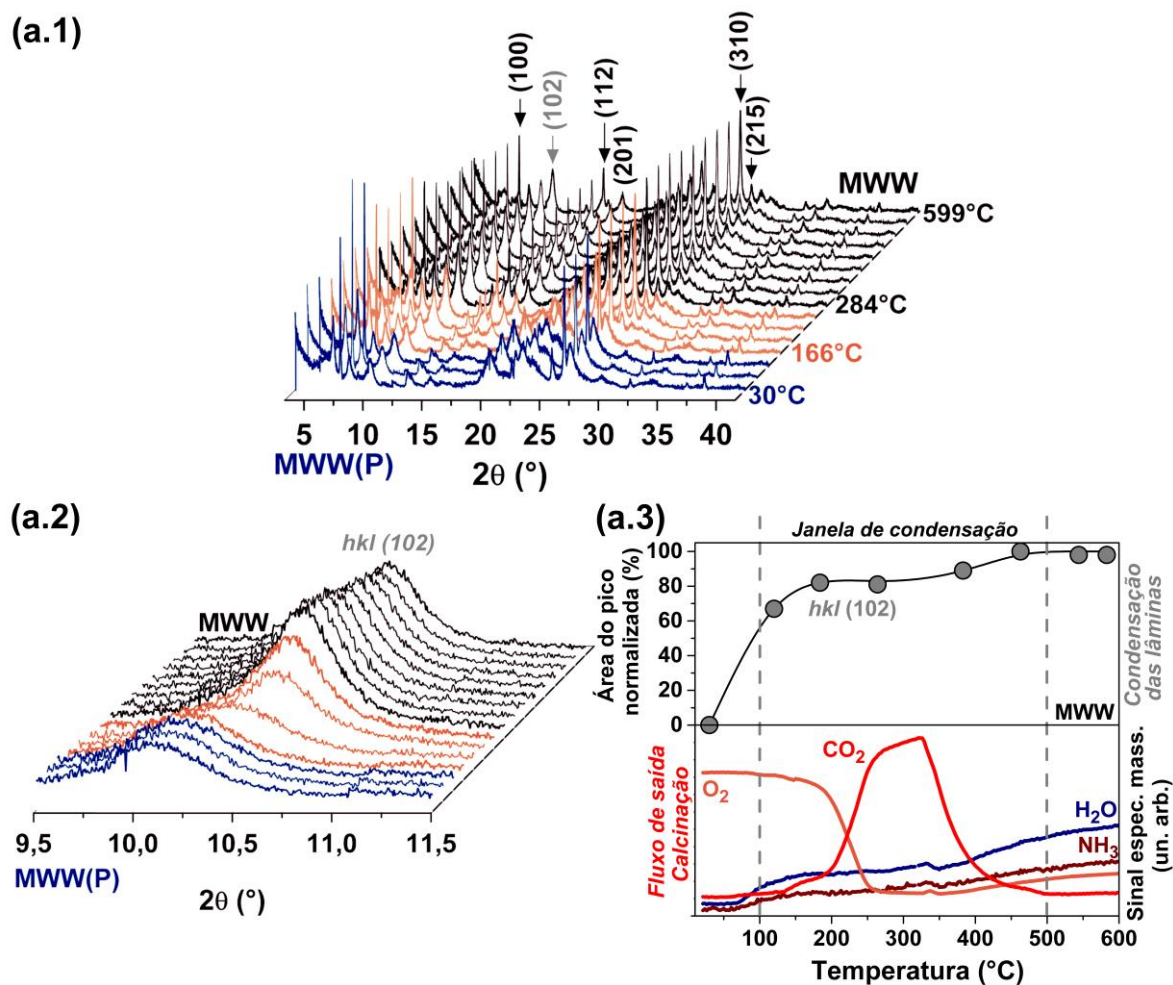
As zeólitas MWW apresentam interações interlamelares que foram atribuídas a partir dos difratogramas de raios-X no intervalo 2θ de 6 a 10°. A amostra do precursor lamelar MWW (P) apresentou dois picos próximos em 2θ de 6,5° e 7° caracterizado pelas reflexões (002) e (100), a primeira representa as interações interlamelares e a segunda as intralamelares. Os dois picos em 2θ 8,1 e 10° são relacionados às reflexões (101) e (102) que indicam o alinhamento tridimensional das lâminas e estes foram detectados em todas as amostras. As reflexões referentes aos planos (h00), (0k0) e (hk0) são intrínsecas às lâminas MWW. Já a intensidade dos picos depende da ordenação das lâminas no eixo c.²¹⁸ Conforme ocorre o processo de calcinação nota-se a intensificação do pico (102), correlacionado com o empacotamento das lâminas, sua presença demonstra a ordenação do material ao longo do eixo-c em todas as amostras,²¹⁸ mas nas amostras com organossilanos, este pico é menos intenso comparado com a zeólita referência MWW.²¹⁹

A condensação das lâminas é dependente do processo de calcinação, conseqüentemente a remoção e a quantidade de compostos orgânicos podem interferir nesse processo. Para acompanhar a calcinação, medidas de difração de raios-X *in situ* foram realizadas conforme o aumento da temperatura para a retirada das moléculas orgânicas.

Nos difratogramas de raios-X foi possível observar picos que são diretamente correlacionados a estrutura MWW tridimensional, devido a condensação das lâminas e a

alta ordenação no eixo c. A presença dos picos interlamelares (101) e (102) confirmaram o alinhamento das lâminas após o processo de calcinação, as intensidades relativas destes picos ao longo do processo de calcinação aumentaram de acordo com a diminuição da distância entre as lâminas. Assim, a área do pico foi determinada e a porcentagem do aumento substancial da área foi calculado e correlacionado ao maior empacotamento das lâminas com o tempo e a temperatura. A reflexão do plano (102) aparece na difração de raios-X nas Figura 16-21. Para o precursor MWW(P) referência, o processo de desidratação-condensação atingiu quase 100% a 100 °C. Entretanto para as zeólitas com organossilanos, esse processo foi gradual e mais lento e apenas a aproximadamente 450 °C, a condensação completa das lâminas foi concluída. A diferença entre a amostra de referência e as amostras modificadas com organossilanos sugerem que estas moléculas possam estar alocadas entre as lâminas evitando a rápida condensação do material.

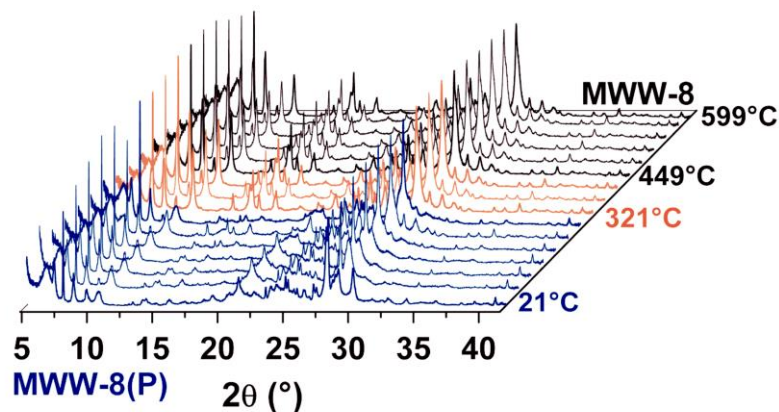
As Figura 16 a 20 também mostram os espectros de massas obtidos durante a calcinação dos materiais. A concentração de oxigênio (O₂) na atmosfera diminui quando o gás carbônico (CO₂) aumenta sua concentração, isso é causado pela queima do material orgânico presente nos poros. A zeólita MWW apresentou um perfil definido entre 130 °C e 430 °C, já as zeólitas com organossilanos apresentaram o início do aumento na concentração de CO₂ apenas em aproximadamente 400 °C e o processo não foi finalizado quando a temperatura atingiu 600 °C, indicando que um tempo adicional foi necessário para a remoção completa dos direcionadores de estrutura. A enorme diferença na janela de temperatura no processo de calcinação corrobora com a hipótese dos organossilanos interferirem no processo de condensação.



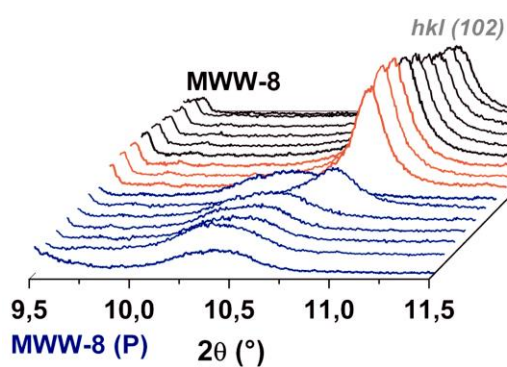
Fonte: a autora.

Figura 16 - Difratogramas de raios-X (a.1), DRX na região de 2θ 9,5 a 11,5° (a.2) e processo de condensação das lâminas (a.3) durante a calcinação da zeólita MWW.

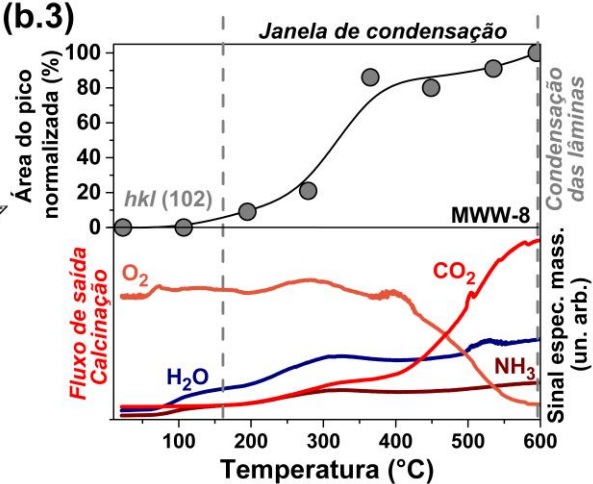
(b.1)



(b.2)

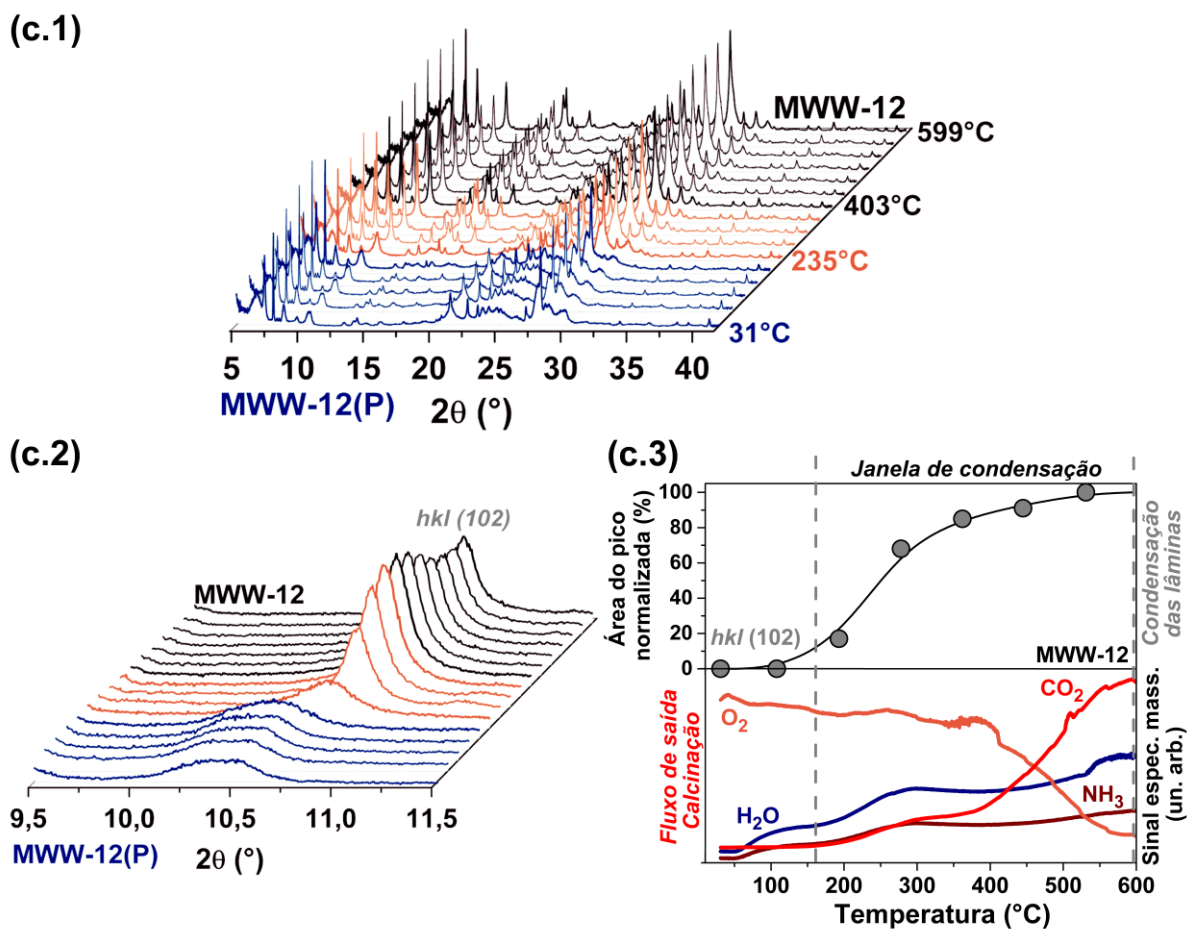


(b.3)



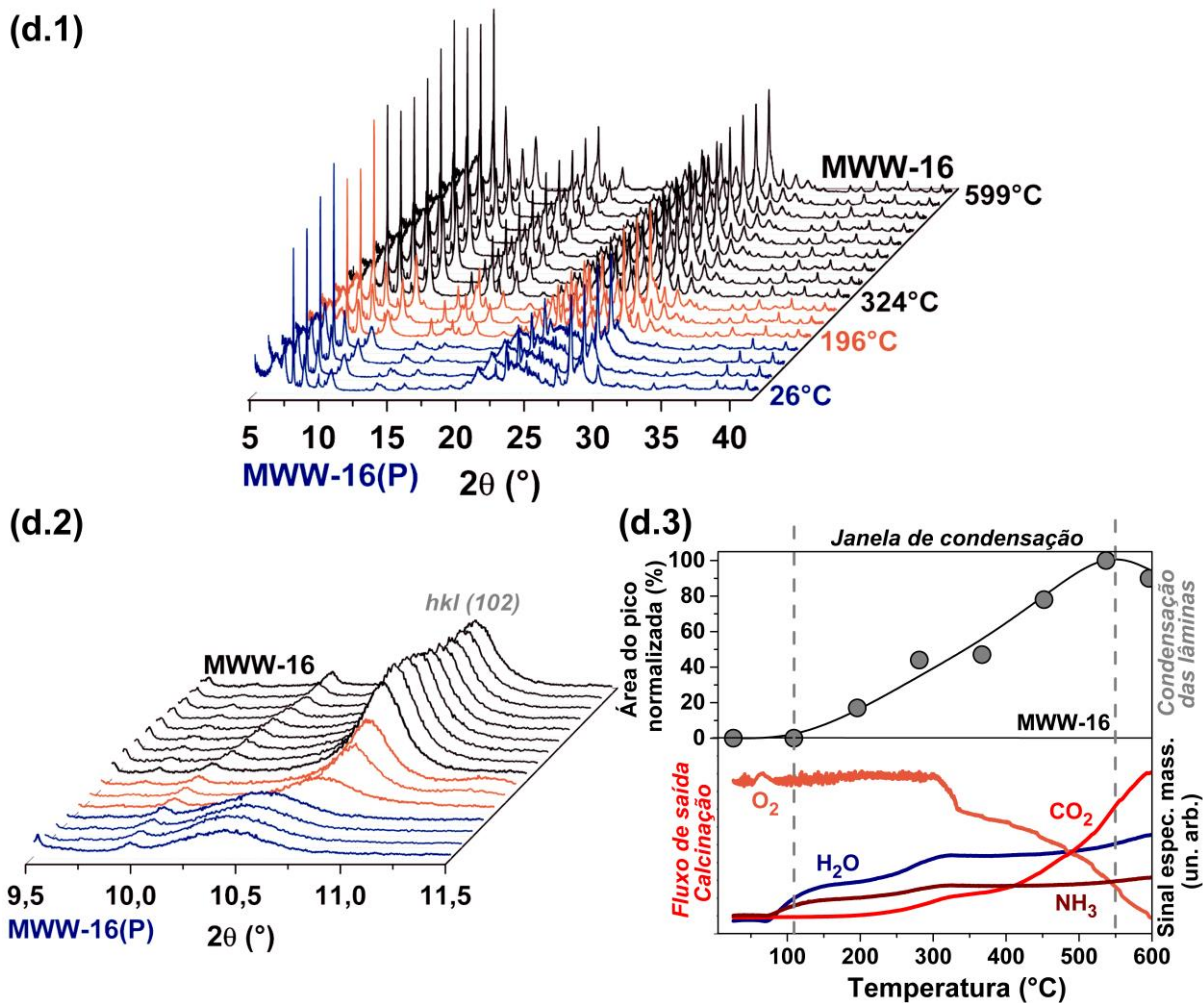
Fonte: a autora.

Figura 17 - Difratoformas de raios-X (b.1), DRX na região de 2θ 9,5 a 11,5° (b.2) e processo de condensação das lâminas (b.3) durante a calcinação da zeólita MWW-8.



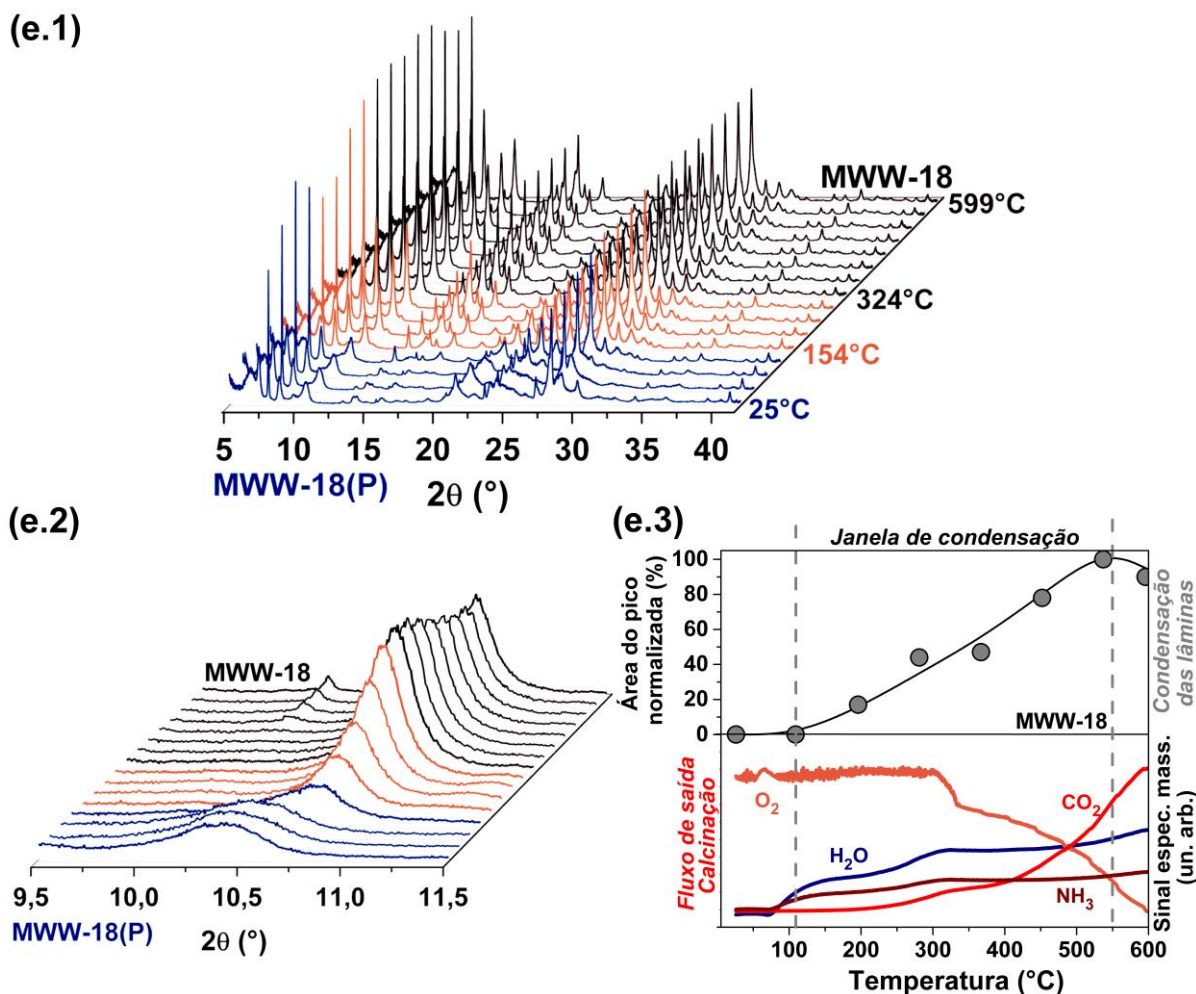
Fonte: a autora.

Figura 18 - Difratomogramas de raios-X (c.1), DRX na região de 2θ 9,5 a 11,5° (c.2) e processo de condensação das lâminas (c.3) durante a calcinação da zeólita MWW-12.



Fonte: a autora.

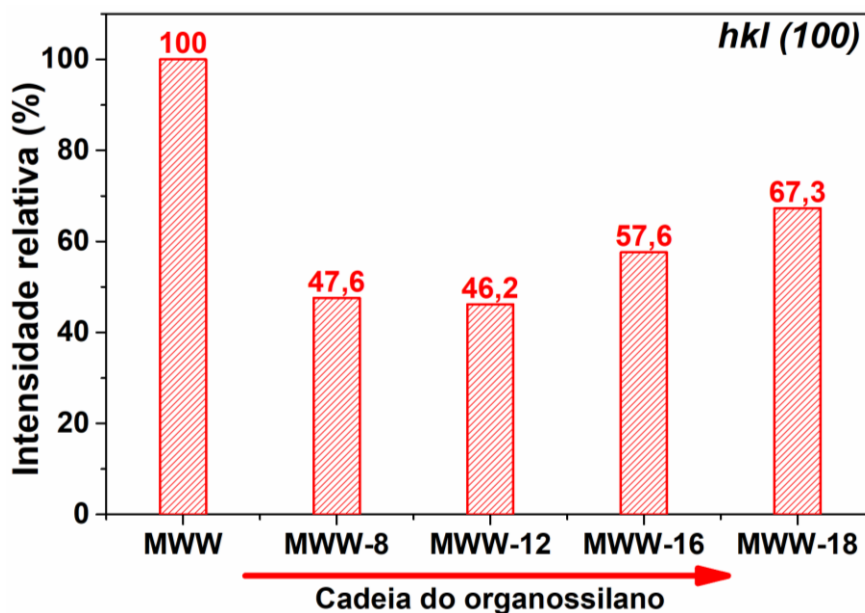
Figura 19 - Difratomogramas de raios-X (d.1), DRX na região de 2θ 9,5 a 11,5° (d.2) e processo de condensação das lâminas (d.3) durante a calcinação da zeólitas MWW-16.



Fonte: a autora.

Figura 20 - Difratogramas de raios-X (e.1), DRX na região de 2θ 9,5 a 11,5° (e.2) e processo de condensação das lâminas (e.3) durante a calcinação da zeólitas MWW-18

A cristalinidade das amostras foi determinada a partir do pico relativo ao plano (100), que é intrínseco as lâminas MWW. A adição de organossilanos prejudica a cristalização das zeólitas, influenciando diretamente na cristalinidade do material. A Figura 21 mostra a cristalinidade das amostras em função do tamanho da cadeia do organossilano, observou-se que conforme o aumento do tamanho da cadeia, há uma perda na cristalinidade comparada a zeólita MWW referência. Com o aumento da cadeia orgânica do organossilano, maior que 12 átomos de carbono, a cristalinidade tende a aumentar.

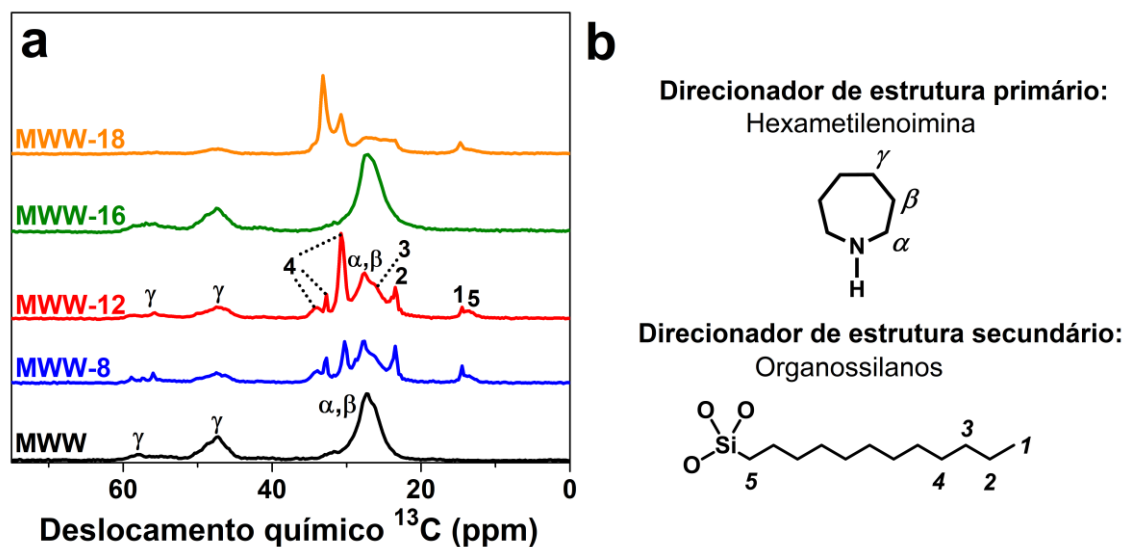


Fonte: a autora.

Figura 21 - Intensidade relativa baseada nas medidas de difração de raios-X das amostras calcinadas de acordo com o tamanho da cadeia orgânica do organossilano.

A informação estrutural e a localização do direcionador de estrutura nas zeólitas podem ser previstas pelo espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C . As amostras foram medidas tal como sintetizadas para indicar as moléculas orgânicas ocluídas e a geometria do espaço vazio intracristalino.^{106; 220} A Figura 22 introduz o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e a elucidação das moléculas orgânicas utilizadas como direcionador.

Os grupos funcionais e os seus respectivos deslocamentos químicos estão atribuídos nos picos apresentados na Figura 22a e nas moléculas esquematizadas na Figura 22b. Os sinais representados de α e γ são específicos ao direcionador de estrutura primário (hexametilenimina), o primeiro sinal em 25,5 a 27,2 ppm é atribuído aos $\text{C}\beta$ e $\text{C}\gamma$ localizados nos espaços inter- e intralamelar do precursor MWW. Os sinais localizados aproximadamente em ~48 e 58 ppm são específicos do $\text{C}\alpha$ em ambientes diferentes, gerados pela interação intensa entre as lâminas MWW e as moléculas do direcionador hexametilenimina (HMI). Esses deslocamentos químicos distintos destacam a localização do direcionador na estrutura, evidenciando diferenças nos canais e nos sistemas de poros entre as amostras.^{220; 221}



Fonte: a autora.

Figura 22 - Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C das amostras (a) e agentes direcionadores de estrutura (b).

As zeólitas com organossilanos mostraram deslocamentos químicos relacionados a cadeia orgânica do organossilano. O intervalo de 20 a 35 ppm são específicos do grupo CH_2 presente na cadeia orgânica. O deslocamento químico próximo a 13 ppm (5) foi atribuído a ligação C-Si, o que confirma que esta ligação ficou intacta mesmo após o tratamento hidrotérmico.⁸¹ No espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C não foi diferente, as zeólitas sintetizadas com organossilanos de cadeia com 8 e 12 átomos de carbono mostraram os deslocamentos químicos relacionados com a cadeia alquílica.

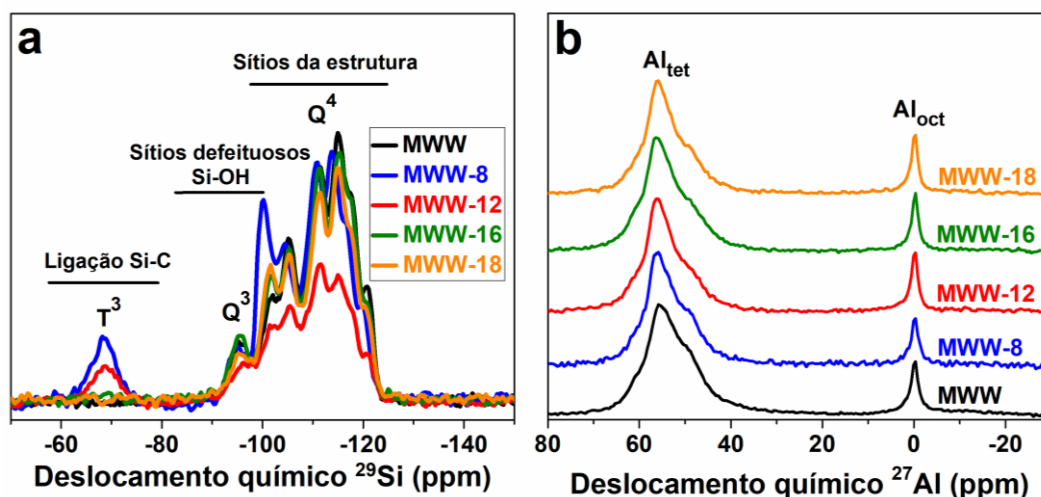
O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras tal como sintetizadas é apresentado na Figura 23a. Como o usual para a estrutura MWW foi possível detectar três deslocamentos químicos referentes a rede zeolítica que são (Q^3) Si(1Al) em -99 ppm, (Q^4) Si(0Al) entre -105 até -120 ppm e (T^3) indicativo da ligação Si-C presente no organossilano em -63 ppm. A ressonância T^3 está presente nas amostras MWW-8 e MWW-12, mostrando os grupos orgânicos que estão conectados a estrutura zeolítica, como $\text{RSi}(\text{OSi}_{\text{zeo}})_3$, entretanto nas outras amostras não foi possível identificar esse sinal, indicando que a quantidade de organossilano ligado nestas amostras é bem pequena.²²²

Um amplo intervalo de deslocamento químico respectivo a apenas um ambiente químico (Q^4) destaca a presença de sítios Si(0Al) inequivalentes e isso foi causado pela variação do ângulo Si-O-Si (de 138° para 164°) na estrutura.^{223; 224} Para a amostra MWW-

8, o pico em -100 ppm é mais intenso que o localizado em -104 ppm, o oposto do que ocorreu nas outras amostras. O organossilano com oito átomos de carbono na cadeia pode ter sido incorporado em maior quantidade, assim, existe a possibilidade da distribuição das moléculas de organossilano mudarem a distribuição do tamanho do ângulo entre Si-O-Si na rede zeolítica. Já para a amostra MWW-12, observa-se um espectro mais amplo e menos intenso, comparado às outras amostras e este comportamento é análogo à zeólita ITQ-2 (derivada esfoliada da MWW precursora), apesar de que a presença do pico em -119 ppm em todas as zeólitas evidenciam que a ordem a longa distância é mantida.²²⁵

A incorporação do alumínio nas zeólitas sintetizadas foi avaliada pelo espectro de ressonância magnética nuclear de ²⁷Al apresentado na Figura 23b. Todas as amostras exibiram um sinal principal em 61 ppm (Td3), 56 ppm (Td2) e 50 ppm (Td1), correspondentes ao alumínio tetracoordenado na estrutura zeolítica responsável pelos sítios ácidos de Brønsted. A diferença nos deslocamentos químicos para os alumínios Td1, Td2 e Td3 são causadas por sítios cristalográficos T diferentes. Este comportamento na distribuição do alumínio já foi detectado em outras estruturas zeolíticas,²²⁶ e principalmente na estrutura MWW.¹¹¹ O alumínio extra-rede foi detectado em 0 ppm e é correspondente ao alumínio hexacoordenado. Em zeólitas, os alumínios hexacoordenados, também chamados de octaédricos, são causados por agregados oxihidroxí de alumínio na superfície ou por partículas iônicas agindo como cátions de compensação na estrutura.

A área relativa dos picos (%Al_{rede} e %Al_{extra-rede}) fornece uma aproximação para o cálculo das razões Si/Al reais a partir da análise química. Os valores das razões Si/Al global (espectroscopia de absorção atômica) e na rede (baseado na porcentagem de alumínio na rede (%Al_{rede}) no espectro de ressonância magnética nuclear de ²⁷Al) foram comparados na Tabela 1. Nas amostras com organossilano houve uma diminuição do alumínio presente na rede comparadas com a zeólita referência, destacando que a incorporação do alumínio foi afetada pela incorporação e pelo tamanho da cadeia carbônica de cada organossilano utilizado. Nas zeólitas com organossilanos com 16 e 18 átomos de carbono na rede, não houve muita diferença na razão Si/Al global em comparação com a zeólita referência. A inserção de organossilanos de cadeias maiores (16 e 18 átomos de carbono) não interferiu muito na incorporação do alumínio na rede zeolítica e sim, na formação de alumínio extra-rede. Isto também pode ser um resultado obtido por causa de uma baixa incorporação na rede dos organossilanos com maiores cadeias carbônicas.



Fonte: a autora.

Figura 23 - Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si (a) e espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al (b).

A confirmação da incorporação dos organossilanos também foi analisada por termogravimetria. A diferença na perda de massa entre a amostra de referência e as zeólitas modificadas estão na Tabela 1, notou-se a maior perda de massa para as zeólitas MWW-8 e MWW-12, mesmo sendo os organossilanos de cadeias menores. Assim, as amostras com maior incorporação de organossilanos na rede são MWW-8 e MWW-12, ou seja, a incorporação foi limitada pelo tamanho da cadeia do organossilano.

A análise elementar quantificou a efetiva incorporação do organossilano na rede. A correlação da quantidade de carbono em relação ao nitrogênio ajuda a relacionar a quantidade de hexametilenimina (HMI) à incorporação do organossilano. As amostras MWW-8 e MWW-12 apresentaram valores altos de razão carbono e nitrogênio mesmo com as menores cadeias carbônicas, isso corrobora com o fato de que os organossilanos de menor cadeia apresentam uma incorporação mais efetiva na estrutura zeolítica do que os organossilanos com cadeias maiores.

A baixa incorporação dos organossilanos de cadeias maiores que doze carbonos, comprovada pelas análises termogravimétrica e elementar, explica também o comportamento dessas amostras nas técnicas de caracterização anteriores, como a maior cristalinidade baseada na intensidade relativa dos picos no DRX e a ausência de alguns sinais referentes a presença dos organossilanos no RMN de ^{29}Si e ^{13}C comparadas com as amostras com os organossilanos 8 e 12.

Tabela 1 - Composição química das amostras sintetizadas e caracterização morfológica.

Amostra	Si/Al _{global} ^a	Si/Al _{rede} ^b	TG ^c (%)	Relação OS/HMI ^d	Tamanho do agregado (µm)
MWW	33	46	20	0,0	25±0,8
MWW-8	43	52	25	0,4	6,5±1,0
MWW-12	54	75	24	0,2	8,9±1,3
MWW-16	34	46	23	0,0	5,1±1,0
MWW-18	36	54	23	0,2	5,3±1,0

a A razão Si/Al global foi determinada por análise química.

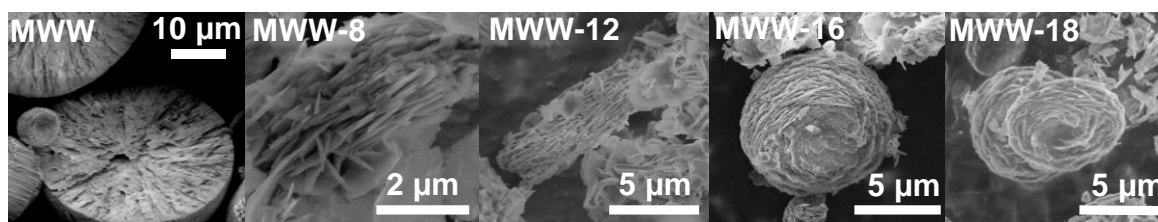
b Razão Si/Alrede foi estimada pela % Altetraédrico no espectro de RMN ²⁷Al.

c Perda de massa baseada na análise de termogravimetria.

d Relação hexametilenoimina/organossilano por grama de zeólita foi determinada por análise elementar.

e Medida a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A morfologia das amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV apresentadas na Figura 24 mostraram a morfologia típica de zeólitas MWW, que são lâminas organizadas em formato de rosas e empacotadas ao longo do eixo c.²²⁷ O empacotamento das lâminas nas amostras com organossilano é diferente comparado com a amostra de referência. Os mesoporos foram formados entre as lâminas como observa-se nas imagens, já que o empacotamento não é muito compacto e alguns cristais planos também foram detectados. Quando comparamos as imagens referentes as amostras com 16 e 18 átomos de carbono e a amostra de referência, percebe-se a similaridade dos cristais, principalmente em termos de empacotamento. Assim, as imagens de microscopia eletrônica de varredura também corroboram com a tendência dessas amostras à baixa incorporação dos organossilanos de cadeias maiores.



Fonte: a autora.

Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas referência e com organossilanos.

2.3.2 Propriedades texturais e acidez das zeólitas

A acidez e as propriedades texturais das zeólitas são indispensáveis nas aplicações catalíticas. A porosidade é importante e pode ser correlacionada com o desempenho

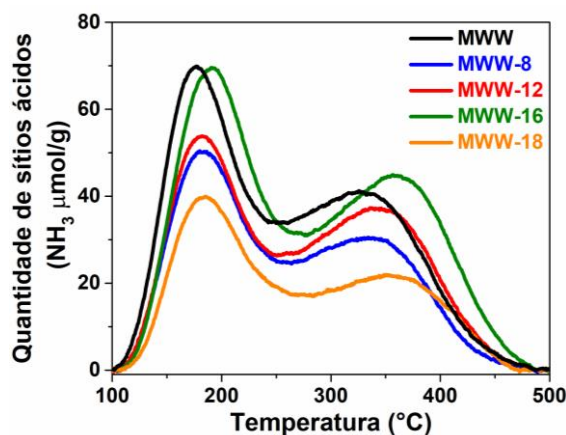
catalítica do material diante das diversas reações químicas. O organossilano foi utilizado como um direcionador orgânico secundário, buscando a formação de mesoporos na estrutura zeolítica.

A acidez está diretamente conectada com a razão Si/Al de cada material. A inserção dos organossilanos tem influência na inserção do alumínio na estrutura das zeólitas MWW, como visto anteriormente. Assim, o aumento da razão Si/Al foi proporcional ao aumento da cadeia carbônica. Para determinar a influência do aumento da razão Si/Al na acidez com a inserção dos organossilanos, duas técnicas de caracterização para inferir a acidez foram utilizadas a dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e a adsorção de piridina à temperatura programada seguida por infravermelho com transformada de Fourier (Pi-FTIR), apresentadas nas Figura 25 e 26.

Os perfis das análises de TPD-NH₃ apresentaram duas regiões principais amplas: a primeira região em 170 °C a 180 °C, relacionada às moléculas de amônia adsorvidas em sítios ácidos fracos e uma outra localizada em 325 °C a 340 °C correlacionada com moléculas de amônia quimissorvidas em sítios ácidos mais fortes,²²⁸ as curvas de TPD-NH₃ estão expostas na Figura 25. A quantidade total de amônia adsorvida para cada amostra está exposta na

Tabela 2 e esta diminui com a inserção de organossilano na rede zeolítica devido à diminuição da incorporação de alumínio. A única amostra que não seguiu esse comportamento foi a MWW-16, onde a quantidade de amônia adsorvida foi próxima à zeólita MWW referência. Comparando as amostras, observou-se um deslocamento suave dos picos para temperaturas um pouco mais altas, demonstrando que a força dos sítios ácidos nas zeólitas sintetizadas na presença dos organossilanos foi maior devido a diminuição da quantidade de alumínio na rede.

A análise de adsorção de piridina seguida por infravermelho foi necessária para determinar o tipo de sítio ácido presente nas zeólitas, com isso a quantidade de cada sítio ácido nos materiais foi estimada e é apresentada na Figura 26. A distinção entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi feita a partir das interações da piridina com cada tipo de sítio ácido. A adsorção da piridina em sítios ácidos de Brønsted é caracterizada pela formação de cátions piridinium (PiH⁺) com uma banda no infravermelho em 1540 cm⁻¹, enquanto que para a piridina adsorvida em sítios ácidos de Lewis obtém-se uma banda em 1450 cm⁻¹. As quantidades de piridina total adsorvidas nas amostras 150 °C estão expostas na Tabela 2.

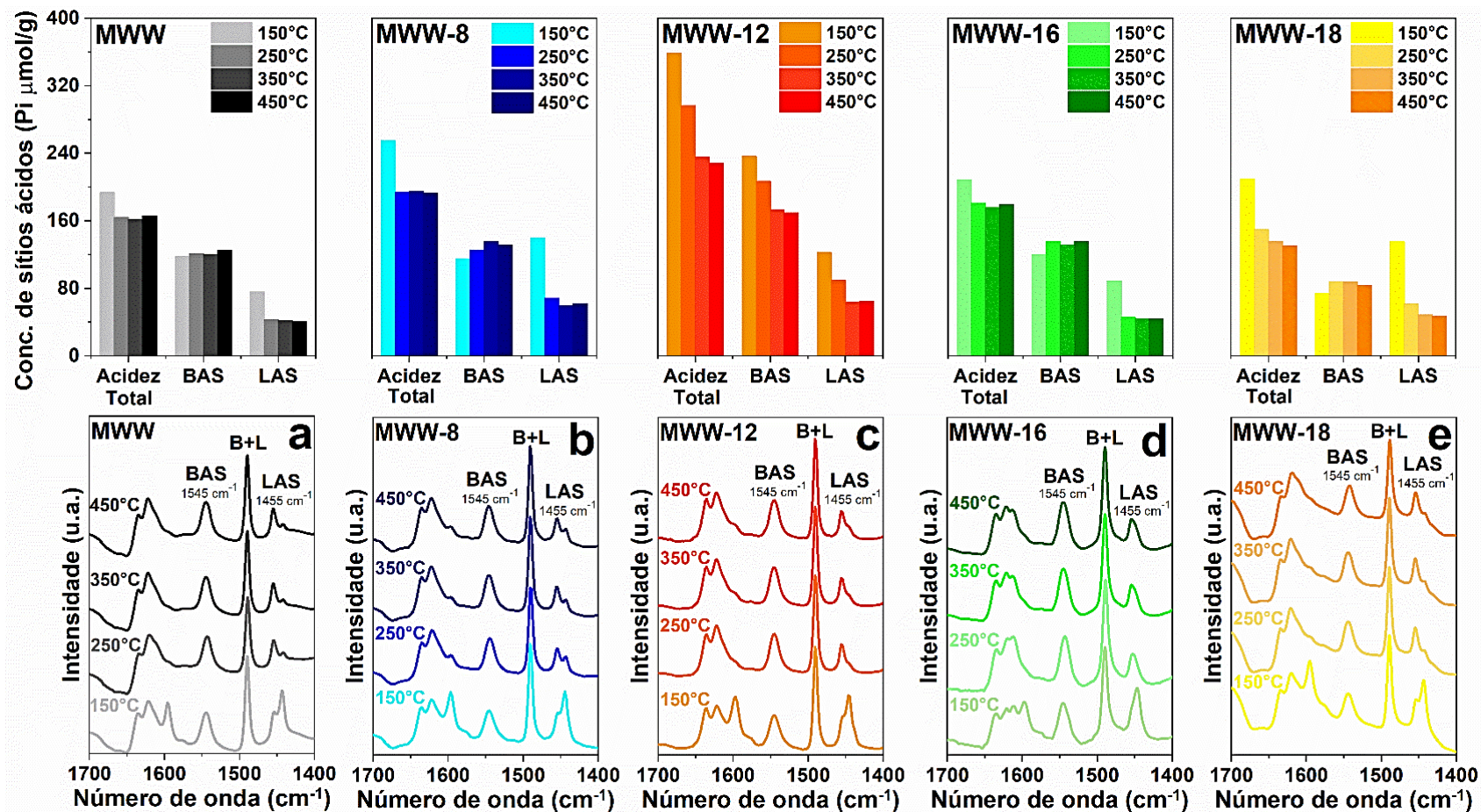


Fonte: a autora.

Figura 25 - Quantidade de sítios ácidos determinada pela dessorção de amônia à temperatura programada.

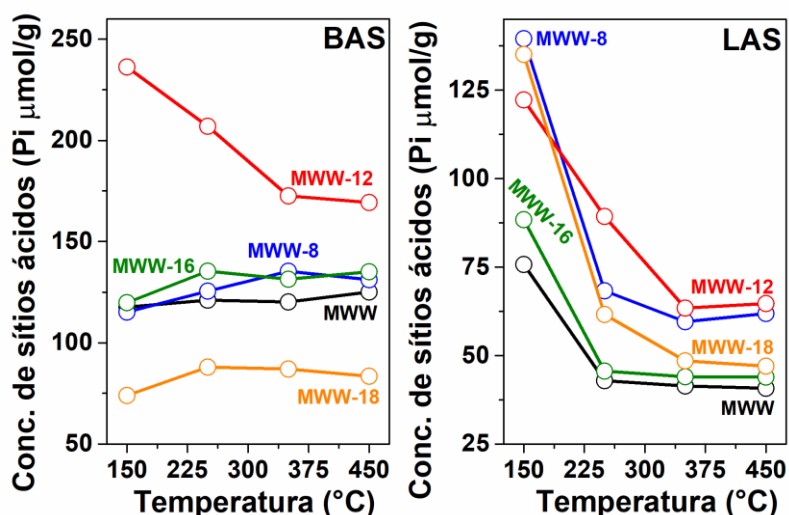
Todas as amostras apresentaram sítios ácidos de Brønsted e Lewis. A zeólita MWW mostrou uma quantidade menor de sítios ácidos comparada com as zeólitas mesoporosas, exatamente o oposto dos resultados obtidos com a medida de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃) e isso é atribuído ao efeito estérico da piridina na estrutura microporosa das zeólitas. Como a piridina é uma molécula maior do que a amônia, esta não consegue alcançar os sítios ácidos mais internos à estrutura. O aumento da temperatura pode facilitar a difusão da piridina dentro dos microporos, mas não é suficiente para suprimir todo efeito estérico. A mesoporosidade melhora a acessibilidade da piridina, ajudando na quantificação dos sítios internos, este efeito tem um potencial interessante para reações catalíticas que envolvem moléculas volumosas, assim a amostra MWW-12 é a que apresenta os sítios ácidos mais acessíveis dentre os catalisadores.

A termodessorção da piridina seguida por infravermelho foi realizada para inferir a força dos sítios ácidos das amostras, destacado na Figura 27. Para todas as zeólitas, os sítios ácidos de Brønsted foram mais resistentes à aplicação de temperatura do que os de Lewis. Não há uma diminuição expressiva na quantidade de sítios ácidos de Brønsted, sendo estes resistentes até 450°C, mostrando que são sítios ácidos de Brønsted de força elevada. O pequeno aumento na quantidade dos sítios em algumas amostras foi causado pelo maior grau de liberdade da piridina com o aumento da temperatura, assim sendo possível alcançar alguns sítios mais internos à estrutura. Já os sítios de Lewis, apresentaram uma queda expressiva com a aplicação de temperaturas acima de 150°C, entretanto, os sítios resistentes permanecem até a temperatura de 450°C. Assim, pode-se dizer que os sítios de Lewis remanescentes após o aumento da temperatura acima de 150°C são sítios ácidos de Lewis de força significativa.



Fonte: a autora

Figura 26 - Quantidade de sítios ácidos determinada pela adsorção de piridina e os espectros no infravermelho para as amostras MWW (a), MWW-8 (b), MWW-12 (c), MWW-16 (d) e MWW-18 (e). *BAS: Sítios ácidos de Brønsted e LAS: Sítios ácidos de Lewis.



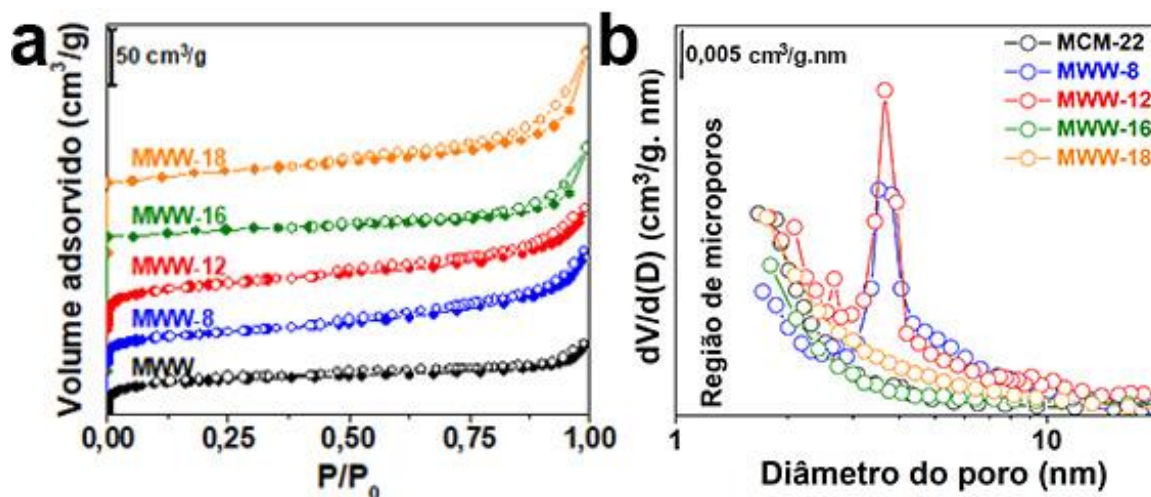
Fonte: a autora.

Figura 27 - Concentração de sítios ácidos determinada pela adsorção de piridina em função da temperatura. MWW (○), MWW-8 (○), MWW-12 (○), MWW-16 (○) e MWW-18 (○).

A estrutura de poros foi determinada com medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio. As isotermas para cada material são apresentadas na Figura 28a e mostram a adsorção de nitrogênio em baixas pressões, o que é característico de materiais microporosos como as zeólitas. A zeólita MWW referência e a MWW-16 apresentaram uma isoterma característica de materiais microporosos (tipo I - Classificação IUPAC)²²⁹ sem histerese. As amostras com organossilanos (MWW-8, MWW-12 e MWW-18) mostraram uma combinação de isotermas do tipo I e IV, característica de materiais micro- e mesoporosos e com uma histerese do tipo H3,²²⁹ indicativa de mesoporos gerados por cristais planos agregados, comum para a zeólita esfoliada ITQ-2, de mesma estrutura MWW (para melhor visualização da histerese, as isotermas em linha estão expostas na Figura A2, Apêndice A). De acordo com o formato da histerese, pode-se prever a forma do mesoporo que foi caracterizada como fendas entre as lâminas, onde provavelmente o organossilano estava inserido na rede.²²⁹

A distribuição de poros BJH na Figura 28b mostra a geração de mesoporos apenas nas amostras MWW-8 e MWW-12. Os mesoporos são estreitos com um tamanho de 3 a 4 nm, evidenciando a homogeneidade no tamanho de poro criado pela adição dos organossilanos, ou seja, com este método de síntese é possível ter um alto controle do tamanho de poro. Os volumes de microporos e mesoporos foram calculados pelo método t-plot e estão expostos na Tabela 2

Tabela 2. Assim, pode-se estabelecer que os organossilanos de cadeia maiores que 12 não ocasionaram nenhuma mudança nas propriedades texturais das zeólitas MCM-22 com estrutura MWW.



Fonte: a autora.

Figura 28 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) e distribuição de poros BJH (b) das amostras. Os símbolos preenchidos e vazios correspondem aos pontos pertencentes a adsorção e dessorção, respectivamente.

Na Tabela 2, todos os valores de acidez e porosidade estão expostos. As alterações causadas nas amostras pelos organossilanos foram detectadas principalmente nessas duas propriedades. Os organossilanos de cadeias com 8 e 12 átomos de carbono mostraram uma eficácia significativa na geração de mesoporos na estrutura, apesar da maior perturbação na incorporação do alumínio e, conseqüentemente, na acidez dos materiais. A introdução dos mesoporos melhorou a acessibilidade aos sítios mais internos às estruturas, como destacado pelas medidas de adsorção da piridina, o que é uma vantagem frente a perda de alumínio estrutural causada pela inserção dos organossilanos.

Tabela 2 - Propriedades texturais e de superfícies nas amostras MWW sintetizadas com organossilanos e a amostra de referência.

Amostra	Sítios ácidos totais (NH ₃ μmol/g)	Sítios ácidos totais (Pi μmol/g)	Vol. de microporos (mL/g) <2 nm	Vol. de mesoporos (mL/g) 2 < 6,5 nm	V _{total} em P/P ₀ 0,99 (mL/g)
MWW	1182,9	125,3	0,135	n.d.*	0,177
MWW-8	876,7	254,7	0,065	0,128	0,193
MWW-12	994,4	358,6	0,117	0,131	0,248

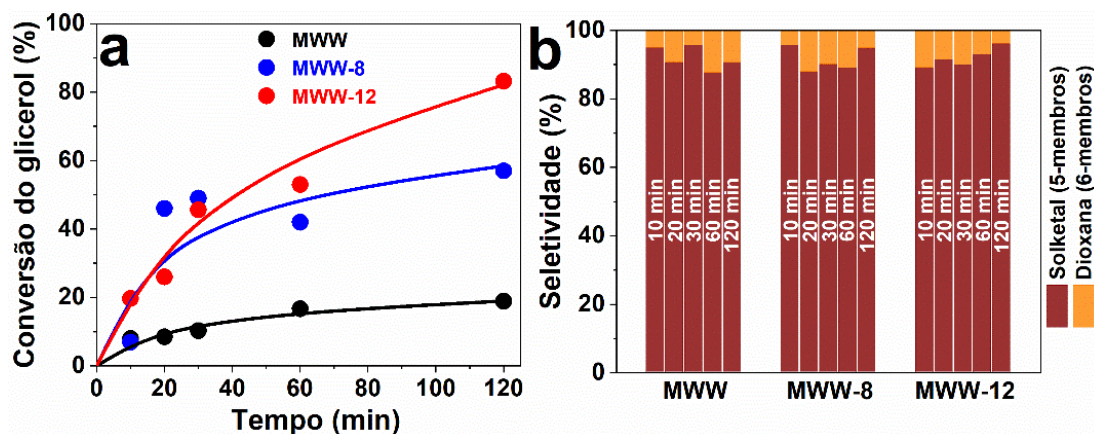
MWW-16	1012,5	208,2	0,170	n.d.	0,311
MWW-18	619,8	209,0	0,062	n.d.	0,279

*n.d.: não detectado.

Dessa forma, a baixa incorporação dos organossilanos de 16 e 18 átomos de carbono não levou a formação de mesoporos na estrutura MWW pela síntese direta. As amostras MWW-16 e MWW-18 apresentaram um comportamento muito próximo da zeólita referência. Assim sendo, as amostras que serão avaliadas na etapa reacional são as amostras referência, MWW-8 e MWW-12, onde as alterações na porosidade foram mais expressivas.

2.3.3 Reação de condensação do glicerol com a acetona e a desativação do catalisador pela água

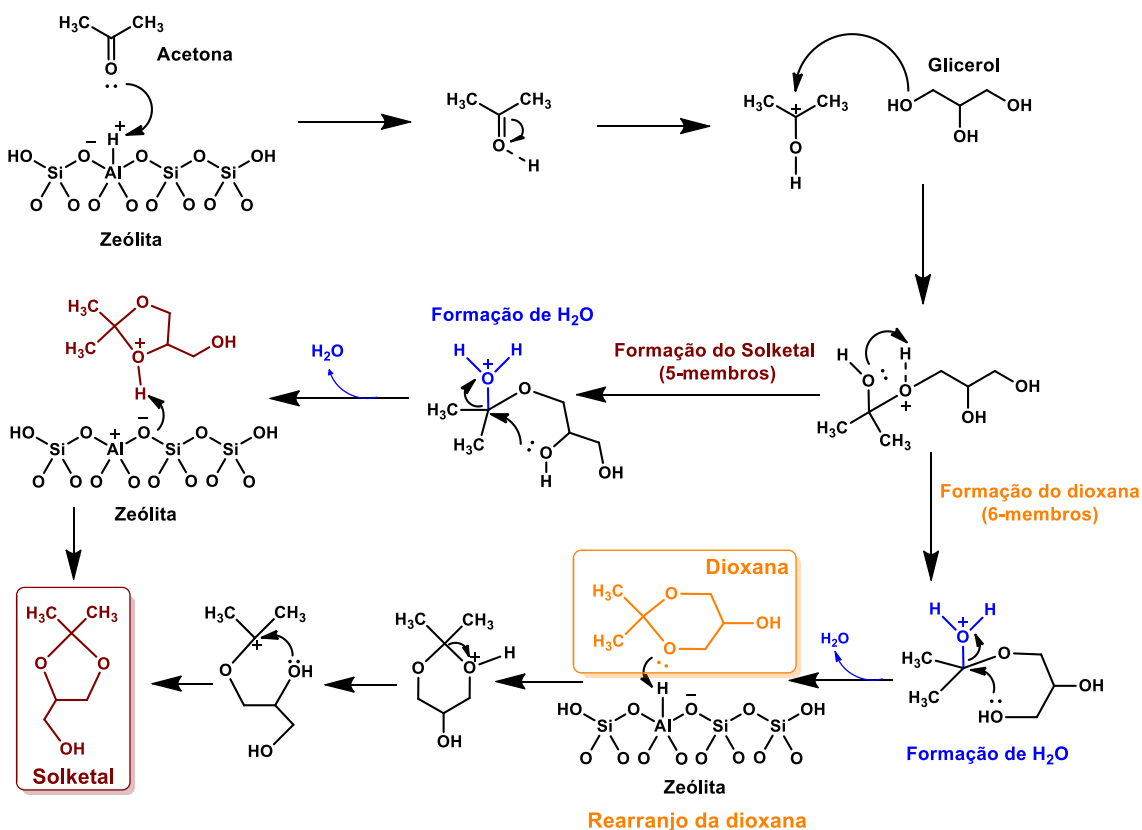
As zeólitas referência e hierárquicas nas formas protônicas foram estudadas na reação de condensação do glicerol com a acetona para a formação do solketal e da dioxana, os resultados de conversão e seletividade estão expostos na Figura 29. Em 120 min de reação, a zeólita MWW-12 apresentou uma conversão de 83%, enquanto a MWW-8 apresentou algo em torno de 50% e a amostra MWW apenas 19% de conversão do glicerol (Figura 29a). A baixa conversão nas amostras MWW e MWW-8 foi causada pela acessibilidade reduzida do glicerol aos sítios ácidos mais internos da estrutura e isso ocorreu mais severamente na zeólita MWW referência. Este efeito é causado pela similaridade entre as dimensões dos canais microporosos do catalisador (0,49 nm para difusão) e o diâmetro cinético da molécula do glicerol (0,54 nm), assim a reação ocorre preferencialmente na superfície. O produto majoritário foi o solketal para todas as amostras, sendo que a maior seletividade foi para a zeólita MWW-12 (Figura 29b). Pequenas quantidades de dioxana foram formadas, principalmente devido ao rearranjo para solketal.



Fonte: a autora.

Figura 29 - Conversão do glicerol (a) e seletividade aos produtos para amostras referência e hierárquicas em função do tempo na reação de condensação do glicerol (b).

A tendência da seletividade pode ser explicada baseada nos intermediários formados na reação, como está exibido na Figura 30.²³⁰ O primeiro passo é a protonação da acetona por um sítio ácido de Brønsted ou a coordenação desta por um sítio de Lewis na carbonila. A protonação gera uma carga positiva na carbonila da acetona e este carbocátion é facilmente atacado por um grupo hidroxila do glicerol, formando um hemiacetal. O intermediário é atacado por outro grupo hidroxila: secundário ou terciário, assim criando duas rotas possíveis com a formação de um acetal cíclico e a eliminação de água. O mecanismo pode ser via grupos hidroxila 1,2 formando um acetal cíclico de 5 membros (solketal) ou via grupos hidroxila 1,3 formando um acetal cíclico de 6 membros (dioxana). Entretanto, na presença de um sítio ácido, a dioxana pode se rearranjar para formação do solketal. O produto majoritário formado foi o solketal para todas as amostras. A reação catalítica ocorre por meio de intermediários volumosos, assim as zeólitas hierárquicas tem um papel importante como catalisador para fornecer a combinação apropriada de sítios ácidos com os mesoporos que podem acomodar estes intermediários.



Fonte: Adaptado da referência ²³⁰.

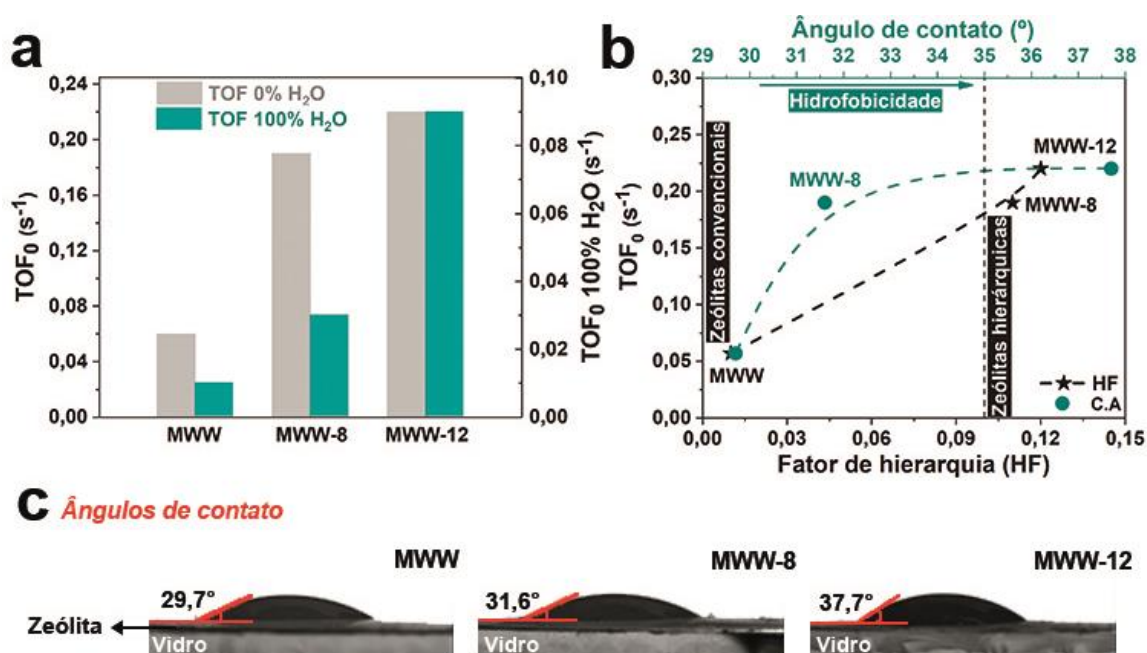
Figura 30 - Mecanismo proposto para a reação de condensação do glicerol com zeólitas como catalisador.

Com o aumento do tamanho da cadeia do organossilano usado na síntese, notou-se que a conversão do glicerol foi aprimorada, já que as taxas de conversão iniciais baseadas nos valores de TOF_0 (Figura 31a) foram altas e uma diminuição da desativação pela água nas zeólitas hierárquicas também foi notada, como observa-se no *plateau* atingido na conversão do glicerol com o tempo pelos catalisadores na Figura 29a.

O primeiro comportamento é explicado baseado nas diferenças de porosidade entre as amostras. Apesar da acidez mais baixa das zeólitas sintetizadas na presença de organossilanos, as taxas iniciais de reação baseadas no TOF_0 foram três vezes maiores em comparação com a zeólita de referência, o que está de acordo com o crescimento do Fator de Hierarquia (HF) calculado para as amostras de 0,01, 0,11 e 0,12 para MWW, MWW-8 e MWW-12 (Figura 31b), respectivamente.²¹⁴ Os mesoporos presentes nas zeólitas hierárquicas aumentaram a difusão do glicerol e dos produtos volumosos melhorando assim a acessibilidade aos sítios ácidos internos à estrutura da zeólita.

O segundo comportamento, o retardamento da desativação pela água nas zeólitas hierárquicas é relacionado com a formação inevitável de água durante a reação e com o caráter levemente hidrofóbico das zeólitas que são mais ricas em silício comparadas a zeólita referência MWW. De fato, a amostra MWW-12 apresenta poucos sítios Q^3 , como revelado pelo RMN ^{29}Si . Medidas de ângulo de contato com a água foram realizadas e as imagens são apresentadas na Figura 31c. Essas imagens revelaram um caráter hidrofóbico progressivo nas amostras com organossilano (θ mudou de 29,7 para 37,7°). A formação de água durante a condensação fez a conversão do glicerol atingir um *plateau* devido a desativação causada por essas moléculas de água presentes no meio reacional. Para verificar essa influência na desativação do catalisador, uma quantidade conhecida de água foi adicionada no meio reacional em proporção estequiométrica esperada para uma conversão do glicerol de 100%, como mostrado na Figura 29a. A adição de água foi prejudicial para todos os catalisadores, levando à diminuição dos valores de TOF_0 . A diferença no desempenho das amostras antes e depois da adição de água foi clara. A explicação para isso é baseada no mecanismo da reação apresentado anteriormente na Figura 30. Os sítios ácidos são fundamentais para a ativação das moléculas de acetona e para promover o rearranjo da dioxana, beneficiando a seletividade do solketal. Todavia, como a água formada nas cavidades das zeólitas permanece e continua interagindo com

os sítios ácidos de Brønsted por ligações hidrogênio, estas apresentam uma diminuição da sua força ácida. Para evitar a desativação pela água, zeólitas com alto teor de sílica já foram utilizadas em reações de esterificação para obter vantagens das suas características hidrofóbicas e como esperado esses catalisadores apresentaram altas atividades catalíticas nesta reação.²³¹ Portanto, deve existir um equilíbrio entre a quantidade de alumínio na estrutura da zeólita e a quantidade de sítios ácidos, para fornecer sítios ativos suficientes para a reação, limitando a hidrofobicidade da zeólita. Em resumo, o TOF_0 na Figura 31a mostra que todos os catalisadores sofreram desativação na presença de água, porém a desativação foi menor quanto maior a hidrofobicidade dos materiais.



Fonte: a autora.

Figura 31 - (a) TOF_0 para os catalisadores na reação de condensação do glicerol e para os catalisadores contendo a quantidade estequiométrica esperada de água, (b) TOF_0 como uma função do ângulo de contato (ciano) e do fator de hierarquia (preto) e (c) os ângulos de contato medidos formados entre a água e a superfície das pastilhas de zeólitas.

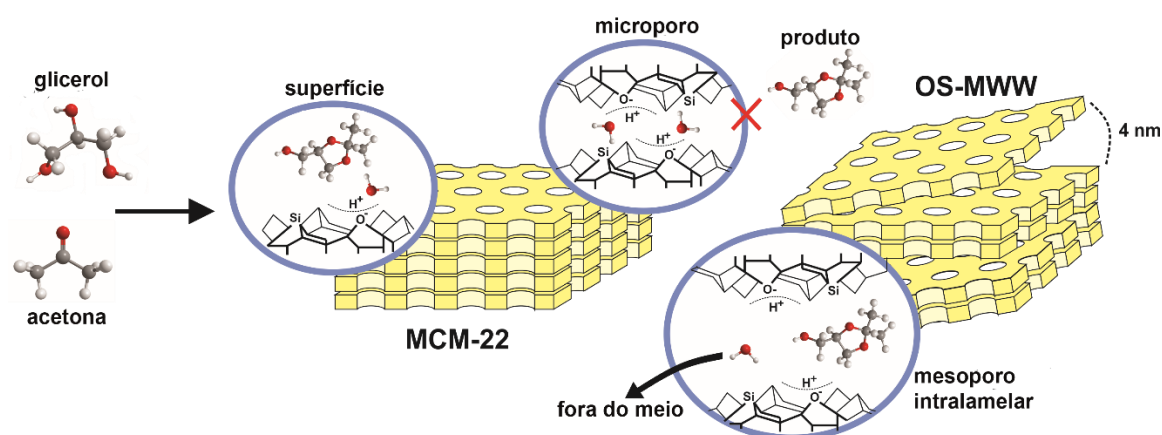
2.4 Conclusões parciais

A adição dos organossilanos na síntese permitiu a obtenção de zeólitas hierárquicas em um procedimento de apenas uma etapa. A aplicação de organossilanos de cadeias maiores (16 e 18 átomos de carbono) na síntese não foi produtiva na geração de mesoporos, formando zeólitas muito próximas a zeólita referência. Já os organossilanos com tamanho de cadeia de 8 e 12 foram eficientes na criação de

mesoporos estreitos de tamanhos de 3 a 4 nm e esses poros foram formados entre as lâminas da estrutura MWW.

As zeólitas hierárquicas foram estudadas na condensação do glicerol com a acetona, onde há a formação de moléculas volumosas como produtos e intermediários, os quais foram formados em quantidades baixas na zeólita referência essencialmente microporosa. Já as zeólitas hierárquicas, tiveram um desempenho melhor na reação, em termos de conversão do glicerol e seletividade ao solketal. A acessibilidade aprimorada aos sítios ácidos foi verificada pela adsorção de piridina seguida por espectroscopia no infravermelho.

Embora, a adição dos organossilanos na síntese apresentassem uma melhoria acentuada na acessibilidade, isso também contribuiu na diminuição da incorporação do alumínio nas zeólitas e conseqüentemente na quantidade de sítios ácidos. Apesar disso, a redução na quantidade de alumínio ajudou na alta conversão do glicerol e melhores seletividades ao solketal para as zeólitas hierárquicas na reação de condensação do glicerol, desde que esses materiais se tornaram menos hidrofílicos que a zeólita de referência. Em resumo, as zeólitas hierárquicas sintetizadas com organossilanos trouxeram diversos benefícios às reações de condensação envolvendo molécula volumosas, fornecendo um balanço entre os sítios ácidos e a acessibilidade aos sítios mais internos à estrutura MWW. A Figura 32 mostra como a reação ocorre nas zeólitas referência e hierárquicas empregadas na condensação do glicerol.



Fonte: a autora.

Figura 32 - Esquema do meio reacional na reação de condensação do glicerol quando catalisada pela zeólita MCM-22 (estrutura MWW essencialmente microporosa) e as zeólitas hierárquicas sintetizadas com organossilanos OS-MWW.

Capítulo 3: Influência da acidez acessível na reação de desidratação do glicerol em zeólitas hierárquicas

3.1 Motivação

A diminuição dos estoques de combustíveis fósseis e o impacto ambiental decorrente do seu uso aumentaram o interesse por recursos renováveis ao longo dos anos. Os recursos fósseis diminuem rapidamente em comparação com a sua regeneração e a emissão de CO₂ é muito maior do que a taxa de carbono atmosférico que é recapturado e retorna ao solo.²³² Neste contexto, o biodiesel tornou-se uma alternativa sustentável, já que é amigável ao meio-ambiente, tecnicamente factível e biodegradável. Este é produzido através da transesterificação de óleos em geral e foi apontado como um ótimo substituto aos combustíveis fósseis no futuro.²³³

De fato, a produção de biodiesel está aumentando a cada ano e a projeção para 2020 é de 36,9 milhões de toneladas métricas.¹³⁸ Entretanto, a produção de biodiesel gera como co-produto o glicerol, 10% em massa total da produção do processo de transesterificação.²³⁴ Para o processo tornar-se economicamente rentável, o glicerol compõe um estoque interessante para diversas *commodities* químicas C₃ que são atualmente sintetizadas a partir do propileno provindo do processo petroquímico.²³⁵ O glicerol pode ser aplicado em várias reações como matéria-prima, por exemplo: hidrogenação catalítica para 1,2-propano diol,²³⁶ oxidação catalítica a acroleína;^{165; 182} ácido acrílico²³⁷ e acrilonitrila²³⁸, cetalização catalítica ao solketal^{239; 240} e triacetin,²⁰⁵ entre outros, comportando-se como uma molécula plataforma.

Entretanto, a conversão do glicerol a compostos químicos de alto valor agregado ainda é um desafio que desperta interesse da academia à indústria.²³³ A desidratação seletiva do glicerol à acroleína é um processo catalítico de alto interesse, não só pela disponibilidade do glicerol, mas também devido às perspectivas de uma rota sustentável para a produção da acroleína.²⁴¹ A aplicação de zeólitas na reação de desidratação do glicerol como catalisador é promissora pelos altos rendimentos descritos na literatura.^{242;}²⁴³ Porém, esses catalisadores microporosos sofrem severamente com a rápida desativação devido à formação de coque.¹⁶⁵

A introdução de uma estrutura hierárquica nos cristais microporosos das zeólitas pode ser uma solução efetiva para a melhoria do desempenho catalítico desses materiais

e para contenção da formação do coque,^{165;180} no entanto a relação entre os mesoporos e o desempenho catalítico ainda apresenta algumas controvérsias.²⁴⁴

Além da correlação entre a porosidade e o desempenho na reação, outro desafio é o controle da seletividade à acroleína. Uma baixa seletividade à acroleína em sítios ácidos de Lewis já foi discutida,²⁴⁵ entretanto a compreensão sobre a razão dos diferentes rendimentos em diferentes sítios ácidos ou estruturas ainda é indefinida. Assim, o entendimento desses mecanismos é crucial para o controle do tipo, força e concentração dos sítios ácidos, além do meio reacional em questão de confinamento e acessibilidade a estes para a otimização da produção de acroleína a partir desse processo.¹⁷⁶

O desempenho de um catalisador heterogêneo é dependente da formação e conversão das espécies formadas na superfície durante as reações, o que não seria diferente na reação de desidratação do glicerol. De tal modo, para o entendimento das interações entre as moléculas, de água e dos reagentes, e a superfície do catalisador é necessário a aplicação de técnicas efetivas de monitoramento das espécies na superfície do catalisador e dos processos de adsorção envolvidos. A técnica de infravermelho *in situ* em alto vácuo é usada para monitorar as espécies formadas na superfície.²⁴⁶

Neste trabalho, a aplicação de técnicas de infravermelho *in situ* foi uma ferramenta para o entendimento da reação de desidratação do glicerol em zeólitas da família MWW hierárquicas, da MCM-22 microporosa a ITQ-2 esfoliada, buscando determinar a influência da acidez e da estrutura porosa do material na conversão do glicerol e na seletividade à acroleína.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Síntese da zeólita de referência MCM-22

A zeólita MCM-22 foi sintetizada a partir da síntese da zeólita MWW precursora (MCM-22P), baseada em Marques, A. L. S. *et al.*²²¹ e conforme descrito no capítulo anterior. As zeólitas precursoras obtidas foram lavadas com uma solução 0,01% de ácido acético, até pH 7 e então foram secas a temperatura ambiente para posteriores processos ou de expansão seguida de esfoliação ou de calcinação a 580 °C por 3 h em uma rampa de 2 °C/min para a obtenção da zeólita MCM-22 microporosa.

3.2.2 Síntese das zeólitas com organossilanos

As zeólitas contendo organossilanos foram sintetizadas conforme descrito no capítulo anterior.

3.2.3 Síntese da zeólita esfoliada

A zeólita precursora (MCM-22P) foi submetida a um tratamento de expansão, baseado em Corma, A. *et al.*¹²⁷ Este tratamento resulta na inserção de um tensoativo entre as lâminas do precursor zeolítico. Um refluxo na presença de brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTMABr - Sigma Aldrich) e hidróxido de tetrapropil amônio (TPAOH 20% - Sigma Aldrich) a uma temperatura de 80 °C por 24 h foi realizado. Em uma porcentagem mássica de 18,5 g CTMA⁺Br⁻: 70,3 g H₂O: 8,0 g TPAOH: 5,0 g MCM-22P. O pH do procedimento foi de 12,3.¹²⁷

Na obtenção do material esfoliado ITQ-2, após o processo de expansão da zeólita, o balão do refluxo foi colocado no ultrassom por 2 h a 50 °C e a seguir o pH da mistura foi ajustado para 2 com adição de ácido clorídrico concentrado para auxiliar na remoção das lâminas da fase coloidal. O material foi centrifugado e lavado com água por várias vezes, seco a 100 °C por 24 h e calcinado a 580 °C por 3 h em uma rampa de 2 °C/min.

Após a calcinação dos materiais, estes foram convertidos para sua forma ácida por três trocas iônicas consecutivas em NH₄NO₃ 0,1 mol/L e calcinadas novamente em atmosfera de ar a 500 °C por 2 h com rampa de aquecimento de 2 °C/min. Os materiais resultantes desses processos foram MCM-22 essencialmente microporosa, MWW-8 e MWW-12 sintetizadas com a adição de organossilanos e, por fim, a zeólita ITQ-2 esfoliada.

3.2.4 Caracterizações dos catalisadores

A estrutura cristalina das zeólitas foi analisada por difração de raios-X (DRX) usando um equipamento Rigaku RINT2000 e radiação Cu K α em uma tensão 40 kV e 50 mA. Os dados foram coletados em 2 θ de 2,5° a 40°, com um passo de 0,02 em 3 segundos.

As medidas de difração de raios-X a baixo ângulo foram realizadas usando um difratômetro Rigaku Rotaflex (Modelo RU200B) e a radiação Cu K α em uma tensão de 40kV e 60 ms. Os dados foram coletados em 2 θ de 1° a 5°, com um passo de 0,02 por segundo e o tempo de contagem foi de 10 s.

A acidez dos catalisadores foi caracterizada pela dessorção de amônia (NH₃) a temperatura programada. A medida foi realizada com aproximadamente 50 mg de amostra colocada em um porta-amostra de leito fixo em forma de U usando o equipamento Micromeritics Autochem II. As amostras foram previamente tratadas em He (60 mL/min) como gás de arraste a 500 °C por 1 h e resfriado a 100 °C. Nesta temperatura, as amostras foram expostas a uma vazão de 1% de NH₃ em He (60 mL/min) e mantidas

por 1 h nessas condições. A amônia fisissorvida foi removida sob vazão de He (60 mL/min) por 1 h. Após esse pré-tratamento, a temperatura foi de até 500 °C em uma taxa de 10 °C/min e a amônia dessorvida foi detectada por um detector de condutividade térmico (TCD). O detector foi pré-calibrado com concentrações conhecidas de amônia.

As medidas de adsorção de piridina e de 2,6-di-*tert*-butil-piridina (2,6-dTBPI) seguidas por espectroscopia na região do infravermelho foram utilizadas para a avaliação da acidez das amostras, de acordo com a acessibilidade. Para essas medidas foi utilizado um espectrômetro Nicolet 8700 FTIR com um detector MCT/A. Cada espectro foi adquirido em 64 scans com resolução de 4 cm⁻¹.

Para as medidas de adsorção da piridina, as amostras foram ativadas a 450 °C por 1 h sob alto vácuo e resfriadas a 150 °C, a molécula sonda foi dosada e o processo de dessorção foi realizado por 1 h para a remoção das moléculas fisissorvidas. Para determinar a força dos sítios ácidos, as amostras foram aquecidas a 250 °C, 350 °C e 450 °C por 1 h. Os espectros foram adquiridos a 150 °C. A concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi determinada pela lei de Beer-Lambert usando a integral dos picos a 1445 cm⁻¹ e 1540 cm⁻¹, respectivamente. Os coeficientes de extinção molar utilizados foram determinados por Datka et al.²¹⁵

Já para a molécula sonda 2,6-di-*tert*-butil-piridina (2,6-dTBPI), as amostras foram ativadas a 450 °C por 1 h sob vácuo e resfriadas a 150 °C. A molécula sonda foi dosada, com uma adsorção de 1 h e dessorção por 1 h para remover as moléculas fisissorvidas, após esse procedimento as medidas foram realizadas. A concentração dos sítios ácidos de Brønsted acessíveis foi determinada pela lei de Beer-Lambert usando a integral do pico a 1618 cm⁻¹. O coeficiente de extinção molar utilizado foi de 0,5 cm²/μmol e este foi determinado por Choi et al.²⁴⁷ O fator de acessibilidade (FA) foi calculado utilizando a concentração de sítios ácidos de Brønsted obtidos pela dessorção de piridina (PiH⁺) e pela dessorção da molécula 2,6-di-*tert*-butil-piridina (dTBPIH⁺) a 150 °C e a equação está descrita abaixo:²⁴⁷

$$FA = \frac{PiH^+ (\mu mol. g^{-1})}{dTBPIH^+ (\mu mol. g^{-1})} \quad (eq. 6)$$

3.2.5 Estudo de adsorção do glicerol *ex situ* seguido por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em alto vácuo

As zeólitas foram impregnadas com glicerol via método *ex situ*, descrito por Copeland et al.²⁴⁶ Para cada zeólita, 250 mg de amostra foi pesada e misturada com 10 mL

de uma solução aquosa de glicerol. A concentração da solução foi escolhida de acordo com a quantidade de glicerol necessária para a formação de uma monocamada na pastilha do material. A mistura foi agitada por 30 s em um vórtex, colocada para secar em um dessecador sob vácuo e retirada após 24 h.

Cada amostra impregnada foi prensada em uma pastilha e carregada na cela de transmissão a alto vácuo. Um espectro foi coletado a temperatura ambiente sob altas condições de vácuo ($<10^{-6}$ mbar). Após este procedimento, a pastilha foi aquecida até 320 °C e um espectro foi coletado assim que a temperatura foi atingida e depois de 1 h a 320 °C. Todos os espectros foram coletados usando um espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier Nicolet 8700 com um detector MCT/A. Para cada espectro, 64 scans foram coletados em uma resolução de 4 cm^{-1} . O software Thermo Fischer Scientific Inc Grams 9.1 foi usado para o processamento de todos os espectros.

3.2.6 Estudo de adsorção da acroleína *in situ* seguida por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em alto vácuo

Para a adsorção da acroleína *in situ* o seguinte procedimento foi utilizado. O catalisador puro foi prensado em uma pastilha e colocado em uma cela de transmissão a vácuo. A amostra foi ativada a 320 °C por 1 h sob condições de alto vácuo e um espectro de referência foi coletado. A acroleína foi introduzida na cela como vapor a 0,1 mbar através de uma válvula de escape por 15 min. Depois, a cela foi evacuada por 1 h e um espectro foi coletado. Todos os espectros foram coletados usando um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier Nicolet 8700 com um detector MCT/A. Para cada espectro, 64 scans foram coletados em uma resolução de 4 cm^{-1} . O software Thermo Fischer Scientific Inc Grams 9.1 foi usado para o processamento de todos os espectros.

3.2.7 Reação de desidratação do glicerol *in situ* seguida por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

O catalisador foi prensado em um suporte circular com um diâmetro de 2 cm. A pastilha foi colocada em um porta-amostra e foi montado como parte da cela do infravermelho junto com um bloco de aquecimento. A cela foi construída baseada em um esquema descrito na literatura.²⁴⁸ A cela montada foi encaixada no espectrômetro de infravermelho Nicolet 8700. Cada espectro foi coletado com 64 scans, durante 6 h de reação. Similar à reação no reator de leito fixo, os experimentos de reação *in situ* foram

feitos a 320 °C com um fluxo de reagentes de 3 mL/h e gás nitrogênio como gás de arraste. A mistura de 10% de glicerol/água foi alimentada a cela do infravermelho usando uma bomba de cromatografia líquida de alta performance da Agilent 1100 series. Todas as linhas foram aquecidas a 300 °C para evitar a condensação dos reagentes/produtos.

3.2.8 Reação de desidratação do glicerol em um reator de leito fixo

A reação de desidratação catalítica foi realizada em fase gasosa a 320 °C sob pressão atmosférica em um reator em leito fixo com fluxo contínuo. O glicerol foi utilizado tal como recebido (99% da Sigma-Aldrich). A composição da solução de glicerol alimentada foi de 10% em água (m/m) com vazão volumétrica de 3 mL/h, controlado por uma bomba de passo KdScientific e o gás nitrogênio foi utilizado como gás de arraste (15 mL/min). A solução e o gás foram alimentados para o reator através de uma linha aquecida. Os produtos foram recolhidos em um coletor frio a 1 °C mantido por um banho ultracriostato Nova Ética e analisados por cromatografia a gás (Shimadzu GC-2014, equipado com uma coluna capilar RTX-1, 60 m, 0,32 mm 1 µm) e detector de chama ionizante (FID). O esquema da linha de avaliação catalítica está mostrado na Figura B1 do Apêndice B. Antes de cada injeção no cromatógrafo, uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno. Os tempos de retenção foram comparados com os padrões de cada composto (Cromatogramas disponíveis na Figura B2 do Apêndice B e tempos de retenção na Tabela B1). A conversão de glicerol e a seletividade aos produtos foram calculadas de acordo com a referência¹⁸⁰.

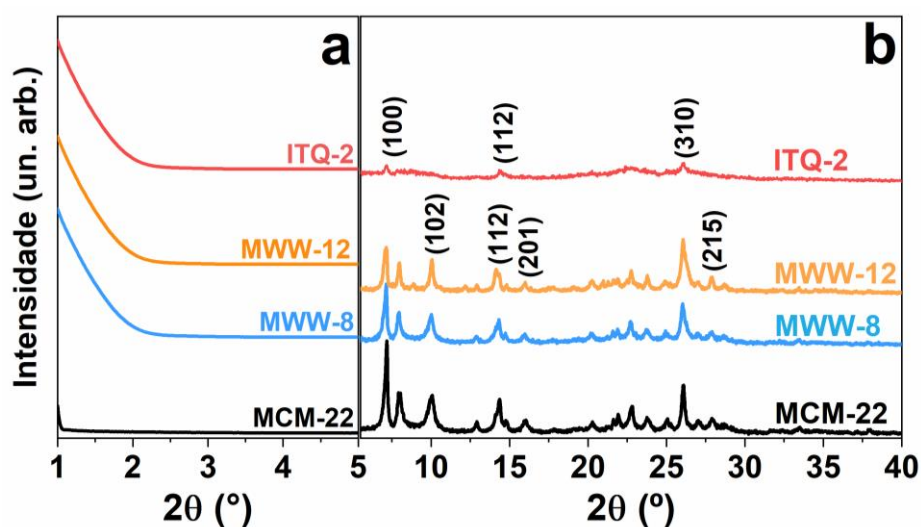
3.3 Resultados

3.3.1 Caracterizações dos catalisadores

As zeólitas utilizadas neste estudo são da família MWW e os procedimentos de síntese visam a inserção de mesoporos nessas zeólitas. Os materiais se dividem entre MCM-22 essencialmente microporosa sintetizada através de precursor lamelar, MWW-8 e MWW-12 sintetizadas na presença de organossilanos em um método *bottom-up* e a zeólita ITQ-2, derivada esfoliada proveniente da MCM-22 precursora sintetizada por um método *top-down*.

A confirmação da estrutura MWW dessas zeólitas foi realizada pela difração de raios-X. A Figura 33 mostra os difratogramas de raios-X (DRX) a baixo ângulo até 2θ 5° e os DRX até 2θ 40°. Nas medidas em baixo ângulo, as zeólitas não apresentam picos

relevantes, para a zeólita ITQ-2 tem-se que a ausência do pico (001) e (002) a baixo ângulo, pode ser um indício de que a zeólita apresentou um alto grau de esfoliação, já que a formação de mesoporos no material, não distanciou as lâminas apenas e sim que foram desordenadas, sem organização mesmo a longas distâncias. As zeólitas de estrutura MWW apresentam picos característicos no intervalo de 2θ 6° - 10° (radiação $\text{CuK}\alpha$), a partir desse conjunto de picos torna-se conveniente a investigação de como as lâminas estão empacotadas em termos de distância interlamelares e empacotamento tridimensional.¹⁰¹ As reflexões (hk0) representam as posições intralamelares presente nas lâminas, assim as reflexões (220) e (310) são intrínsecas às lâminas e nenhuma variação entre as amostras ocorreu. Os dois picos em 2θ $8,1$ e 10° são relacionados às reflexões (101) e (102) que indicam o alinhamento tridimensional das lâminas, ou seja, a formação da zeólita tridimensional após a calcinação.¹¹² A zeólita esfoliada ITQ-2 apesar de apresentar alguns picos da estrutura MWW, estes aparecem em intensidades muito baixas, o que já era esperado. Com os tratamentos de inchaço e esfoliação, a zeólita perde a ordem a longo alcance, já que as lâminas foram separadas, assim sendo para esta zeólita quanto maior a desordem, melhor a esfoliação.¹²⁷



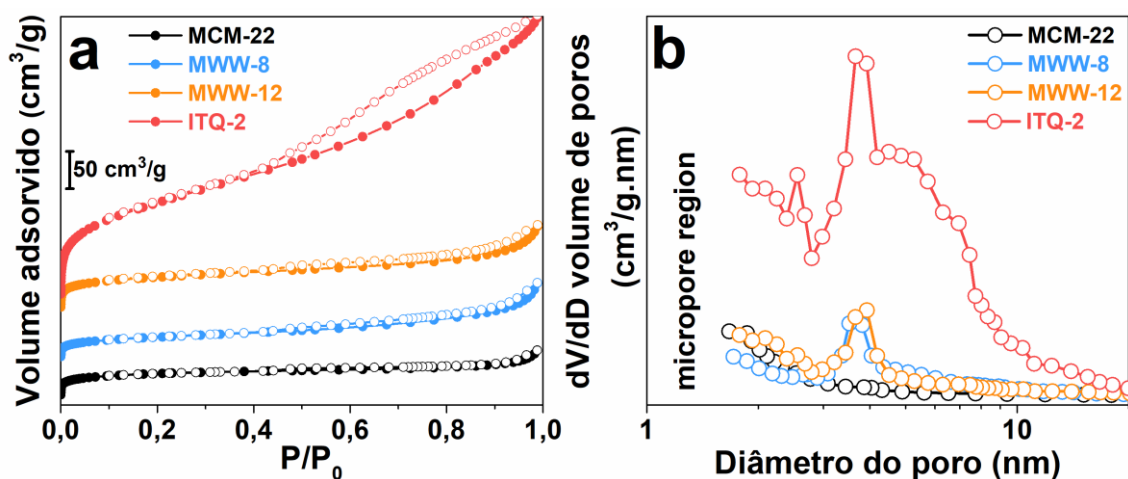
Fonte: a autora.

Figura 33 - Difratogramas de raios-X a baixo ângulo 2θ 1° - 5° (a) e difratogramas de raios-X com 2θ 6° - 40° (b).

Para a avaliação da porosidade dos materiais, incluindo a estrutura microporosa e de mesoporos, medidas de fisissorção de nitrogênio foram realizadas. As isotermas para cada zeólita e a distribuição BJH para mesoporos estão apresentadas na Figura 34. Todas as isotermas (Figura 34a) apresentam a fisissorção de nitrogênio em baixas pressões, o

que mostra que todas as zeólitas apresentam a sua estrutura microporosa, até mesmo as zeólitas hierárquicas preservaram a microporosidade intrínseca às zeólitas. A zeólita MCM-22 apresentou uma isoterma característica de materiais microporosos (tipo I - Classificação IUPAC)²²⁹ sem histerese. Já as zeólitas hierárquicas, MWW-8, MWW-12 e ITQ-2 apresentam isotermas geradas pela combinação do tipo I e IV,²²⁹ para materiais micro-mesoporosos, e uma histerese do tipo H3,²²⁹ indicativa de mesoporos formados entre lâminas ou cristais planos agregados. O formato do mesoporo foi caracterizado como fendas,²²⁹ devido à formação dos mesoporos entre as lâminas das zeólitas.

A distribuição de mesoporos foi determinada pelo método BJH e está apresentada na Figura 34b. As zeólitas hierárquicas apresentaram a confirmação da formação de mesoporos nas estruturas com ambos os métodos de síntese (*top-down* e *bottom-up*). As zeólitas hierárquicas sintetizadas pelo método *bottom-up* (MWW-8 e MWW-12) apresentaram uma formação discreta de mesoporos entre 3 a 5 nm. Já a ITQ-2, sintetizada pelo método *top-down* teve uma formação de mesoporos mais evidente na faixa entre 3 a 10 nm, ou seja, uma distribuição de poros multimodal. Com essas diferenças é possível afirmar que com o método *bottom-up*, um controle maior do tamanho de poro foi obtido, assim para aplicações que precisam de um controle no tamanho do poro, o método de síntese *bottom-up* apresenta vantagens em comparação com o método *top-down*.



Fonte: a autora.

Figura 34 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio (a) e distribuição BJH (b) para as zeólitas MWW derivadas.

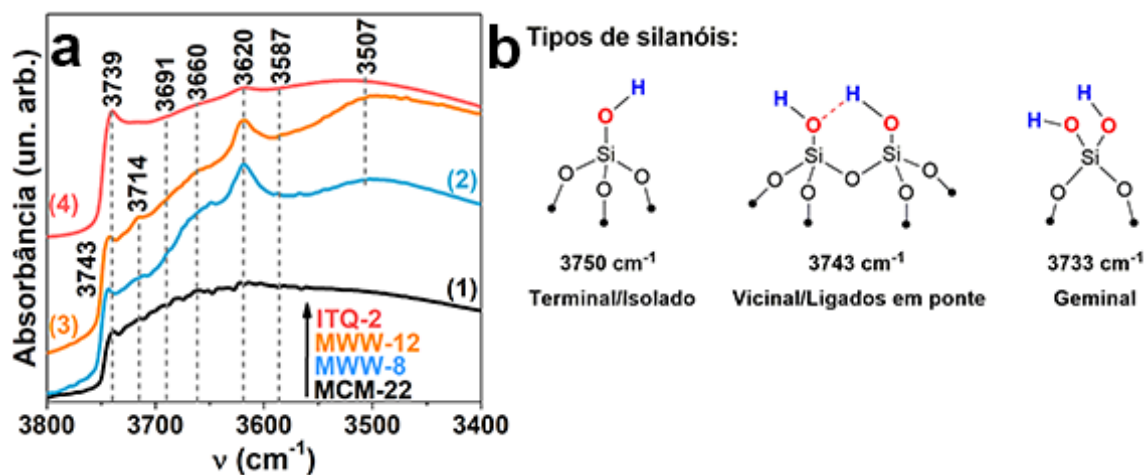
Os volumes de micro- e mesoporos estão expostos na Tabela 3 abaixo. Como já previsto pela distribuição de mesoporos, a zeólita ITQ-2 apresentou um volume de mesoporos bem maior do que para as zeólitas sintetizadas com organossilanos (MWW-8

e MWW-12), apesar disso os microporos foram mantidos no material apesar de que em menor volume quando comparada a zeólita MCM-22 referência, sintetizada a partir do mesmo precursor que a ITQ-2. Já para a zeólita MWW-12 houve uma perda mais expressiva de microporos, assim pode-se afirmar que a inserção dos organossilanos inibiu a formação dos microporos e quanto maior a cadeia do organossilano, maior é essa inibição.

Tabela 3 - Características texturais das amostras da família MWW.

Amostras	Vol. de Microporos	Vol. de Mesoporos	$V_{total} P/P_0 0.99$ (mL/g)
	<2 nm (mL/g)	2<10 nm (mL/g)	
MCM-22	0,133	-	0,173
MWW-8	0,065	0,128	0,148
MWW-12	0,117	0,131	0,204
ITQ-2	0,068	0,432	0,499

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para caracterizar as hidroxilas presentes na superfície das zeólitas e os espectros estão apresentados na Figura 35. Essas hidroxilas têm influência direta na acidez do material,²⁴⁹ além de que para as zeólitas MWW, estas hidroxilas podem estar presentes na superfície dentro dos bolsões de anéis de 12 membros (*12-ring pockets*) e esses prótons provenientes desses grupos hidroxila já foram relatados na literatura como os responsáveis pela atividade catalítica dessa zeólita em transformações de hidrocarbonetos, como a alquilação do benzeno com eteno e propeno, entre outros.^{250; 251}



Fonte: (a) a autora e (b) adaptado de Comas-Vives, A.²⁵²

Figura 35 - Espectros na região do infravermelho para as zeólitas MCM-22 (1), MWW-8 (2), MWW-12 (3) e ITQ-2 (4) (a) e tipos de silanóis e as vibrações atribuídas a eles (b).

As vibrações hidroxila (-OH) no espectro de infravermelho características de diferentes grupos silanóis são: 3750 cm^{-1} para silanóis terminais, 3743 cm^{-1} para silanóis ligados em ponte ao hidrogênio e 3733 cm^{-1} para silanóis geminais.²⁵³ Em 3670 cm^{-1} tem-se a banda característica de hidroxilas presentes nas espécies de alumínio extra-rede.²⁵⁴ Na região dos grupos ácidos Si-OH-Al, duas bandas são facilmente identificadas: em 3627 cm^{-1} para as hidroxilas ácidas presentes nos canais dos anéis de 12 membros e 10 membros e em 3582 cm^{-1} para grupos hidroxila presentes nos primas hexagonais entre as supercavidades.²⁵⁵

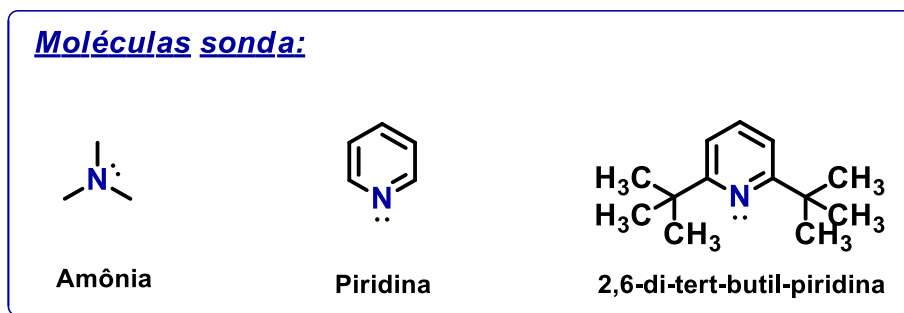
Partindo dos grupos ácidos Si-OH-Al, a banda 3620 cm^{-1} estava presente em todas as zeólitas, mostrando que a maior parte dos sítios ácidos de Brønsted dos materiais estão localizados nos canais de anéis de 12 e 10 membros e apresentaram uma banda bem definida em 3587 cm^{-1} para sítios ácidos de Brønsted presentes entre as supercavidades. Nos espectros foi possível observar apenas silanóis em ponte e geminais com as bandas em 3743 cm^{-1} e 3739 cm^{-1} , respectivamente. A banda em 3750 cm^{-1} não pode ser detectada, um possível motivo para isso foi a temperatura de ativação do material, as zeólitas foram ativadas a 450 °C por 1 h e para as zeólitas da família MWW esta temperatura pode não ser suficiente tanto para uma melhor resolução das bandas como para a visualização dos silanóis isolados, os silanóis geminais geralmente com a temperatura tornam-se silanóis isolados, mas aqui esse não foi o caso.²⁵³ Em 3660 cm^{-1} tem-se a possibilidade da existência de hidroxilas próprias às espécies de alumínio extra-rede presente no material, esta banda também é causada por regiões de baixa razão Si/Al em zeólitas com alto teor de sílica, ambas possibilidades são plausíveis.²⁵³

Outro fator interessante foi a presença da banda em 3507 cm^{-1} apenas nas zeólitas hierárquicas. Esta banda é atribuída a um aglomerado de silanóis (“*silanols nests*”). Esta vibração foi mais presente nas zeólitas MWW sintetizadas com organossilanos, evidenciando uma maior formação desses aglomerados nesses materiais, apesar da razão Si/Al dessas zeólitas serem parecidas com a da zeólita ITQ-2, ou seja, sendo um efeito proveniente da inserção de organossilanos durante a síntese do material.

3.3.2 Acessibilidade aos sítios ácidos

A acessibilidade aos sítios ácidos das zeólitas foi avaliada com o uso de moléculas sonda de diferentes tamanhos. As amostras foram expostas a três moléculas sonda: a amônia (NH_3), a piridina (Pi) e a 2,6-di-tert-butil-piridina (2,6-dTBPI). A primeira destas, a amônia, apresenta um tamanho menor acessando os sítios ácidos tanto externos, localizados na superfície e nos mesoporos, quanto aos internos, localizados nos

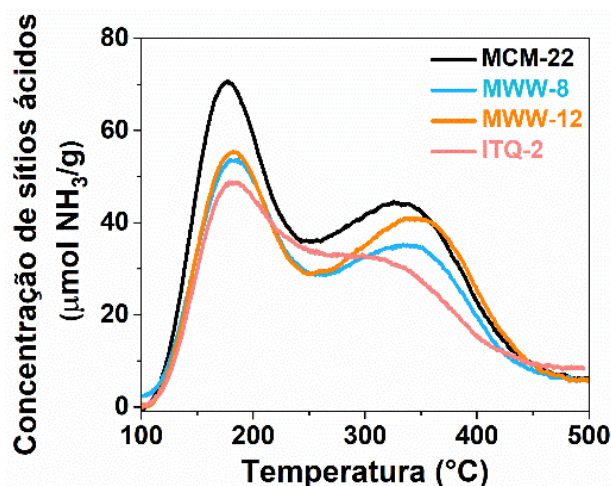
microporos zeolíticos. A molécula sonda intermediária, a piridina, tem um acesso mais restrito do que a amônia nos microporos. Por último, mas não menos importante, tem-se a molécula 2,6-di-tert-butil-piridina, uma molécula volumosa com acessibilidade restrita apenas aos sítios ácidos expostos na superfície e nos mesoporos. A Figura 36 mostra a estrutura das moléculas sonda utilizadas neste tópico.



Fonte: a autora.

Figura 36 - Estrutura das moléculas utilizadas como sonda para a determinação da acessibilidade dos sítios ácidos das zeólitas estudadas.

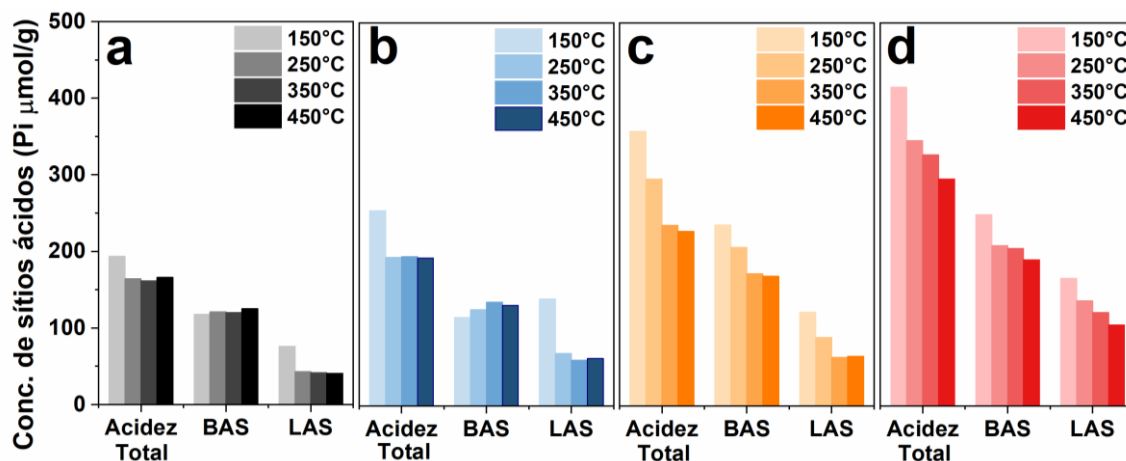
As curvas de dessorção de amônia à temperatura programada estão expostas na Figura 37 e a concentração de sítios ácidos na Tabela 4. As zeólitas hierárquicas apresentaram uma concentração menor de sítios ácidos, essa queda foi causada principalmente pelo método de síntese dos materiais, que resulta em uma menor incorporação de alumínio na rede ou na desaluminização do material após os tratamentos de expansão e esfoliação, no caso da zeólita ITQ-2.¹³³ Os perfis das curvas de TPD-NH₃ apresentaram os dois picos típicos de zeólitas, um localizado em temperatura baixa (170°C - 180°C) e outro em temperaturas altas (305°C - 340°C), que correspondem a moléculas de amônia adsorvidas em sítios fracos e fortes, respectivamente. O perfil da curva para a zeólita ITQ-2 demonstrou uma temperatura menor para o pico em temperaturas altas, de 305°C e de 340°C que quando comparado às zeólitas sintetizadas por síntese direta sendo uma diferença de temperatura considerável. Essa diferença destaca a perda de força dos sítios ácidos presentes na zeólita ITQ-2 devido aos processos pós-síntese necessários para a obtenção do derivado esfoliado da zeólita MCM-22.



Fonte: a autora.

Figura 37 - Perfis de concentração de sítios ácidos obtida por dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃).

A adsorção de moléculas sonda como a piridina e a 2,6-di-tert-butilpiridina permite a avaliação dos sítios ácidos que são de fácil acesso aos reagentes em zeólitas. A piridina apesar de não ser uma molécula muito volumosa, pode apresentar alguma dificuldade de acessar os sítios mais internos das zeólitas, que são acessíveis somente pelos canais de microporos. Na Figura 38, as concentrações dos sítios ácidos determinadas pela adsorção de piridina nas amostras são exibidas. A diferença entre as amostras hierárquicas e a amostra referência foi perceptível, observa-se uma maior concentração de sítios ácidos nas zeólitas hierárquicas conforme o aumento da acessibilidade no material. As zeólitas MWW-12 e ITQ-2 mesmo apresentando menores concentrações de alumínio na rede e de sítios ácidos determinados pela adsorção de amônia, foram as zeólitas com o maior número de sítios acessíveis a piridina. Outro fator que merece destaque foi a quantidade acentuada de sítios ácidos de Lewis presente na zeólita ITQ-2 dentre as outras, mas isto é facilmente associado à maior quantidade de hidroxilas expostas na superfície nesta amostra (Figura 35), geradas pelo tratamento de esfoliação do material.

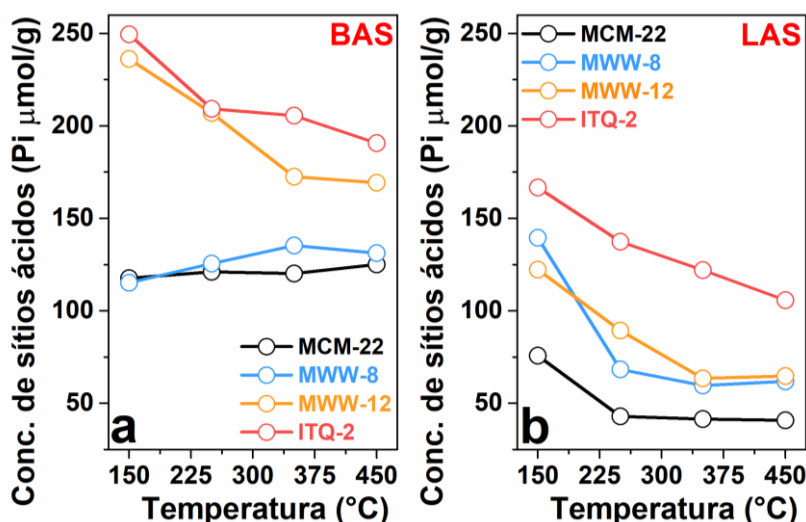


Fonte: a autora.

Figura 38 - Concentração dos sítios ácidos determinada pela adsorção de piridina seguida por espectroscopia na região do infravermelho das amostras MCM-22 (a), MWW-8 (b), MWW-12 (c) e ITQ-2 (d).

A força dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis também podem ser avaliadas pela dessorção de piridina a temperatura programada. A Figura 39a exibe a concentração dos sítios ácidos de Brønsted conforme o aumento da temperatura. Os sítios ácidos de Brønsted nas zeólitas MCM-22 e MWW-8, apesar da menor concentração foram mais resistentes ao aumento da temperatura do que para as zeólitas MWW-12 e ITQ-2, este efeito pode estar associado tanto com a quantidade de Al presente na estrutura das zeólitas, ou seja, sítios mais próximos seriam mais fortes, ou com a supressão do efeito estérico causado pelo aumento da temperatura, onde a piridina com mais graus de liberdade, consegue acessar mais sítios ácidos nas zeólitas menos acessíveis.

Já os sítios ácidos de Lewis, exibidos na Figura 39b, apresentaram uma queda com o aumento da temperatura a 250°C para todas as amostras, como os sítios ácidos de Lewis são mais fracos, esse efeito é esperado. Entretanto após esta temperatura, os sítios ácidos de Lewis apresentaram o mesmo efeito visualizado nos sítios ácidos de Brønsted, uma queda maior nas zeólitas mais acessíveis (MWW-12 e ITQ-2). Assim sendo, apesar da acessibilidade aprimorada das zeólitas hierárquicas, estas apresentam sítios ácidos mais fracos em comparação com a zeólita referência, mas a quantidade de sítios ácidos acessíveis a piridina foi bem mais elevada.



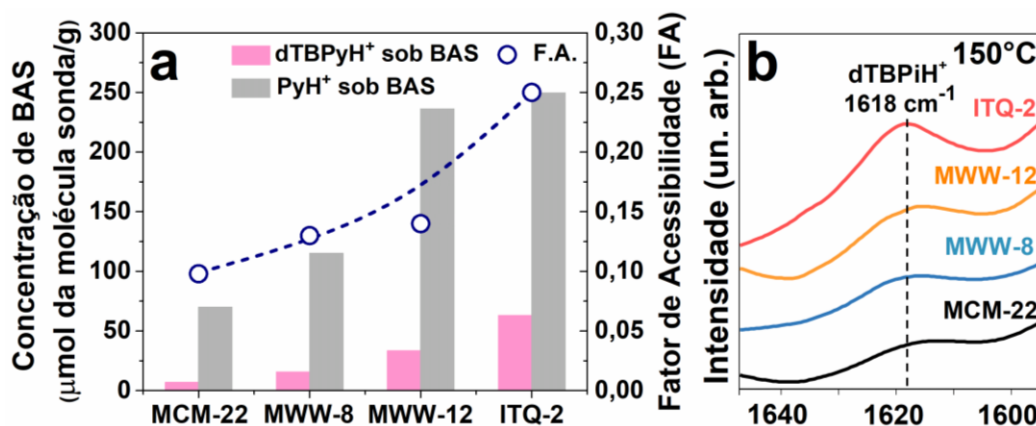
Fonte: a autora.

Figura 39 - Dessorção de piridina a temperatura programada seguida por espectroscopia na região do infravermelho, concentração de sítios ácidos de Brønsted (a) e a concentração de sítios ácidos de Lewis (b) conforme o aumento da temperatura.

A acessibilidade às moléculas volumosas é de suma importância, principalmente com a alta da valorização da biomassa que apresenta derivados de alta massa molecular e também para acomodar moléculas plataforma e intermediários de reação.²⁵⁶ Levando em consideração esses aspectos, para a avaliação da acessibilidade às moléculas volumosas dos catalisadores nesse estudo foi feita com a molécula sonda 2,6 di-tert-butil-piridina (2,6-dTBPI), mostrada na Figura 36. Esta molécula é ideal para avaliar a acessibilidade total aos sítios ácidos, já que é maior do que a amônia e até mesmo que a piridina, assim mais interessante na avaliação dos sítios acessíveis a moléculas volumosas. A concentração da 2,6-dTBPI dessorvida é proporcional a quantidade de sítios ácidos de Brønsted acessíveis, assim espera-se que conforme o aumento da acessibilidade nas amostras maior a concentração de sítios ácidos de Brønsted.²⁵⁷

As concentrações de sítios ácidos de Brønsted acessíveis nas amostras estão apresentadas na Figura 40a e em termos de comparação, a concentração de sítios ácidos de Brønsted determinada pela dessorção de piridina (Pi) foi adicionada na mesma temperatura que a da 2,6-dTBPI a 150 °C. Os espectros de infravermelho obtidos na dessorção das moléculas de 2,6-dTBPI estão expostos na Figura 40b. A diferença na acessibilidade da piridina e da 2,6-dTBPI foi evidente e delineada pela mesoporosidade de cada material. A zeólita esfoliada ITQ-2 apresenta uma mesoporosidade mais acentuada e por isso obteve a maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted acessíveis.

As zeólitas micro-mesoporosas também apresentaram um bom resultado na quantidade de 2,6-dTBPi adsorvida comparadas com a zeólita de referência.



Fonte: a autora.

Figura 40 - Concentração dos sítios ácidos de Brønsted acessíveis a piridina e a 2,6-dTBPi e o fator de acessibilidade (a) e os espectros na região do infravermelho para as amostras após a dessorção da 2,6-dTBPi a 150°C.

A associação da adsorção da 2,6-di-tert-butil-piridina com a piridina é comumente utilizada para determinar o fator de acessibilidade, descrito pela equação 6 (seção do procedimento experimental).²⁴⁷ A molécula 2,6-di-tert-butil-piridina é considerada seletiva aos sítios ácidos de Brønsted, já que a molécula sonda não é capaz de protonar sítios ácidos de Lewis por causa dos efeitos estéricos que prejudicam a coordenação em um sítio ácido de Lewis.²⁴⁷ Para uma comparação mais precisa, calculou-se o fator de acessibilidade para as zeólitas microporosa e hierárquicas. Na Figura 40a, os fatores de acessibilidade são apresentados de acordo com a zeólita em questão. A zeólita MWW desta série que foi a mais acessível às moléculas de tamanhos maiores foi a ITQ-2 com um fator de acessibilidade de 0,25, as zeólitas micro-mesoporosas sintetizadas com organossilanos apresentam um fator de aproximadamente 0,15 para ambas e para a zeólita MCM-22 essencialmente microporosa tem-se um fator de acessibilidade de 0,09. Uma informação importante a se considerar é que uma zeólita ZSM-5 tem um fator de acessibilidade de 0,04 e a zeólita BEA apresentou um fator de acessibilidade de 0,03.²⁴⁷

Comparando-se a quantidade de amônia adsorvida pela zeólita microporosa com a quantidade de piridina adsorvida na mesma amostra, observou-se que a porosidade já exerce um papel na acessibilidade aos sítios ácidos até para a piridina e nesse caso, as zeólitas MWW-12 e ITQ-2 apresentaram quantidades de sítios ácidos de Brønsted equiparáveis. Entretanto, quando a molécula sonda aumenta consideravelmente de

tamanho, como no caso da 2,6-di-tert-butil-piridina (2,6-dTBPI), a zeólita esfoliada apresentou muito mais sítios ácidos acessíveis do que as outras zeólitas. As zeólitas micro-mesoporosas melhoraram a acessibilidade aos sítios ácidos quando comparadas com a zeólita microporosa.

A Tabela 4 resume as características ácidas das zeólitas da família MWW utilizadas neste estudo. As concentrações dos sítios ácidos foram determinadas pela adsorção de moléculas sonda e estão expostas para cada molécula, assim temos os valores dessorvidos para amônia (NH₃-TPD), piridina (Pi-TPD-FTIR) e 2,6-di-tert-butil-piridina (2,6-dTBPI-FTIR). A diferença entre os tamanhos das moléculas sonda foi um importante fator para a determinação da acessibilidade aos sítios ácidos e quais são os sítios que estão disponíveis para cada tipo de reação.

Tabela 4 - Características ácidas das zeólitas da família MWW.

Amostras	Razão Si/Al _{rede} ^a	Conc. de	Conc. de sítios		Conc. de sítios
		sítios ácidos totais ^b (NH ₃ μmol/g)	ácidos (Pi μmol/g) ^c	ácidos de Brønsted ^d (2,6-dTBPI μmol/g)	
			BAS	LAS	
MCM-22	33	1182,9	117,6	75,7	6,9
MWW-8	41	876,7	115,2	139,2	15,6
MWW-12	75	994,4	236,3	122,3	33,3
ITQ-2	50	778,9	249,6	166,7	63,0

^a Valores baseados na razão Si/Al total calculada por absorção atômica e as porcentagens de Al_{rede} e Al_{extra}-rede obtidos por ²⁷Al RMN;

^b Concentração de sítios ácidos totais obtidas por termodesorção de amônia (TPD-NH₃);

^c Concentração de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS) obtidas pela dessorção de piridina (Pi-FTIR) a 150°C;

^d Concentração de sítios ácidos de Brønsted (BAS) obtida pela dessorção da 2,6-di-tert-butil-piridina (2,6-dTBPI-FTIR) a 150°C.

3.3.3 Estudo da adsorção de reagentes e produtos nos catalisadores

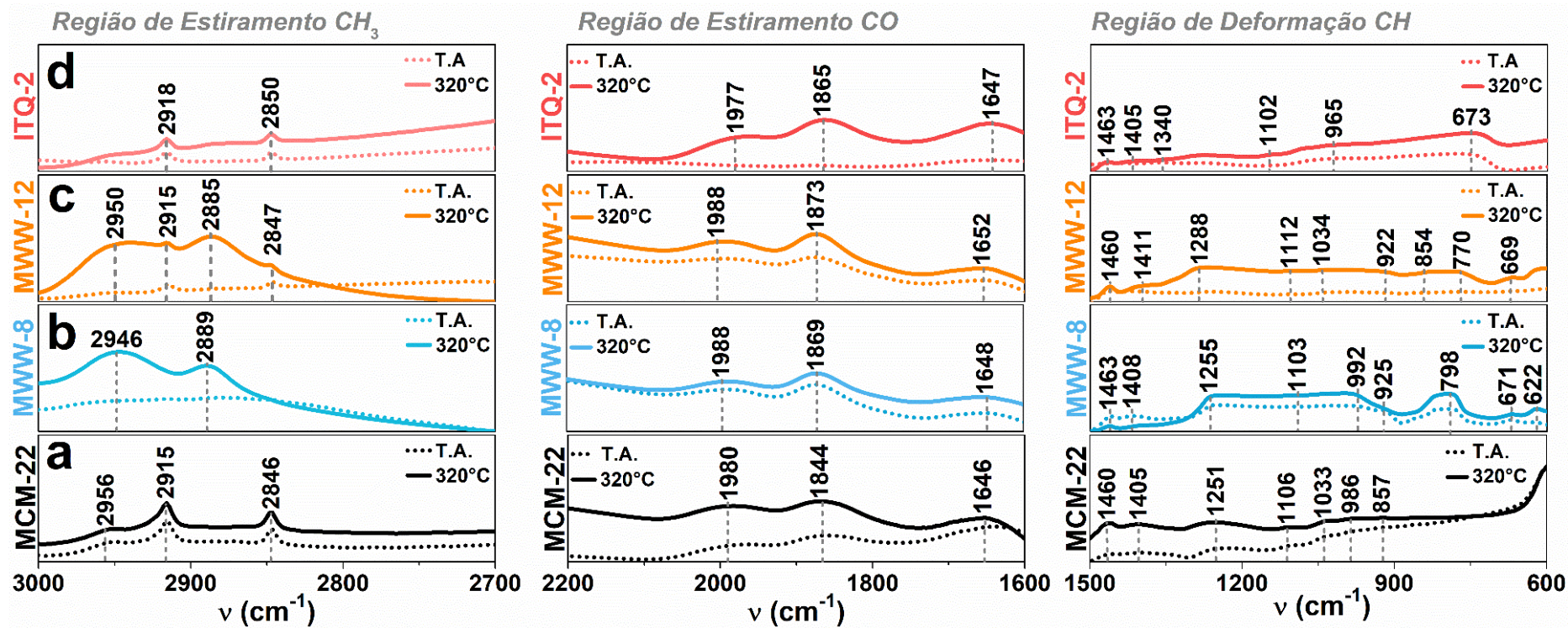
A avaliação da interação entre o catalisador e os reagentes/produtos de uma reação específica é importante para determinar o modo de adsorção e dessorção desse reagente ou produto no material, oferecendo assim uma compreensão de como o mecanismo e as etapas da reação ocorrem em cada material. Neste estudo, a reação alvo é a desidratação do glicerol, assim para entender como a reação funciona e como melhorar a seletividade à acroleína, o estudo de adsorção do glicerol e da acroleína nos catalisadores foi realizado e avaliado por espectroscopia na região do infravermelho.

Muitos métodos experimentais existem para o estudo das interações na superfície do catalisador, incluindo a convencional espectroscopia de infravermelho *in situ*,

entretanto a análise de derivados da biomassa como o glicerol, enfrenta grandes desafios. Este método tradicional requer reagentes que estejam na fase gasosa ou líquida e que apresentem uma pressão de vapor significativa a temperaturas moderadas.^{258; 259; 260} A maioria dos oxigenados derivados da biomassa são líquidos ou sólidos em temperaturas moderadas com baixas pressões de vapor, tendo em vista esse obstáculo com o glicerol, optou-se pela impregnação do glicerol *ex situ* e após isso realizou-se a medida de espectroscopia de infravermelho a vácuo.²⁴⁶ Na Figura 41, os espectros de infravermelho das zeólitas impregnadas com glicerol são apresentados.

O espectro de glicerol puro exhibe dois estiramentos provenientes do CH₂ alifático em 2934 cm⁻¹ ($\nu_{\text{assim}}\text{-CH}_2$) e 2878 cm⁻¹ ($\nu_{\text{sim}}\text{-CH}_2$) e também dois estiramentos da ligação C-O para o primeiro e segundo carbono em 1108 e 1030 cm⁻¹, respectivamente.^{261; 262} O glicerol adsorvido nos materiais apresentou as bandas relacionadas ao estiramento C-H e a deformação C-H, como no glicerol puro. No entanto, essas bandas apresentam-se deslocadas para comprimentos de onda menores e esses deslocamentos provavelmente foram ocasionados pela interação do glicerol com os sítios ativos dos materiais. Como esses deslocamentos foram para comprimentos de onda menores, a interação com o catalisador foi mais energética do que os movimentos do glicerol livre.

Nos espectros, observa-se a região do estiramento C=O proveniente da formação de acroleína durante as medidas, já que essas bandas se tornam mais visíveis com o aumento da temperatura.



Fonte: a autora.

Figura 41 - Espectros no infravermelho após a impregnação *ex situ* do glicerol nas zeólitas MCM-22 (a), MWW-8 (b), MWW-12 (c) e ITQ-2 (d).

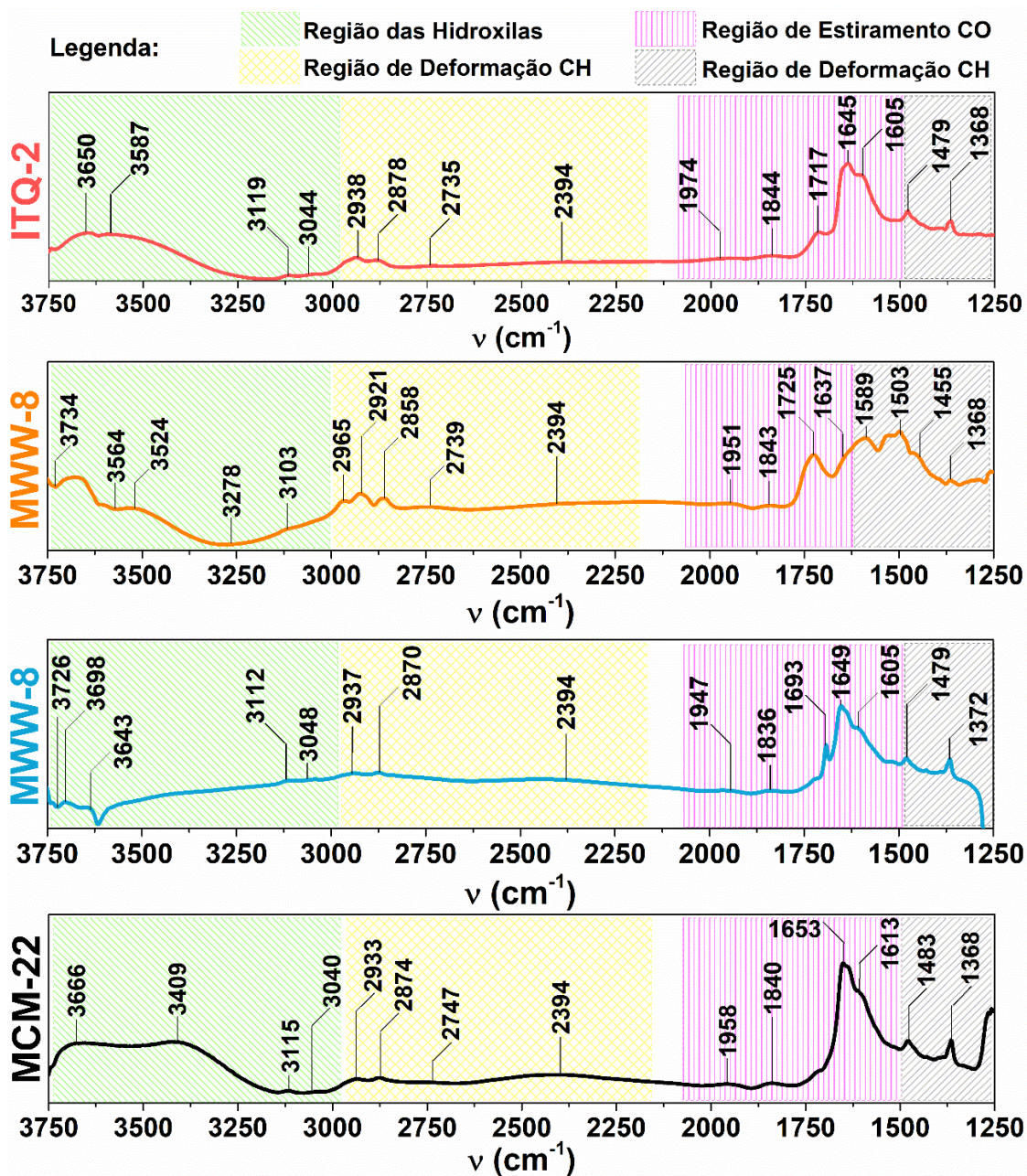
Na região de deformação C-H, observou-se bandas provenientes do glicerol e da formação do coque também, constituído por anéis aromáticos e poliaromáticos.^{165; 180; 182} A banda em 1460 cm^{-1} é característica do estiramento C-H derivado dos carbonos CH_2 presentes em anéis aromáticos.²⁶³ A confirmação da formação desses anéis aromáticos também é dada pela banda em aproximadamente $850 - 760\text{ cm}^{-1}$.²⁶⁴ Essas duas bandas características estão presentes nas zeólitas microporosa (MCM-22) e micro-mesoporosa (MWW-8 e MWW-12). Já para a zeólita ITQ-2, não se observou nenhuma banda na região de aromáticos entre $850 - 760\text{ cm}^{-1}$. No entanto, a banda 1340 cm^{-1} na região de deformação C-H está presente e é característica da deformação C-H em O-CH_3 , provavelmente proveniente do começo da formação de poliéteres na superfície do material. A rápida formação de espécies provenientes do coque mostra que a desativação começa logo nos primeiros minutos da reação. Assim, quanto mais resistente o material for a formação ou ao depósito de coque, melhor o desempenho desse material.

Em todos os catalisadores, a formação de coque foi extremamente rápida, sendo detectada logo no início do processo catalítico e de formação da acroleína. A formação dessas espécies deve estar intimamente conectada com a formação de acroleína, até mesmo bloqueando os mesmos sítios ativos utilizados na formação do produto de interesse, sendo prejudicial à manutenção da atividade catalítica por longos períodos e prejudicando a seletividade ao longo do tempo.

A adsorção da acroleína *in situ* é importante ao entendimento das espécies formadas na superfície do catalisador, durante sua formação e dessorção do catalisador. As espécies formadas durante a adsorção das moléculas de interesse têm papel primordial no funcionamento do mecanismo de reação e na formação de espécies precursoras do coque. Os espectros de adsorção da acroleína nas zeólitas são apresentados na Figura 42.

As amostras apresentam bandas na região do estiramento O-H na faixa entre $3700 - 3100\text{ cm}^{-1}$. As bandas presentes nessa região mostram a interação dos silanóis residuais e provenientes de defeitos com a acroleína adsorvida nos materiais. A incidência de diversas bandas nessa região deve-se a força da ligação O-H.

Como no glicerol, as regiões de estiramento e deformação C-H estão presentes. Estas bandas são relativas a estiramentos assimétricos ($\sim 2930\text{ cm}^{-1}$) e simétricos ($\sim 2870\text{ cm}^{-1}$) dos CH_2 alifáticos presentes na acroleína. A banda presente em $\sim 2740\text{ cm}^{-1}$ é referente ao hidrogênio fortemente ligado na forma enólica, do equilíbrio ceto-enólico que ocorre na acroleína. A banda em 2394 cm^{-1} pode ser causada pela formação de dímeros entre as moléculas de acroleína em baixa concentração.



Fonte: a autora

Figura 42 - Adsorção de acroleína *in-situ* seguida por espectroscopia na região do infravermelho para as amostras MCM-22, MWW-8, MWW-12 e ITQ-2.

Na literatura, G. S. Foo *et al.*¹⁷⁶ avaliou o papel dos sítios ativos presentes no óxido de nióbio na desidratação do glicerol. Para determinar a função dos sítios durante a reação, a adsorção da acroleína nos óxidos de nióbio foi feita. Assim, na região de estiramento da carbonila foram detectadas três bandas em 1732, 1690 e 1660 cm^{-1} . Para 1732 cm^{-1} constatou-se a carbonila livre, sem nenhuma interação com o catalisador. Baseado em cálculos teóricos, 1690 cm^{-1} seria referente a carbonila interagindo com sítios

ácidos de Lewis e a banda em 1660 cm^{-1} pode ser referente a conjugação com um alceno que causaria essa diminuição no comprimento de onda.¹⁷⁶ Também foram atribuídas a região de estiramento C-C e deformação C-H, os valores estão na Tabela 5 abaixo, retirada do trabalho de G. S. Foo et.al.¹⁷⁶

Tabela 5 - Frequências experimentais obtidas na adsorção da acroleína. &

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
1180	Estiramento C-C
1274	Deformação C-H
1368	Deformação C-H (CH_2)
1440	Deformação C-H (C-O-H)
1611	Estiramento C-C (C=C)

& Tabela retirada da referência ¹⁷⁶

Na região do estiramento da carbonila, as zeólitas apresentam bandas que se aproximam das descritas pela referência ¹⁷⁶. Em contrapartida, algumas observações são interessantes. Para as zeólitas MCM-22 e MWW-8, observou-se apenas as bandas atribuídas às interações entre os sítios ativos e a acroleína e para as zeólitas MWW-12 e ITQ-2, além das bandas atribuídas à interação entre a molécula de acroleína e o catalisador, nestes materiais foi detectada a banda em aproximadamente $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ referente a carbonila livre.

Isso pode ser causado por dois motivos: (1) a adsorção da acroleína nas zeólitas mais acessíveis não é tão forte, já que os sítios ativos estão mais distantes uns dos outros, assim evitando a formação de fortes espécies adsorvidas na superfície do catalisador ou/ (2) o caminho difusional destes materiais é menor e a maior parte da adsorção ocorre na superfície, favorecendo a dessorção da acroleína, o que não ocorre nas zeólitas microporosas e com menos mesoporos, restringindo a difusão do produto ao longo dos canais zeolíticos. Esse fator pode ser crucial na seletividade à acroleína na reação de desidratação do glicerol.

3.3.4 Desidratação do glicerol *in situ* seguida por espectroscopia na região do infravermelho

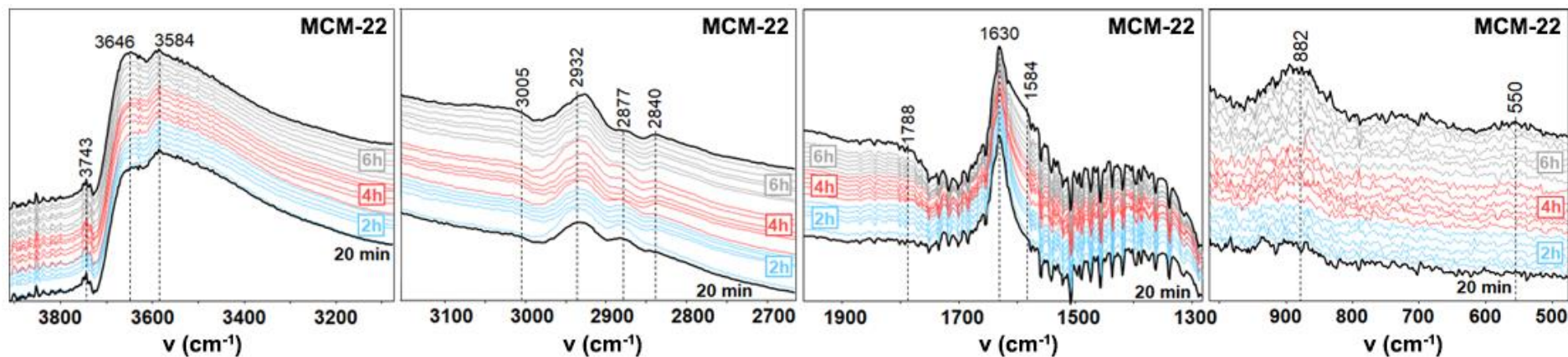
As zeólitas hierárquicas sintetizadas na presença de organossilanos foram submetidas a reação de desidratação do glicerol à acroleína *in-situ* com acompanhamento por espectroscopia na região do infravermelho. As amostras MWW micro-mesoporosas foram comparadas com as zeólitas da família MWW, a MCM-22 essencialmente microporosa e com a zeólita esfoliada de mesma estrutura ITQ-2. As reações foram realizadas durante 6 horas para determinar o começo da formação de espécies formadoras de coque e a formação dos produtos ao longo do tempo, a partir das espécies formadas.

Os espectros mostram os produtos formados durante a reação a cada 20 min.

Na Figura 43-46, as zeólitas MCM-22 e MWW-8 mostraram a mesma tendência ao longo da reação. Os principais grupos encontrados nos espectros desses materiais são aldeídos, cadeias alifáticas, além da formação de anéis aromáticos logo no início da reação. Já para as zeólitas mais acessíveis (MWW-12 e ITQ-2), tem-se a mesma sequência de produtos formados, mas com o surgimento de espécies adicionais no espectro que podem ser responsáveis pelas diferenças no desempenho catalítico desses materiais frente às zeólitas menos porosas ou essencialmente microporosas.

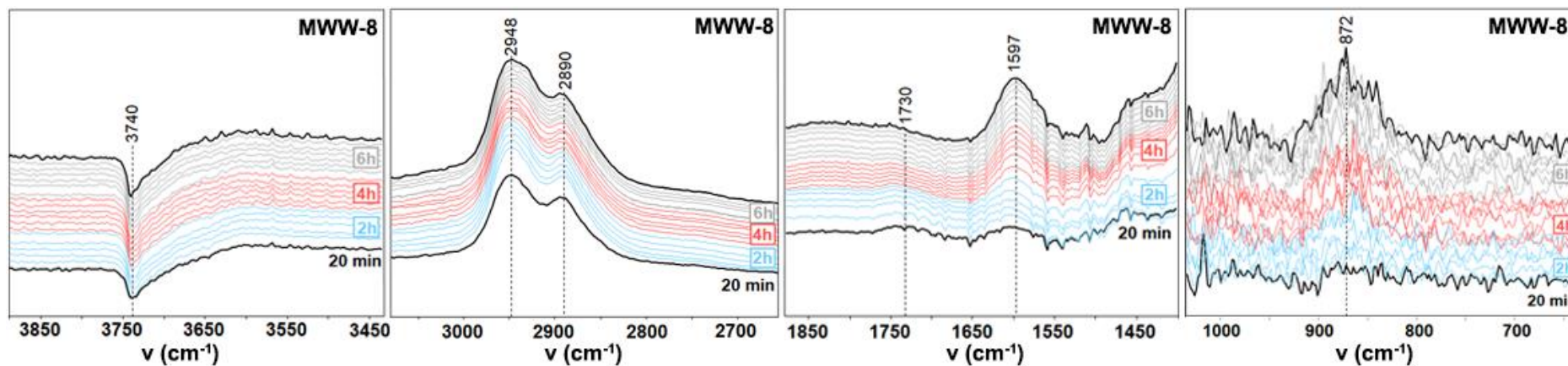
Apesar da reação ter sido realizada em uma cela em operando, as alíquotas não foram analisadas. A reação *in-situ* foi realizada com os mesmos parâmetros da reação operada em um reator de fluxo contínuo, a maior diferença foi quanto a quantidade de catalisador, já que no infravermelho é utilizada uma pastilha com aproximadamente ~20 mg de cada zeólita. Assim, os espectros no infravermelho têm um caráter mais qualitativo para avaliação das espécies formadas durante a reação de desidratação do glicerol.

Nos espectros na região do infravermelho das amostras durante a reação de desidratação do glicerol, a maioria das bandas foram detectadas na adsorção do glicerol e da acroleína nos catalisadores. Assim, além da direta correlação entre os reagentes e produtos na reação *in-situ*, também é possível entender a formação das espécies responsáveis pela desativação dos materiais ao longo do tempo.



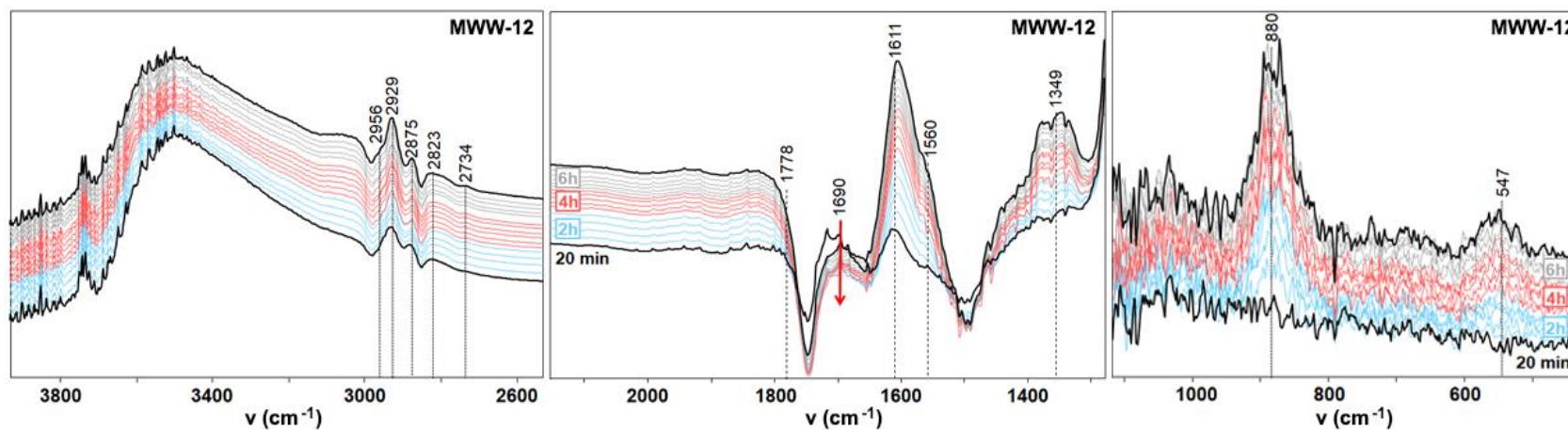
Fonte: a autora.

Figura 43 - Reação de desidratação do glicerol *in-situ* para a zeólita MCM-22 seguida por espectroscopia na região do infravermelho.



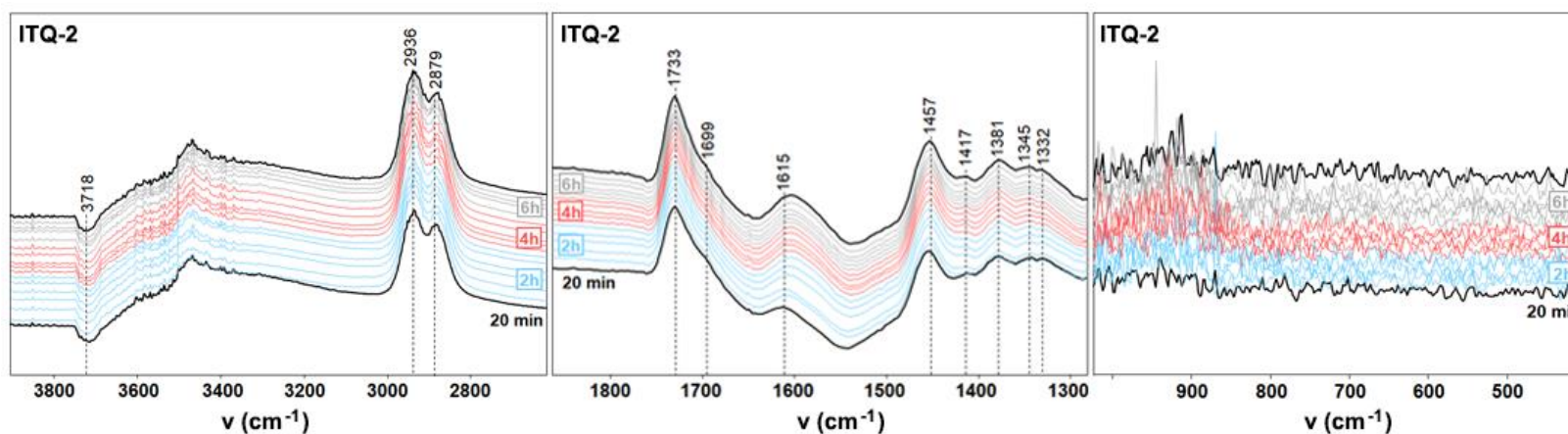
Fonte: a autora.

Figura 44 - Reação de desidratação do glicerol *in-situ* para a zeólita MWW-8 seguida por espectroscopia na região do infravermelho.



Fonte: a autora.

Figura 45 - Reação de desidratação do glicerol *in-situ* para a zeólita MWW-12 seguida por espectroscopia na região do infravermelho.



Fonte: a autora.

Figura 46 - Reação de desidratação do glicerol *in-situ* para a zeólita ITQ-2 seguida por espectroscopia na região do infravermelho.

Na região de estiramento O-H entre 3700 e 3100 cm^{-1} , uma banda bem larga foi detectada e foi causada pela presença de água na alimentação dos reagentes. Algumas bandas negativas também estão presentes nos espectros das zeólitas. Essas bandas são causadas pela interação dos reagentes/produtos com os silanóis presentes na superfície das zeólitas. Nesta região do espectro de zeólitas entre 3747-3744 cm^{-1} tem-se as vibrações relativas aos silanóis gerados por uma ou mais vacâncias de Si,²⁶⁵ como o espectro da zeólita foi utilizado como segundo plano (*background*) e diminuído dos espectros, isso comprova a interação dos reagentes com os silanóis presentes na zeólita.

Em seguida, temos a região de estiramento C-H alifático entre 2960 até aproximadamente 2700 cm^{-1} . As bandas desta região mostraram a presença do glicerol adsorvido nas zeólitas, já que em comparação com o espectro do glicerol puro, descrito na referência ²⁶², as bandas estão deslocadas em comprimentos de onda maiores ou próximos. Além das bandas relacionadas a CH_2 alifático, proveniente do glicerol ou dos produtos formados durante a reação, também há bandas referentes ao CH_3 alifático presente provavelmente nos poliéteres que fazem parte do coque, responsável pela desativação.

Na região de estiramento C-O entre 1800 e 1680 cm^{-1} , as bandas presentes são referentes a presença de aldeídos, o que foi compatível com a formação dos produtos na desidratação do glicerol, como a acroleína.

Nos espectros também se observa a região de estiramento C=C que é relativa a anéis aromáticos presentes em todas as amostras. As vibrações que ocorrem na região de 1600 cm^{-1} envolvem o estiramento quadrante das ligações C=C dos anéis, geralmente com uma pequena contribuição da torção C-H no plano. Essa vibração é constituída por um dubleto entre 1620-1585 e 1590-1565 cm^{-1} e estas estão presentes em benzenos substituídos.²⁶⁴ As intensidades dessas vibrações aumentam com o tempo de reação, principalmente para MCM-22, MWW-8 e MWW-12. Essa banda também sofre deslocamentos no espectro, de acordo com a amostra.

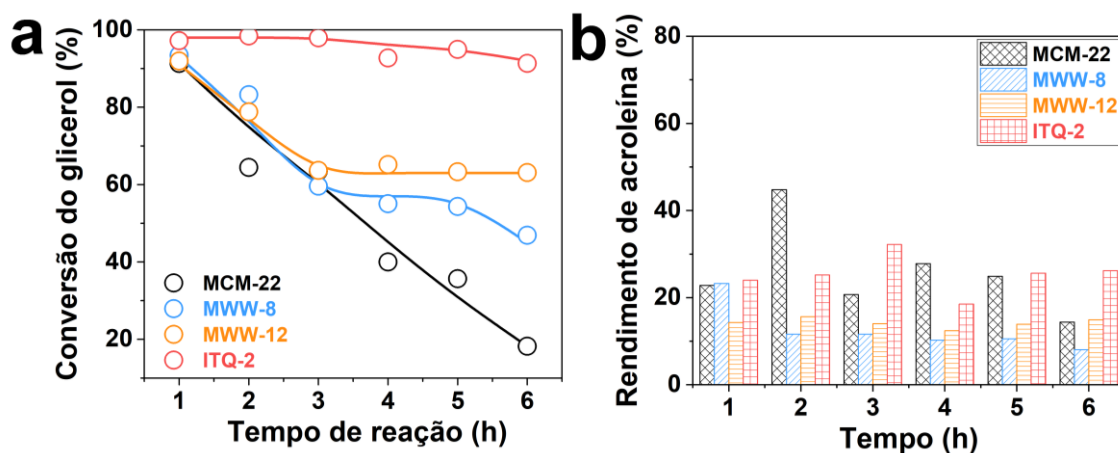
A última região dos espectros é a região de deformação C-H presente apenas para as zeólitas MWW-12 e ITQ-2. Para a MWW-12 apenas uma banda em 1349 cm^{-1} é visível, que pode ser relacionada a deformação C-H ligada a um oxigênio, explicada pela formação dos poliéteres. Já na ITQ-2, há várias bandas referentes a deformação C-H em hidrocarbonetos ou éteres, também condizente com a formação de coque como poliéteres, precursores de anéis aromáticos ou a formação de produtos secundários.

3.3.5 Desidratação do glicerol em leito fixo

A avaliação do desempenho das zeólitas na reação de desidratação do glicerol foi realizada com a aplicação destes catalisadores em um reator de leito fixo, as alíquotas foram retiradas a cada hora e analisadas por cromatografia a gás acoplada a um detector de chama ionizante (GC-FID). As zeólitas microporosa e hierárquicas em suas formas protônicas foram submetidas a reação com o objetivo da formação de acroleína.

As zeólitas hierárquicas tiveram um desempenho melhor, principalmente em termos de retenção da desativação. A conversão do glicerol nas zeólitas micro-mesoporosas foi alta, com destaque para a zeólita ITQ-2 esfoliada, que apresentou uma mesoporosidade mais expressiva em comparação com os outros materiais. A zeólita esfoliada ITQ-2 apresentou uma conversão de 100% até a 3 h e após isso observou-se uma desativação leve de no máximo 10% para até 6 horas de reação.

Para as zeólitas sintetizadas com organossilanos, o desempenho não foi tão notável, mas apresentou um comportamento melhor para a desativação. As zeólitas MWW-8 e MWW-12 apresentaram uma desativação crescente até a terceira hora de reação e após isso, as zeólitas se mantiveram no mesmo patamar de 40% e 65% de conversão para a MWW-8 e MWW-12, respectivamente, ou seja, contendo a desativação. Esse comportamento não ocorre na zeólita MCM-22 que desativa bruscamente ao longo das seis horas de reação. Esse comportamento mostrou que a porosidade hierárquica foi benéfica para a reação de desidratação do glicerol, principalmente controlando a desativação. A conversão do glicerol ao longo do tempo e a seletividade a acroleína são expostas na Figura 47.



Fonte: a autora

Figura 47 - Conversão do glicerol ao longo do tempo (a) e a seletividade a acroleína (b) para as zeólitas microporosa e micro-mesoporosas.

O rendimento à acroleína foi em torno de 30% a 15% para as amostras. A zeólita MCM-22 microporosa e a ITQ-2 esfoliada forneceram os melhores resultados, em termos de rendimento ao produto de interesse durante as 6 horas de reação. Assim, entender os mecanismos para o favorecimento da formação da acroleína se torna interessante para um aprimoramento dos catalisadores utilizados nessa reação. Para altas conversões, uma alta área de superfície favorece o desempenho. Já a seletividade parece não estar conectada com a manutenção de espaços confinados nas zeólitas, levando em consideração que a zeólita esfoliada forneceu resultados equiparáveis a zeólita MCM-22 microporosa.

3.4 Discussão dos resultados

Atualmente, a desidratação do glicerol à acroleína é uma reação de grande interesse, que ainda apresenta desafios como o controle da seletividade e a contenção da desativação. As zeólitas hierárquicas já foram colocadas como uma boa opção para o armazenamento das espécies responsáveis pela desativação em diversos trabalhos, inclusive do nosso grupo como ^{165; 180; 182}. Apesar dessas constatações, qual é o papel da porosidade no mecanismo de reação e qual a influência da porosidade no rendimento do produto de interesse?

Levando estes fatos em consideração, as zeólitas hierárquicas sintetizadas com organossilanos e a zeólita esfoliada ITQ-2 foram aplicadas na reação de desidratação do glicerol, visando a comparação entre zeólitas com mesoporos, mas que ainda apresentam uma grande parte de espaços confinados (microporos) e a zeólita esfoliada com uma alta área de superfície exposta. Para a avaliação desses materiais na reação, medidas de infravermelho *in situ* foram aplicadas.

Na reação de desidratação do glicerol, observa-se que a zeólita ITQ-2 apresentou altas conversões e o rendimento à acroleína foi equiparável com o da zeólita MCM-22 microporosa. Enquanto que para as zeólitas MWW-8 e MWW-12, apesar das altas conversões e da contenção da desativação após a 3^a h, os rendimentos a acroleína foram baixos.

A adsorção de moléculas nas zeólitas depende fortemente de dois fatores: (1) da interação adsorbato-zeólita relacionado ao confinamento das moléculas nos poros e/ou (2) das ligações hidrogênio entre as hidroxilas do adsorbato e os sítios de Brønsted.²⁶⁶ Como as zeólitas com organossilanos que apresentavam certo grau de mesoporosidade e espaços confinados não apresentaram uma melhora expressiva da seletividade, pode-se

considerar que a seletividade à acroleína não está correlacionada aos espaços confinados. Assim, a seletividade pode estar ligada com os sítios ácidos presentes no catalisador.

Quando observamos a distribuição de sítios ácidos nos materiais, percebe-se que a zeólita MCM-22 nas medidas de adsorção de piridina, apesar de não apresentar uma quantidade expressiva de sítios ácidos acessíveis a piridina, mostrou sítios ácidos de Brønsted de força ácida elevada. Entretanto na zeólita ITQ-2, apesar da alta acessibilidade aos sítios ácidos a piridina, os sítios ácidos de Brønsted tem força ácida mais baixa quando comparada com a zeólita MCM-22 microporosa. Assim, sendo há a possibilidade da seletividade à acroleína estar ligada a sítios ácidos de elevada força ácida.

Outra consideração importante é que nas zeólitas MCM-22, MWW-8 e ITQ-2 na região de estiramento O-H observa-se uma banda negativa correspondente a interação dos reagentes com os silanóis residuais dos materiais. Ou seja, esses sítios estão interagindo com os reagentes e podem favorecer a formação de produtos secundários, já que a formação de acroleína é favorecida por sítios ácidos de Brønsted.^{165; 176}

Quanto a desativação dos materiais, a formação de duas espécies de coque foi observada como esperado: os anéis aromáticos e os poliéteres. A tendência na desativação foi totalmente correlacionada a porosidade dos materiais. Para as zeólitas MCM-22 e MWW-8 tem-se a formação de anéis aromáticos, para a MWW-12 percebe-se a formação de anéis aromáticos e de poliéteres e para a ITQ-2 uma baixa formação de anéis aromáticos e mais vibrações relacionadas aos poliéteres. As zeólitas com mais área de superfície exposta favorece a formação dos poliéteres na superfície, pois facilita a condensação entre os precursores. Já em uma zeólita essencialmente microporosa, os precursores do coque se ligam dentro desses microporos formando poliaromáticos e bloqueando o acesso aos sítios ácidos mais internos da zeólita. Outra observação interessante é que para a zeólita MWW-12, a banda referente a vibração C=C de anéis aromáticos se desloca para menores comprimentos de onda. Esse deslocamento é um sinal do aumento do tamanho da molécula de poliaromático, ou seja, a zeólita tem bolsões que podem armazenar moléculas de coque volumosas não desativando/bloqueando os sítios ativos próximos. Ou seja, a porosidade nos catalisadores frente a desidratação do glicerol foi importante na contenção da desativação, com bolsões de depósito do coque formado. Também é importante destacar que a formação de coque foi contínua nos materiais ao longo das 6 horas de reação. Assim, como a zeólita MCM-22, mesmo com alta formação de coque, também forneceu uma alta seletividade a acroleína, pode-se dizer que os sítios

ácidos responsáveis pela formação da acroleína, foram os mesmos responsáveis pela formação do coque nos materiais.

3.5. Conclusões parciais

O estudo de zeólitas hierárquicas na desidratação do glicerol foi realizado, buscando um maior controle da reação de desidratação, tanto para a conversão do glicerol quanto para a seletividade à acroleína, para este estudo foram realizadas medidas de infravermelho *in situ*.

A zeólitas hierárquicas mostraram uma acessibilidade melhorada em vista da zeólita microporosa. A aplicação da piridina como molécula sonda demonstrou que as zeólitas essencialmente microporosas podem apresentar restrições até para a piridina, que não é considerada uma molécula com efeitos estéricos muito pronunciados. Com a aplicação da molécula 2,6-di-*tert*-butil-piridina, a diferença entre os materiais foi ampla, as zeólitas hierárquicas sintetizadas com organossilano apresentaram certa melhora em termos de acessibilidade em comparação com a MCM-22 microporosa, mas não se destacam como a zeólita esfoliada ITQ-2 que apresenta um fator de acessibilidade de 0,25, bem maior que o das outras amostras desses estudo. Outro fator importante que merece destaque é a diferença na força ácida dos sítios ácidos presentes nas amostras, a zeólita MCM-22, apesar de pouco acessível, apresentou sítios ácidos de Brønsted de elevada força ácida resistentes a altas temperaturas, o que já para as zeólitas hierárquicas não foi detectado, poucos sítios de Brønsted foram resistentes até 450 °C nesses materiais.

A conversão do glicerol está diretamente ligada a exposição dos sítios ácidos no material, sendo de 100% para a zeólita esfoliada ITQ-2, entretanto a seletividade a acroleína foi dependente do tipo e da força do sítio ácido exposto, já que as zeólitas MCM-22 e ITQ-2 apresentaram altos rendimentos ao produto de interesse. Assim sendo, a porosidade do material foi aliada a altas conversões e uma contenção da formação do coque, em zeólitas altamente porosas, a formação de poliaromáticos foi suprimida pela alta área específica disponível sem possibilidade do crescimento dessas espécies nos microporos. Em contrapartida, a seletividade a acroleína é favorecida por sítios ácidos de Brønsted de força ácida elevada, já que mesmo em baixas conversões na zeólita MCM-22, o rendimento ao produto alvo foi expressivo. Assim, o design de uma zeólita com alta porosidade, mas com sítios ácidos de Brønsted de força elevada seria um catalisador ideal para a desidratação do glicerol.

Capítulo 4: Uso de emulsões na síntese de zeólitas hierárquicas

4.1 Motivação

As zeólitas são consideradas catalisadores notáveis graças as suas propriedades estruturais como: excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, força mecânica, sítios ácidos fortes de Brønsted e por permitir sua regeneração após a remoção dos contaminantes orgânicos na calcinação. No entanto, a estrutura essencialmente microporosa das zeólitas convencionais torna-se um fator limitante para o uso deste catalisador em reações que envolvam moléculas volumosas, dificultando a difusão e o transporte de massa de produtos e reagentes. Outra desvantagem é o bloqueio significativo dos poros ocasionando uma desativação por coque.²⁶⁷

A integração de mesoporos nas zeólitas convencionais torna-se uma alternativa às limitações difusionais impostas pela estrutura microporosa. Assim neste contexto, tem-se que as zeólitas hierárquicas estão em crescente evidência por apresentarem desempenho superior em aplicações catalíticas, já que apresentam benefícios em comparação com as zeólitas essencialmente microporosas em termos de acessibilidade. Considerando estas vantagens e possibilidades, várias rotas sintéticas e tratamentos pós sintéticos estão sendo desenvolvidos para obter esses materiais.^{95; 105; 124; 268}

Dentre a classe das zeólitas hierárquicas podemos destacar as zeólitas bidimensionais, compostas por lâminas de no máximo 3 nm, as quais agregam-se ordenadamente ou desordenadamente e são sintetizadas via precursor lamelar, possibilitando a expansão desses permitindo a obtenção de novas estruturas em termos de empacotamento das lâminas no espaço e a ligação entre estas. O número e diversidade destas zeólitas lamelares estão em constante crescimento.^{269; 270}

O início do paradigma das zeólitas 2D foi a síntese da precursora lamelar de estrutura MWW, a MCM-22P, que permitiu a aplicação de métodos como a expansão, pilarização e esfoliação. Atualmente, a busca por precursores lamelares é intensa e acredita-se que toda estrutura zeolítica possa ser sintetizada em forma de lâminas, principalmente com a recente descoberta da zeólita MFI em lâminas.^{89; 271} A estrutura MWW produz uma variedade de estruturas de zeólitas 2D, diretamente e por modificações pós sintéticas. A família MWW é a mais abundante e diversa, tornando-se

um modelo dentre os primeiros exemplos de novos tipos de estruturas derivadas de precursores lamelares.²⁷¹

O método convencional para a obtenção do material esfoliado obtido através dos precursores lamelares é muito trabalhoso e prejudicial ao cristal zeolítico e às suas características ácidas. Observa-se também uma dessilicalização severa e um grau de amorfização durante o processo de transformação. Outra desvantagem é o baixo rendimento.^{272; 273} Com base nestes aspectos, a busca por novos métodos de síntese onde haja a obtenção de zeólitas esfoliadas de maneira direta e que evite a degradação do cristal com um rendimento melhor do que o método convencional se faz necessária.

Uma abordagem recente e interessante é a utilização de estruturas orgânicas durante a síntese para o desenvolvimento de novos métodos ou formação de novas estruturas zeolíticas, atualmente a maioria das inovações neste campo são realizadas a partir da adição de moléculas de tensoativos. O uso destas na geração de zeólitas hierárquicas mantém a integridade da estrutura evitando a etapa de dessilicalização ou desaluminação.⁹⁵ A combinação de direcionadores de estrutura orgânicos, como tensoativos e moléculas orgânicas de cadeia longa, podem formar uma emulsão e consistir em um método na síntese de zeólitas hierárquicas/esfoliadas de modo direto. Estruturas como MFI e MOR já foram sintetizadas com o uso de emulsões, no entanto o que foi utilizado foi uma emulsão invertida em que a fase contínua era composta de uma substância apolar. O resultado foi o crescimento das zeólitas com dimensões nanométricas limitadas pelas gotículas de água dispersas.²⁷⁴ Ou seja, neste caso a emulsão constitui um espaço confinado que modula a nucleação e age como um nanoreator de crescimento.²⁷⁵

As gotículas formadas pela dispersão da fase apolar na fase polar são altamente deformáveis e de fácil remoção, o que é vantajoso tendo em vista que isto permite um controle do tamanho da família de mesoporos com o ajuste das condições de emulsificação. Aparentemente, dependendo da automontagem do tensoativo utilizado, uma faixa extensa de tamanho de poros pode ser atingida com a alteração da cadeia hidrofóbica, permitindo um controle das dimensões de macro e mesoporos. Este método já é amplamente utilizado na produção de sólidos inorgânicos com hierarquia de poros.²⁷⁶

A proposta deste capítulo era a união de dois compostos orgânicos para a síntese de zeólitas lamelares esfoliadas através da formação de emulsões no meio reacional zeolítico, os organossilanos seriam os tensoativos e as moléculas de parafina, a fase

apolar. O objetivo deste trabalho era o desenvolvimento de metodologias de confinamento, direcionamento e estruturação em catalisadores zeolíticos.

4.2 Resultados e Conclusões Preliminares

Como podemos acompanhar no capítulo 2, as sínteses de zeólitas com organossilanos foi realizada com sucesso. Entretanto, com a inserção de outra fase apolar no sistema de síntese das zeólitas, o resultado esperado não foi o mesmo.

As sínteses foram realizadas como descrito na seção do Procedimento Experimental, no capítulo 2, com a adição de 10 % de parafina (dodecano, Sigma-Aldrich) na mistura final de síntese. A mistura foi agitada por 30 min e colocada na autoclave para o processo hidrotérmico por 10 dias sob constante agitação por tombamento.

Após a síntese do material, observou-se que os organossilanos e a parafina não formaram uma emulsão com estabilidade cinética suficiente para a formação dos poros nos materiais zeolíticos. O fenômeno observado foi da formação de duas fases distintas nas autoclaves, uma fase óleo em estado sólido com a polimerização do organossilano e uma fase polar com a formação da zeólita MWW microporosa, MCM-22. A Figura C1 do Apêndice C mostra as isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras com e sem organossilano comparadas com a zeólita sintetizada nesse método de síntese com a inserção do óleo e a não formação de mesoporos foi nítida. Apesar dos resultados negativos dessa tentativa, esse sistema abre um leque de opções para tentativas de formação de um sistema estável com o objetivo de sintetizar zeólitas hierárquicas micro-mesoporosas ou até mesmo macroporosas.

Um sistema reacional possível é a aplicação de sementes na síntese inicial juntamente com os organossilanos, após a aplicação de uma etapa de envelhecimento adequada, haveria a formação de unidades zeolíticas que estariam ligadas às cadeias carbônicas dos organossilanos. Depois desta etapa, o óleo poderia ser adicionado ao meio reacional sob agitação constante e colocado em uma autoclave para um tratamento hidrotérmico a 150 °C pelo tempo conveniente de formação dessas zeólitas em torno da fase apolar adicionada.

Com esse intuito, a aplicação de sementes na síntese das zeólitas MCM-22 foi estudada no capítulo a seguir, entretanto infelizmente, não foi possível o término da aplicação das emulsões na síntese de zeólitas MWW hierárquicas.

Capítulo 5: Efeito de diferentes fontes de sementes na cristalização hidrotérmica de zeólitas MCM-22

5.1 Motivação

As sínteses intermediadas pelo uso de sementes são uma boa alternativa na preparação de zeólitas que resultam em altos rendimentos, evita a formação de contaminantes e permite uma ampla gama de aplicações na indústria. Atualmente, o método de síntese assistido por sementes tem como objetivo a redução ou remoção total dos direcionadores de estrutura, permitindo uma diminuição nos custos de síntese, além da conquista de um processo mais sustentável.⁵⁸ A cristalização das zeólitas ocorre através das etapas de nucleação e crescimento, onde as características do material final são determinadas na etapa de nucleação, no qual o menor núcleo da estrutura zeolítica é formado.²⁷⁷ Diversas variáveis influenciam na cristalização das zeólitas, como a ordem de adição dos reagentes, envelhecimento, qualidade e tipo dos reagentes, temperatura, agitação e adição de sementes.²⁷⁷

O método de síntese assistido por sementes foi aplicado pela primeira vez em 1960 e o objetivo principal naquela ocasião era a diminuição do tempo de indução,²⁷⁸ fornecendo o primeiro núcleo ao meio reacional amorfo.^{48; 279} Mais tarde, essa estratégia também foi utilizada para controle de tamanho de partícula, crescimento de zeólitas em filmes finos²⁸⁰ e para evitar a contaminação da zeólitas por outras estruturas.^{48; 281}

A zeólita MCM-22 pertence à família de estrutura MWW (Mobil tWenty tWo) e tem diversas aplicações em reações catalíticas, processos industriais e adsorção devido a sua estrutura única composta por dois sistemas de poros independentes; o primeiro é composta por canais sinusoidais e o segundo consiste em supercavidades.¹⁰⁰

Entretanto, a síntese da zeólita MCM-22 pode ser feita através do precursor lamelar, MCM-22P, do qual surge a zeólita esfoliada ITQ-2 aplicada para superar problemas relacionados a acessibilidade aos sítios ativos em reações catalíticas. Infelizmente, a síntese do precursor MCM-22P envolve um longo período de indução durante o tratamento hidrotérmico,²⁷⁹ principalmente em razões Si/Al menores que 25,^{282; 283} e esta também é uma fase metaestável que evolui a outras estruturas mais favoráveis energeticamente. Então, o material é facilmente contaminado por outras estruturas zeolíticas, como ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-35.²⁸⁴

Mochida, et.al. sintetizou a zeólita MCM-22 na presença de sementes. Eles usaram a estratégia de “*macroseeding*” adicionando a zeólita MCM-22 preparada em um lote diferente como semente. A síntese da zeólita apresentou uma redução do tempo e de cristalinidade, entretanto a formação simultânea da zeólita ZSM-35 foi observada.²⁸⁴ O método de síntese assistido por sementes foi aplicado também em outras sínteses e o mesmo comportamento foi observado.²⁸⁵ Em um outro exemplo, Corma, A. et.al.¹²³ usou zeólitas MCM-22 e zeólitas ITQ-2 esfoliadas como sementes. Os autores destacaram que a zeólita esfoliada obteve o melhor desempenho em obter menores tempos de cristalização, alta cristalinidade e cristais menores. O uso de zeólitas esfoliadas como sementes produziu mais núcleos devido à alta área superficial, cristais menores e consequentemente um alto número de defeitos que levam a uma melhora na reatividade da semente.¹²³

A maioria dos trabalhos com uso de sementes são baseados em “*macroseeding*”, ou seja, as sementes são zeólitas previamente sintetizadas na presença de direcionador, porém a principal desvantagem desse método é o tamanho do cristal, que é muito grande para um bom desempenho como semente. Neste caso, a ativação da semente pode ocorrer através da moagem em um moinho de bolas, o tratamento de partição do cristal aumenta a solubilidade e fornece uma área superficial maior do que a semente antes do tratamento.²⁸⁰ Uma outra possibilidade é o uso do processo de “*microseeding*” que envolve o uso de cristais zeolíticos em tamanhos nanométricos, os quais são muito pequenos para serem detectados por medidas de difração de raios-X. Zuo et.al.²⁸⁶ descreveu a possibilidade do uso de micro-seementes presentes na água-mãe de uma síntese prévia. Eles usaram a água-mãe como uma semente eficaz para a formação de cristais muito pequenos de silicato de titânio-1.²⁸⁶ O mesmo procedimento foi usado eficientemente na síntese de aluminofosfatos.²⁸⁷ Sob essas circunstâncias, o método de síntese com o uso de sementes permitiu a síntese de zeólitas com uma quantidade reduzida ou livre de direcionadores orgânicos. Estruturas zeolíticas importantes foram sintetizadas na presença de sementes e sem direcionador orgânico como as zeólitas BEA,²⁸⁸ MFI,²⁸⁰ MTW,²⁸⁹ RTH²⁹⁰ e LEV.²⁹¹

Neste estudo, o método de síntese de zeólitas assistido por sementes foi aplicado na síntese de zeólitas MCM-22, através do precursor lamelar MCM-22P, usando três tipos de sementes (MCM-22 calcinada, MCM-22 triturada e micro-seementes presentes na água-mãe de uma síntese convencional), em busca de uma alternativa para a diminuição do tempo de cristalização sem afetar a cristalinidade do material final e consequentemente

seu desempenho catalítico. O potencial das amostras como catalisador foram testadas na condensação do glicerol para a produção de acetais.

5.2 Procedimento Experimental

5.2.1 Síntese da zeólita MCM-22

As amostras foram sintetizadas sem ou com sementes sob condições estáticas. A Tabela 6 resume as condições de síntese utilizadas na obtenção das zeólitas MCM-22 que são mostradas como 6 lotes de amostras (A, B, C, D, E e F). 1% em massa de sementes (base úmida) da amostra A foi usada como semente nas sínteses restantes: (I) MCM-22 calcinada, (II) MCM-22 triturada por 30 min ou (III) água-mãe evaporada e seca proveniente da síntese A. As sínteses das zeólitas MCM-22 foram baseadas na referência¹⁸⁰. Adicionou-se 0,594 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 40,0 g de água de deionizada sob agitação constante até a dissolução, seguida pela adição de 0,475 g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich). A adição de 4,42 g de hexametilenoimina (HMI, Sigma-Aldrich) foi feita gota a gota sob agitação mecânica constante a 50 °C por 30 minutos. Sob as mesmas condições, 4,459 g de sílica pirolisada (Sigma-Aldrich) foi adicionada lentamente. Após 30 minutos, 1% em massa de semente foi adicionado. A mistura reacional de composição molar 30 SiO₂:1 NaAl₂O₃:6 NaOH:18 HMI:900 H₂O foi transferida para uma autoclave de Teflon e colocada na estufa a 150 °C e mantida em condições estáticas por até no máximo 25 dias.

As sínteses com a redução do direcionador de estrutura foram conduzidas usando a mesma composição. Para a amostra E, o direcionador orgânico foi reduzido em 50% em relação a composição inicial. Já a amostra F foi feita sem a adição de direcionador orgânico. Os produtos resultantes foram lavados com uma solução de ácido acético (0,01 mol.L⁻¹), filtrado e o material foi seco a 60 °C. As amostras foram calcinadas em ar a 580 °C por 3 h e a taxa de aquecimento foi de 2 °C.min⁻¹.

Tabela 6 - Condições de sínteses utilizadas neste trabalho.

Síntese	Tratamento hidrotérmico (dias)	Semente (1% em massa)
A ¹	25	Nenhuma
B	5	A
C	2	A - triturada
D	4	A - água-mãe
E	10	A e 50% HMI
F	10	A and 0 % HMI

¹A zeólita tal como sintetizada obtida na síntese A foi usada como semente nas sínteses subsequentes.

5.2.2 Caracterização Físico-Química

As zeólitas tal como sintetizadas, calcinadas e sementes foram analisadas por difração de raios-X usando um difratômetro Rigaku Miniflex 600 e radiação Cu K α (0.15418 nm) selecionada por um monocromador de grafite. Os dados foram coletados no intervalo de 2θ 2 a 40° usando um passo de 0,02° e um tempo de contato de 1 s. As curvas de cristalinidade foram obtidas baseadas na intensidade do pico mais intenso ($2\theta=25,94^\circ$) e normalizado a 100% para a zeólita com o pico de maior intensidade. As fases cristalinas presentes nos materiais calcinados foram quantificadas pelo método de refinamento de Rietveld usando o software TOPAS® 4.2. Os fatores de ocupação e temperatura de todos os átomos foram fixados. Os parâmetros da cela unitária, fator de escala e as posições atômicas (exceto para as posições especiais: 0, 1/4, 1/3, 1/2 etc.) foram refinados. O deslocamento da amostra, erro zero e a correção das intensidades foram refinados. Os fatores de Lorentz e de polarização foram fixados em 26,4, que são os valores característicos para o monocromador de grafite. O background foi ajustado usando a função polinomial de Chebyshev. O perfil do parâmetro fundamental foi ajustado usando o perfil dos picos refinados.

A forma e o tamanho dos cristais foram visualizados por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Philips FEG XL 30. As amostras calcinadas foram previamente depositadas em porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro. A quantificação do alumínio e do silício nas amostras foi realizada por espectroscopia de absorção atômica (Equipamento Agilent 240 FS).

A área externa BET das zeólitas foi determinada por fisissorção de nitrogênio usando o equipamento Micromeritics Tristar II a -196 °C após o pré-tratamento realizado com 50 mg da amostra tal como sintetizada (ou seja, contendo o direcionador de estrutura ocluído nos poros) a 60 °C sob vácuo por 12 h.

A quantificação dos átomos de alumínio nas posições tetraédricas e extra-rede foram realizadas através das medidas de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN MAS ^{27}Al). As amostras calcinadas foram colocadas em rotores de zircônia com um diâmetro externo de 4 mm. Todos os rotores foram preenchidos com o mesmo volume de amostra. Os espectros foram obtidos usando um espectrômetro Varian INOVA 500 equipado com uma sonda de 7 mm e uma taxa de rotação de 4.5 kHz. Os deslocamentos químicos do alumínio tiveram como referência uma solução aquosa 1,0 mol.L $^{-1}$ de Al(NO $_3$) $_3$. As condições experimentais incluíram uma frequência de operação de 78,2 MHz, tempo de aquisição de 15,4 ms, a largura do pulso de 2,41 s e um reciclo de 0,1 s.

Para cada espectro de alumínio e silício foram adquiridos 256 e 1296 escaneamentos, respectivamente.

A hexametilenoimina ocluída nas amostras tal como sintetizadas foram estudadas por ressonância magnética nuclear do ^{13}C usando um instrumento Bruker Avance III 400 MHz WB equipado com uma sonda de 4 mm e operado com uma taxa de rotação do rotor de 15 kHz. As condições experimentais incluíram uma frequência de 12 kHz, largura do pulso de 2,4 s e um tempo de contato de 2000 ms.

As análises termogravimétricas das zeólitas tal como sintetizadas foram executadas sob fluxo de ar de $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ usando uma termobalança TA SDT Q600 TGA/DSC. As amostras foram aquecidas de 30 até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As medidas de espectroscopia de infravermelho foram feitas usando um espectrômetro Bruker Vertex 70 equipado no modo ATR (Reflectância atenuada total) com um detector DLaTGS com uma resolução de 2 cm^{-1} em temperatura ambiente.

A quantidade de sítios ácidos foi determinada pela dessorção de amônia a temperatura programada (NH_3 -TPD). As amostras calcinadas (aproximadamente 100 mg) foram colocadas em um reator de leito fixo e previamente tratadas em He ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) em $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h para remover qualquer espécie adsorvida no catalisador e então a amostra foi resfriada para $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura, as amostras foram expostas a um fluxo de 1% de amônia em He ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 1 h para saturar a superfície do catalisador com a molécula sonda. A amônia fisissorvida foi removida sob fluxo de He por 1 h. A dessorção de amônia foi feita com o aumento na temperatura até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A amônia dessorvida foi detectada por um espectrômetro de massas (PrismaPlus QMG 220, Pfeiffer).

5.2.3 Testes Catalíticos

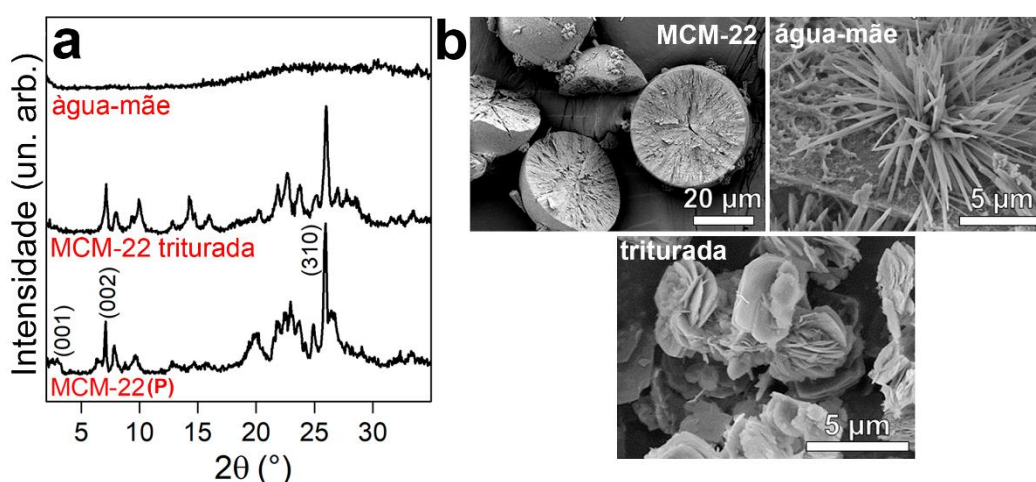
A condensação do glicerol com a acetona foi executada em fase líquida em um reator em batelada por 2 h. Um experimento típico usou 200 mg de glicerol e 1,5 mL de acetona em proporção em massa de 1:6 glicerol/acetona. A massa de catalisador utilizada foi de 10 mg em cada reação. A mistura de reação foi agitada magneticamente a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Os produtos foram quantificados usando um cromatógrafo a gás (GC-2014, Shimadzu) equipado com uma coluna capilar (Rtx-1,30 m, 0,32 mm, $1 \text{ }\mu\text{m}$) e um detector de ionização de chama. Os compostos padrão e o n-butanol, usado como padrão interno, foram utilizados na quantificação dos produtos e reagentes.

5.3 Resultados

5.3.1 Caracterização das sementes

Três tipos de sementes foram usadas neste estudo e preparadas do mesmo lote de síntese (Síntese A, Tabela 6), tem-se a zeólita tal como sintetizada MCM-22 (nomeada como MCM-22P, onde P significa precursor), MCM-22 modificada por trituração e a água-mãe recuperada e seca resultante da síntese A. A ativação da semente por trituração geralmente apresenta vantagens quando comparada com as sementes sem nenhum tratamento, há uma melhoria na cinética de cristalização com uma redução do tempo de indução.²⁹²

O padrão de difração de raios-X (Figura 48a) e as imagens de MEV da amostra A (Figura 48b) confirmam a estrutura e morfologia típicas da zeólita MWW. Entretanto, após o processo de trituração, o material teve uma leve perda na cristalinidade (Figura 48a) e os cristais foram divididos em várias pequenas partes revelando a forte compactação das lâminas nos cristais (Figura 48b). O sólido seco derivado da água-mãe mostrou-se amorfo, como mostrado no difratogramas de raios-X na Figura 48a e exibiu um formato de agulhas muito diferente do que era esperado para a zeólita MCM-22 (Figura 48b). A proposta foi usar a água-mãe seca como semente, já que o líquido pode conter pequenos núcleos que podem melhorar a taxa de cristalização e a cristalinidade do produto. De fato, um estudo prévio determinou que o uso de pequenos núcleos reduz a energia de nucleação quando comparada a energia primária necessária para começar a etapa de nucleação.²⁹³



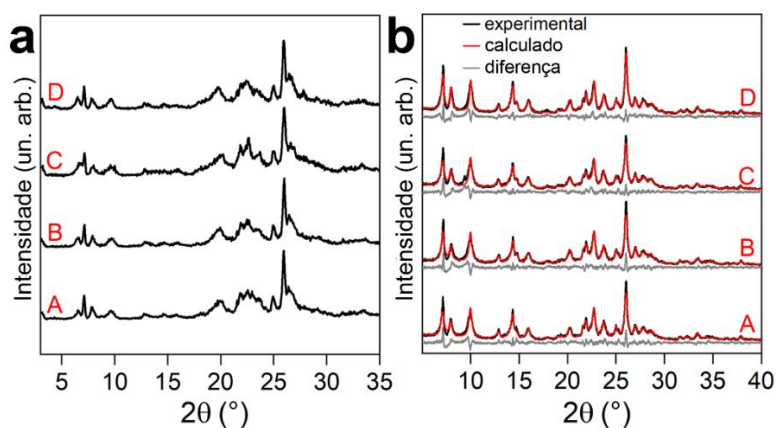
Fonte: a autora.

Figura 48 - Difratogramas de raios-X (a) e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (b) das sementes.

5.3.2 Sínteses das zeólitas MCM-22 mediadas por sementes

As análises de difração de raios-X (Figura 48a) das zeólitas tal como sintetizadas com cristalinidade máxima mostraram a topologia característica da zeólita MWW. Os picos em 2θ 26,3 foram atribuídos ao plano (310) e no intervalo de 2θ 3-7°, foram atribuídos aos planos (001) e (002) que são característicos da estrutura MWW.²¹⁹ Os picos em valores de 2θ baixos, referem-se a separação entre as lâminas da zeólita ao longo do eixo c, confirmando a formação da estrutura MWW do precursor (MCM-22P) em todos os métodos de síntese.²¹⁸ A Figura D1 do Apêndice D mostra os difratogramas de raios-X de todas as sínteses ao longo do tempo de tratamento hidrotérmico, dependendo do material, em um intervalo de 2 a 25 dias no máximo. Dependendo do tipo de semente aplicado, o tempo de cristalização mudou consideravelmente para atingir a cristalinidade máxima. A estrutura MWW é uma estrutura metaestável, sendo uma estrutura intermediária, facilmente contaminada por estruturas termodinamicamente mais estáveis como as estruturas MFI ou α -quartzo.²⁸⁴ Na síntese com sementes, a primeira estrutura formada foi a estrutura MWW pura, seguida pelo aparecimento de outras estruturas com mais dias de tratamento hidrotérmico.

De acordo com a literatura, razões Si/Al baixas (<25) e o tratamento hidrotérmico estático na síntese da zeólita MCM-22 pode levar a contaminação com outras estruturas como FER, MFI e MOR.^{282; 294} Para confirmar a ausência de contaminação nos produtos das sínteses, o refinamento de Rietveld foi aplicado nos difratogramas de raios-X. A Figura 49b mostra os difratogramas de raios-X refinados com base no arquivo de informação cristalográfica da estrutura MWW da referência¹⁰⁰. Todas as sínteses na Figura 49b obtiveram a fase cristalina da zeólita MWW pura.

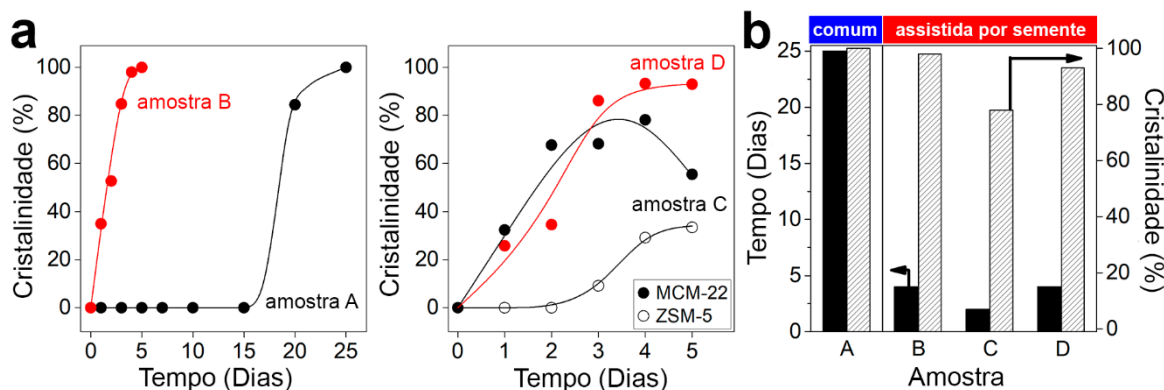


Fonte: a autora.

Figura 49 - Difratogramas de raios-X dos produtos tal como sintetizados (a) e análise de refinamento de Rietveld para as zeólitas calcinadas.

As curvas de cristalinidade das sínteses com e sem sementes são apresentadas na Figura 50a. As sínteses mediadas por sementes tiveram uma diminuição considerável no tempo de cristalização comparadas com a síntese convencional que levou 25 dias para a cristalização completa. A síntese de zeólitas tem mecanismos e passos complexos;² entretanto, é bem conhecido que os cristais crescem mais rapidamente no processo intermediado por sementes, porque, como mencionado antes, as sementes providenciam o núcleo inicial para a etapa de nucleação, pulando a etapa de formação do primeiro núcleo e a sua barreira energética presente na síntese convencional de zeólitas.

A síntese intermediada pelas sementes ativadas por moagem teve o menor tempo de cristalização (Figura 50b). A moagem da semente aumentou o número de núcleos disponíveis, já que a partícula da zeólita foi quebrada em pequenos pedaços e levou a uma cristalização mais rápida devido ao aumento da superfície exposta das sementes. A tempo da moagem foi amplamente testado de 30 a 90 min, contudo, não houve diferença substancial entre as amostras verificadas. A ativação das zeólitas por moagem necessitou de um tempo mínimo para desagregar as partículas das zeólitas e então consequentemente expor os sítios ativos adicionais, como ligações Si-O-Al defeituosas.^{292; 295} Foi verificado que 30 minutos de moagem foi suficiente para a ativação do material.



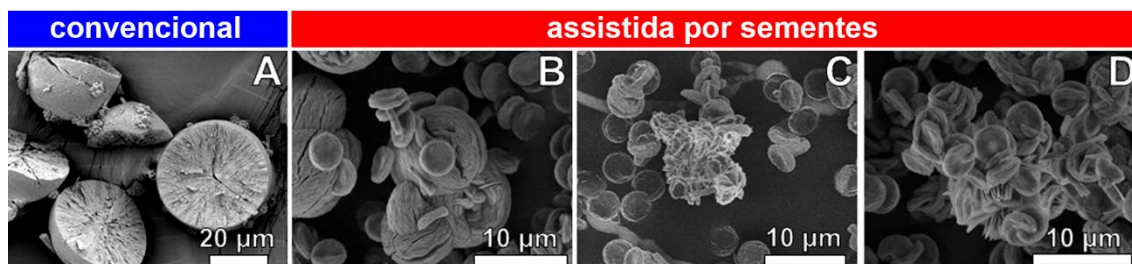
Fonte: a autora.

Figura 50 - Curvas de cristalinidade (a) e a cristalinidade máxima e o tempo de cristalização correspondente (b) para as sínteses convencional e assistida por sementes.

A zeólita esfoliada ITQ-2 foi utilizada como semente em um estudo realizado por Corma et.al.¹²³ As amostras foram sintetizadas com 10% em massa de sementes. Três condições de síntese foram utilizadas e comparadas: sem sementes, MCM-22 como semente e a zeólita esfoliada ITQ-2 como semente. A aplicação da zeólita ITQ-2 como semente foi claramente benéfica para aumento da taxa de formação da zeólita MCM-22, seguida por uma diminuição no tempo de cristalização, atingindo 100% de cristalinidade em 6 dias. Os autores explicaram que a atividade superior da ITQ-2 como semente foi

devido à grande quantidade de defeitos e grupos silanóis residuais na superfície.¹²³ O mesmo efeito ocorreu na semente triturada nesse estudo, após o tratamento de moagem, defeitos na superfície foram criados.

As imagens de MEV das zeólitas sintetizadas estão exibidas na Figura 51. A maior diferença surgiu entre o produto da síntese convencional A e as zeólitas sintetizadas a partir do método de adição de sementes. O produto da síntese A consistiu em partículas grandes compostas por aglomerados de lâminas bem compactos em uma forma arredondada. Nas sínteses com adição de sementes, as amostras apresentavam partículas menores e lâminas mais expostas que aquelas provenientes da síntese A. O método de síntese assistido por sementes diminuiu consideravelmente o tamanho do cristal e aumentou a área externa dos produtos quando comparada com a síntese convencional da MCM-22, como mostrado na Tabela 7 na próxima seção.

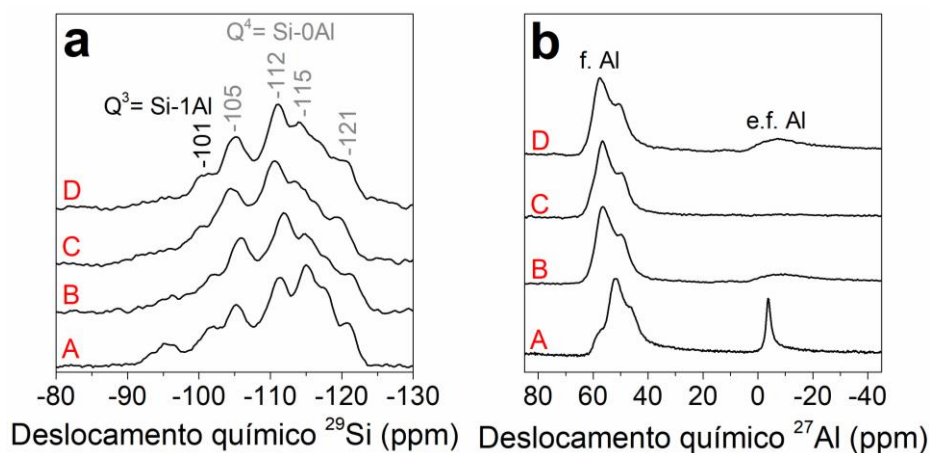


Fonte: a autora.

Figura 51 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de A a D.

5.3.3 Caracterização das zeólitas

Os espectros de RMN CP/MAS de ²⁹Si das amostras estão expostos na Figura 52a e revelou os picos característicos de zeólitas com estrutura MWW. Os picos foram correlacionados com os sítios de silício das zeólitas em -100 ppm como Si(1Al) e de -105 a -119 ppm como Si(0Al). As amostras apresentaram o mesmo padrão nos espectros, o que significa que as zeólitas sintetizadas preservaram a mesma distribuição do silício na estrutura.²²³



Fonte: a autora.

Figura 52 - RMN de ^{29}Si (a) e RMN de ^{27}Al (b).

Os resultados de RMN MAS de ^{27}Al ajudaram na determinação da composição dos produtos baseada na distribuição do alumínio na rede e extra-rede combinada com as razões Si/Al obtidas por análise química. Os espectros do RMN de ^{27}Al na Figura 52b revelaram um pico principal em 54 ppm com um ombro a 50 ppm, ambos atribuídos a alumínio tetraédrico coordenado em posições na rede zeolítica. A modificação no deslocamento químico foi causada pela localização do alumínio em sítios cristalográficos T distintos.²⁹⁶ O pico no deslocamento químico em torno de -10 e -20 ppm é devido ao alumínio extra-rede. A razão Si/Al global foi determinada pela espectroscopia de absorção atômica e a porcentagem de átomos de alumínio extra-rede ($\text{Al}_{\text{extra-rede}}$ na Tabela 7) com a assistência da deconvolução do RMN MAS de ^{27}Al .

Tabela 7 - Características físico-químicas das amostras.

Síntese	Razão Si/Al ^a	% $\text{Al}_{\text{extra-rede}}$ ^b	HMI (m/m %) ^c	Tamanho do cristal ^d (μm)
A	20	32,3	18,1	29,0 \pm 4,9
B	24	11,5	16,9	3,5 \pm 0,3
C	18	0,0	18,1	3,6 \pm 0,2
D	21	23,2	21,2	3,8 \pm 0,4
E	24	0,0	15,4	7,2 \pm 0,5
F	n.d	n.d.	n.d.	n.d.

^a Razão Si/Al na rede determinada por análise química e deconvolução dos espectros de ^{27}Al RMN;

^b % Al extra-rede calculada pela deconvolução de RMN de ^{27}Al ;

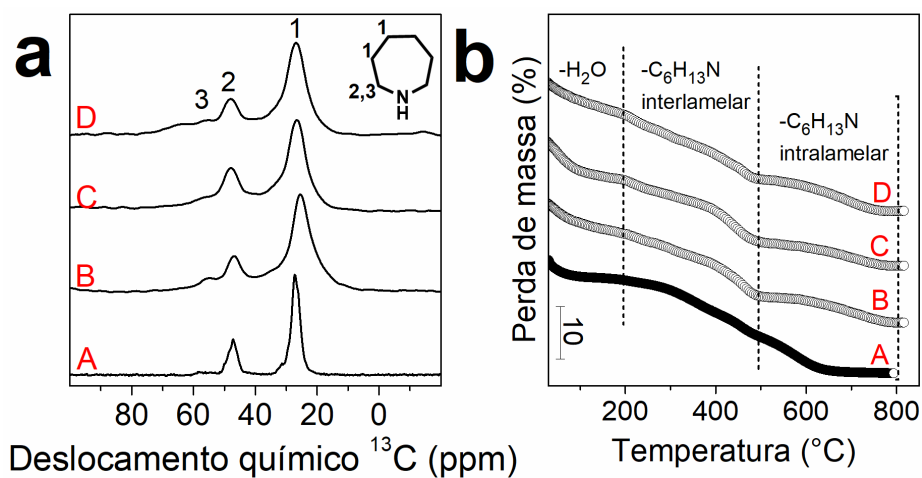
^c Porcentagem mássica de HMI incorporado nos poros das zeólitas pores determinada pela análise termogravimétrica;

^d Tamanho do cristal determinado pelas imagens de MEV.

Os resultados de RMN CP de ^{13}C (Figura 53) das zeólitas tais como sintetizadas foram práticos ao indicar o ambiente químico das moléculas HMI e a geometria do espaço intracristalino nas zeólitas, de acordo com a localização das moléculas de HMI.^{106; 220}. O primeiro sinal do espectro no intervalo entre 25,5 e 27,2 ppm foi atribuído a átomos de

carbono nas posições β e γ nas moléculas de HMI. O alargamento do pico significou que as moléculas de HMI estavam preferencialmente localizadas nos espaços inter-lâminas da zeólita MCM-22 em detrimento aos espaços intra-lâminas. Os últimos dois picos (mostrados como 2 e 3 na Figura 53a) foram gerados pelo carbono na posição α em ambientes químicos diferentes, causados pela forte interação entre as lâminas e o direcionador. Estes dois deslocamentos químicos distintos mostraram que as moléculas de HMI ocluídas nos poros da MCM-22 estavam em dois sistemas de poros distintos.^{220;221}

As análises termogravimétricas (Figura 53b) corroboraram com os experimentos de RMN de ^{13}C . O direcionador orgânico foi incorporado em dois ambientes diferentes nas amostras e quantidade em massa (%) associada ao direcionador incorporado nos materiais está mostrada na Tabela 7. A perda de massa até 200 °C foi característica da dessorção de água. O direcionador orgânico foi decomposto termicamente no intervalo de temperatura de 200 °C a 600 °C. A decomposição foi em média de 18% em massa de HMI, divididos em duas regiões: (1) temperatura baixa de 200 a 400 °C relacionada com as moléculas de HMI localizadas nos espaços interlamelares (12% em média) e (2) alta temperatura de 400 a 600 °C associada às moléculas de HMI nos espaços intralamelares (6% em média). A síntese A sem adição de sementes teve uma quantidade menor de HMI interlamelar, 10% comparada com uma média de 12% em massa das amostras com a adição de sementes. Esta diferença foi relacionada com a localização preferencial das moléculas de HMI na região intralamelar devido ao aumento da cinética de incorporação do direcionador nas amostras com adição de sementes.



Fonte: a autora.

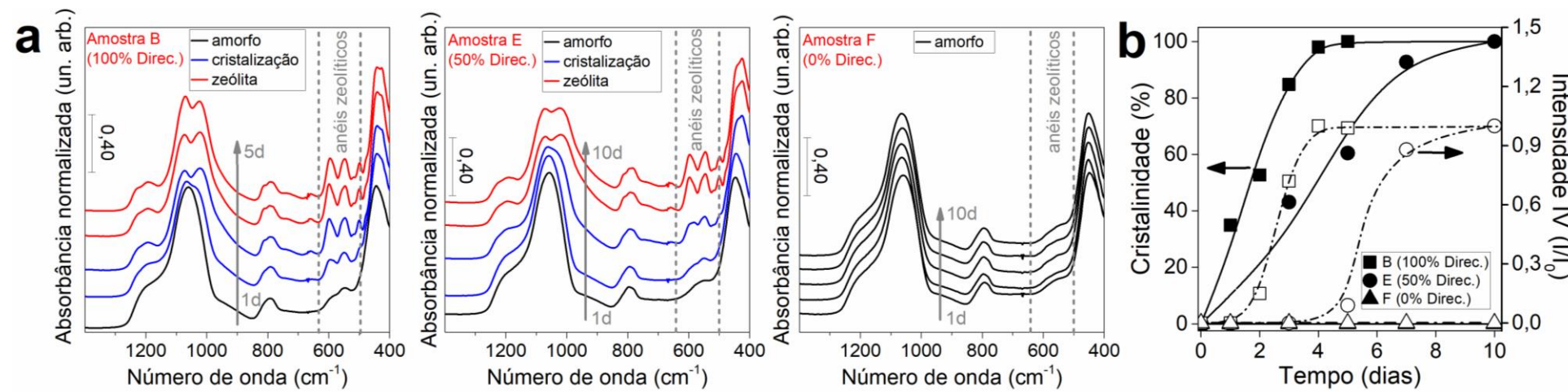
Figura 53 - RMN de ^{13}C (a) e análises termogravimétricas (b) das amostras.

A Tabela D1 do Apêndice D mostra alguns protocolos de síntese para as zeólitas MCM-22. A maioria das sínteses foram conduzidas sob agitação, tornando o processo de cristalização mais rápido. Para aquelas sínteses que foram conduzidas sob condições estáticas, uma etapa de envelhecimento antes do tratamento hidrotérmica foi necessária para tornar a formação da zeólita MCM-22 possível.²⁹⁷ O principal problema que impede o aumento da taxa de cristalização é o aumento da quantidade de alumínio na síntese, como descrito por Vuono, et.al.²⁸² O uso de sementes no estudo presente apresenta que o método de síntese assistido por sementes é um outro meio de encurtar o tempo de síntese das zeólitas MCM-22 sem a necessidade de um longo processo de envelhecimento ou de agitação durante o tratamento hidrotérmico. Este método suplementa ou induz a formação do núcleo na síntese de zeólita como primeira instância, diminuindo o tempo de indução e conseqüentemente diminuindo o tempo de cristalização.²⁹⁸ Adicionalmente, as sementes podem levar a diminuição ou total remoção das impurezas na síntese da zeólita MCM-22, tipicamente a zeólita ZSM-5.

Além do mais, em uma síntese de zeólitas do tipo MWW intermediada por sementes, Okubo et.al.²⁹⁹ pode obter uma zeólita tipo MWW pura na ausência de direcionador de estrutura. Entretanto, eles usaram uma razão Si/Al levemente mais elevada no meio reacional em um intervalo de 18 a 30. Em adição, os produtos destas sínteses foram zeólitas do tipo MWW e não o precursor MCM-22P, então estes produtos de síntese não podem ser usados como precursores na síntese de alguns derivados de estrutura MWW, como a pilarizada MCM-36 e esfoliada ITQ-2.

5.3.4 Sínteses da zeólita MCM-22 com a redução do direcionador de estrutura

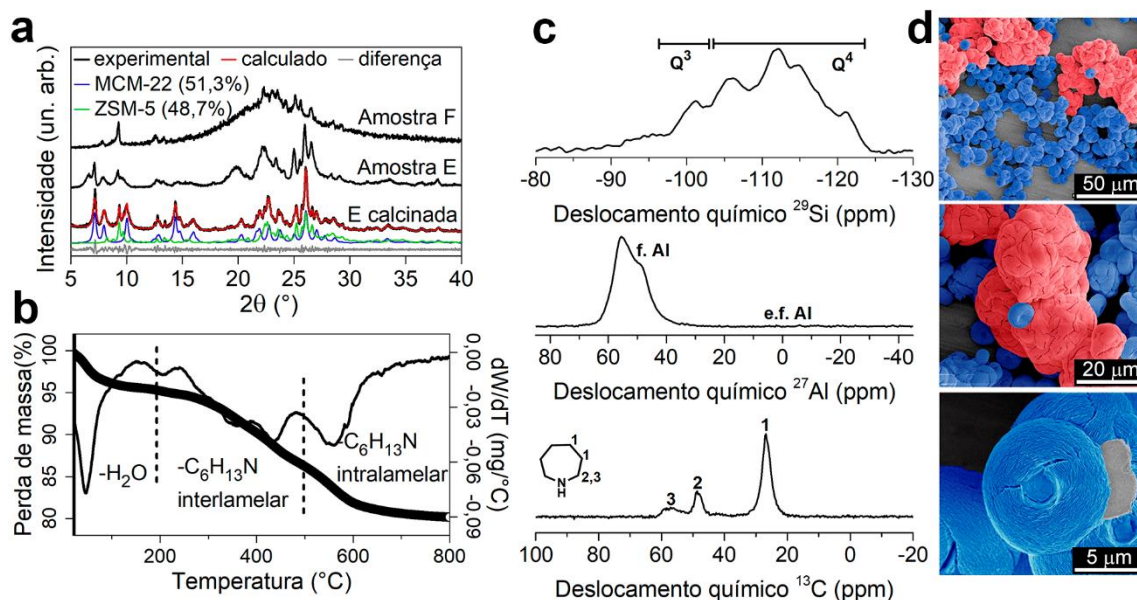
A síntese de zeólitas na ausência de direcionadores orgânicos é importante tanto pelos efeitos causados ao meio ambiente como no aspecto econômico, já que o direcionador de estrutura é o reagente mais caro do processo de síntese.²⁹⁸ Baseado nisso, duas sínteses foram conduzidas usando 50% (amostra E) e 0% (amostra F) da concentração inicial do direcionador orgânico HMI e 1% em massa de sementes usando MCM-22 como semente (Figura 54). De acordo com as medidas de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 54a), a síntese da amostra E levou 7 dias para a formação da zeólita MCM-22 e 10 dias para a cristalização completa. Entretanto, sem a adição do direcionador, a cristalização não ocorreu. No espectro de infravermelho, o intervalo de 500 a 650 cm^{-1} (Figura 54a) corresponde a região dos anéis zeolíticos Si-O-Si, só foi possível a visualização de um pico pequeno assemelhando-se as sementes de zeólitas que permaneceram intactas no meio reacional.



Fonte: a autora.

Figura 54 - Medidas de espectroscopia na região do infravermelho ao longo do tempo de tratamento hidrotérmico (a) e as curvas de cristalização (b) para amostras MCM-22 sintetizadas com diferentes quantidades de direcionador e 1% em massa de sementes.

A curva de cristalização (Figura 54b) mostra uma cristalinidade comparável entre as amostras com 100 e 50% de HMI. Infelizmente, a amostra E estava contaminada por 49% da zeólita ZSM-5, como mostrado pela análise de Rietveld (Figura 54a), indicando que o direcionador de estrutura foi fundamental para a formação da estrutura MWW com baixas razões Si/Al para orientar a formação das cavidades e canais de poros específicos da estrutura. Uma outra síntese também foi conduzida usando 50% de HMI e na ausência de sementes; neste caso, zeólitas ZSM-5 e MCM-49 (zeólita análoga à zeólita MCM-22 sintetizada de forma direta) foram formadas (Figura D2 do Apêndice D).^{282; 300} A redução da quantidade de direcionador de estrutura levou a um aumento do tempo de cristalização e a formação de outras fases zeolíticas. A caracterização das amostras E e F estão mostradas na Figura 55. A razão Si/Al igual a 15 demandou a incorporação do direcionador de estrutura para garantir a formação da estrutura MWW. Nos espectros de infravermelho na Figura 55a, no intervalo de 500 a 650 cm^{-1} , mostrou que a diminuição do direcionador de estrutura causou um aumento no tempo necessário para a formação dos anéis de silicatos primários. Assim sendo, para baixas razões Si/Al, o direcionador orgânico de estrutura é essencial para a formação dos anéis duplos de 6 membros na síntese do precursor MCM-22.



Fonte: a autora.

Figura 55 - Difratogramas de raios-X para amostra E tal como sintetizada (50% de direcionador) e amostra F (0% de direcionador) e amostra E calcinada (com a análise de refinamento de Rietveld) (a), análise termogravimétrica (b), Espectros de RMN de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C da amostra E (c) e imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra E (em vermelho), em azul a zeólita MCM-22 formada e em cinza a zeólita ZSM-5).

5.3.5 Testes Catalíticos

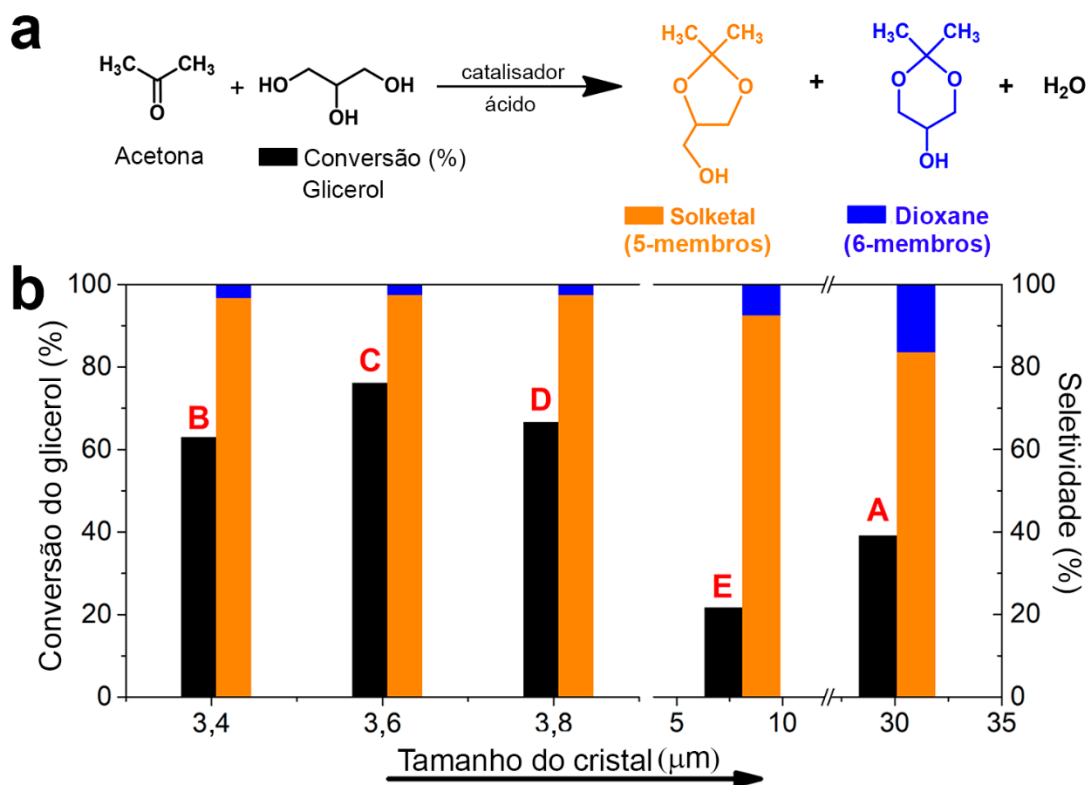
O desempenho catalítico das zeólitas MCM-22 mediadas por sementes foi avaliado na condensação do glicerol com acetona. Para avaliar a acidez dos materiais sintetizados, medidas de dessorção de amônia a temperatura programada (NH₃-TPD) foram usadas e os resultados estão mostrados na Tabela 8 (As curvas referentes a termodessorção estão mostradas na Figura 57). As amostras A e B tiveram altas quantidades de amônia adsorvida e a amostra E teve a menor quantidade de amônia, devido à contaminação com a zeólita ZSM-5. As amostras com sementes C e D apresentaram em torno de ~500 μmol de amônia adsorvida por grama. Considerando as características ácidas das zeólitas, a quantidade e a força dos sítios ácidos podem variar como consequência da incorporação dos átomos de alumínio nos diferentes ambientes na estrutura e conseqüentemente a distribuição do alumínio nas cavidades e nos poros das zeólitas, mudando o modo de adsorção de amônia em cada arranjo presente nos sítios ácidos.

Tabela 8 - Características texturais e ácidas das amostras e os seus desempenhos catalíticos na reação de condensação do glicerol com a acetona.

Síntese	Área Externa (m ² /g)	Concentração de sítios ácidos (NH ₃ μmol/g)	Conversão do glicerol (%)	Seletividade ao solketal (%)
A ¹	4,7	879,4	39,1	83,6
B	39,9	911,4	62,9	96,8
C	48,9	532,4	76,1	97,5
D	21,8	503,7	66,6	97,5
E	49,1	373,5	21,6	92,6
F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

A atividade catalítica e a seletividade aos produtos nas zeólitas diante da reação de condensação do glicerol estão apresentadas na Figura 56. A amostra E contaminada apresentou a pior conversão do glicerol de 21,6%, seguida pela amostra A com 39,1%. As amostras sintetizadas com sementes demonstraram uma atividade catalítica melhor em torno de 70% de conversão do glicerol. A amostra C teve a melhor performance com a uma conversão do glicerol de 76,1% e uma seletividade ao solketal (5-membros) de 97,5%. Como o glicerol e os produtos formados são moléculas volumosas, principalmente os produtos da reação (Figura 56b), a conversão do glicerol estava diretamente associada com a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos e a facilidade de difusão dos produtos nos poros zeolíticos. A amostra A, apesar de ser a zeólita com o maior número de sítios ácidos, apresentou cristais grandes e uma baixa área de superfície o que limitou o acesso

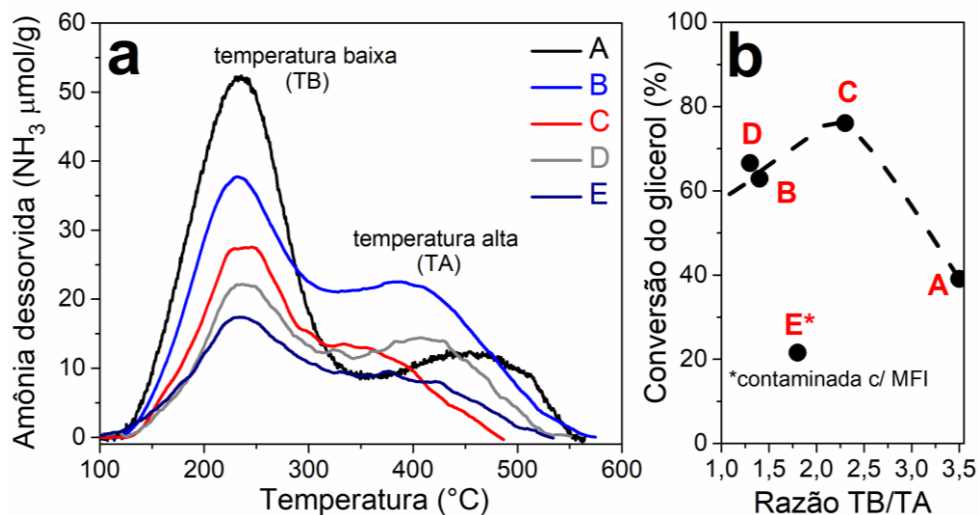
aos sítios ácidos mais internos. A adição de sementes na síntese contribuiu com a redução do tamanho do cristal e assim, melhorou a conversão do glicerol (Figura 56b). Vieira et.al. obteve um comportamento catalítico similar nesta mesma reação usando zeólitas FER e ITQ-6, seu derivado esfoliado. A zeólita esfoliada ITQ-6 apresentou a melhor atividade catalítica do que a zeólita FER essencialmente microporosa.³⁰¹



Fonte: a autora.

Figura 56 - Esquema de reação da condensação do glicerol com a acetona (a) e atividade catalítica das zeólitas: conversão do glicerol e a seletividade aos produtos, de acordo com o tamanho de cristal de cada amostra (b).

Entre as amostras com adição de sementes, os tamanhos dos cristais eram muito similares, entretanto a amostra C teve um desempenho catalítico levemente superior quando comparada com as amostras B e D, e esse comportamento pode ter sido causado por duas razões: (1) ausência de alumínio extra-rede no material que podem bloquear os poros zeolíticos e o acesso aos sítios ativos, assim favorecendo a amostra C e/ou (2) a razão entre sítios fracos e fortes, a deconvolução das curvas de termodesorção de amônia revelaram uma proporção diferente entre os sítios em baixa temperatura (BT) e em alta temperatura (AT) para essas amostras, como mostrado na Figura 57.



Fonte: a autora.

Figura 57 - Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada (a) e Relação entre a conversão do glicerol e a razão entre os sítios fracos e fortes (baixa temperatura/alta temperatura) determinada pela dessorção de amônia à temperatura programada (b).

A Figura 57 mostra que um certo valor na razão de sítios ácidos fracos e fortes pode ter uma relação com o melhor desempenho na reação de condensação do glicerol com a acetona, sendo um valor ótimo para a amostra C. Finalmente, os resultados mostraram que na condensação do glicerol, a acessibilidade aos sítios ácidos foi crucial, alcançando a diminuição no tamanho do cristal com a aplicação do método de síntese de zeólitas mediado por sementes.

5.4 Conclusões Parciais

O método de síntese de zeólitas mediado por sementes diminuiu o tempo de síntese de 25 dias para a síntese sem sementes para apenas 2 dias com a aplicação de sementes de MCM-22 trituradas. As sementes providenciaram o núcleo inicial no meio reacional, favorecendo as etapas de nucleação e crescimento a partir desses núcleos primários. A origem da semente influenciou no processo de cristalização e no tempo de indução, devido a área de superfície disponível providenciada pelas sementes, e pelo tamanho do cristal; as sínteses mediadas por sementes tiveram cristais menores que da síntese realizada apenas com direcionador orgânico (de 29 para 3,5 μm, em média). Usando apenas 50% do direcionador orgânico na mesma composição inicial, uma mistura de 49% da zeólita ZSM-5 e 51% da zeólita MCM-22 foi obtida. A completa ausência do direcionador de estrutura levou a formação de um material cristalizado não-identificado,

reforçando a importância do direcionador de estrutura na formação das cavidades e canais de poros da zeólita MCM-22, especificamente para sínteses com baixas razões Si/Al em torno de 20 usados nesse estudo. Em adição, o direcionador de estrutura pareceu influenciar na localização e incorporação dos átomos de alumínio na estrutura zeolítica e, conseqüentemente, na quantidade de sítios ácidos de Brønsted que variaram consideravelmente. As zeólitas ácidas foram usadas na condensação do glicerol com a acetona. Devido à redução do tamanho de cristal nas amostras sintetizadas com semente, a conversão do glicerol foi aprimorada de 39 a 76%, seguida por uma seletividade ao solketal de 83 a 97%. Finalmente, o método de síntese com a semente triturada foi o procedimento que mais influenciou na redução do tempo de síntese e no aprimoramento do desempenho catalítico.

Capítulo 6: Conclusões Finais

O estudo da inserção de organossilanos no meio reacional zeolítico como direcionador de mesoporos foi realizado em zeólitas de estrutura MWW. A síntese resultou na inserção mesoporos em uma faixa restrita de tamanho, de 3 a 4 nm, mostrando o alto controle do tamanho de mesoporos, assim sendo uma síntese de grande interesse em reações que necessitam de um desenho de poros de catalisadores eficaz para o direcionamento da seletividade aos produtos alvos. Esses mesoporos foram formados entre as lâminas da zeólita, formando um canal de acesso para os sítios mais internos dos materiais. A aplicação de organossilanos de cadeias orgânicas maiores que 12 átomos de carbono não forneceram os resultados esperados, pois não se obteve a mesoporosidade desejada no material.

As zeólitas sintetizadas com esse método foram estudadas na conversão do glicerol a produtos de alto valor agregado como o solketal, um acetal que pode ser aplicado como aditivo de combustível, e a acroleína, um intermediário na síntese do poliacrilato de sódio em busca de uma rota sintética sustentável para esses produtos.

A condensação do glicerol com a acetona também funcionou como uma reação para verificar a acessibilidade nesses materiais, já que esta inclui a formação de moléculas volumosas como produtos e intermediários. As zeólitas hierárquicas mostraram melhores conversões e seletividade ao solketal do que a zeólita MCM-22 essencialmente microporosa. Estes resultados foram obtidos devido a melhoria na acessibilidade, aos sítios ácidos causada pela presença dos mesoporos. Outro efeito que contribuiu para esse desempenho aprimorado foi o caráter mais hidrofóbico das zeólitas com organossilano causado pela redução do teor de alumínio nas amostras.

Provada a melhoria na acessibilidade desses materiais, estes foram aplicados na desidratação do glicerol em busca de um aumento na conversão do glicerol e no controle da seletividade à acroleína. Como referências para esse conjunto de amostras, foram utilizadas a zeólita MCM-22 essencialmente microporosa e a zeólita esfoliada ITQ-2, que apresenta uma ampla região de mesoporos entre 4 a 10 nm, para evidenciar a diferença na aplicação de mesoporos mais controlados com a acessibilidade aprimorada por mesoporos com tamanho randômico até 10 nm. Esses aspectos foram estudados na reação de desidratação do glicerol *in situ*, para acompanhar a formação das espécies formadas na superfície durante a reação.

A conversão do glicerol está diretamente ligada a exposição dos sítios ácidos no material, sendo de 100% para a zeólita esfoliada ITQ-2, os melhores rendimentos a acroleína foram das zeólitas MCM-22 e da ITQ-2, provando assim que a seletividade a acroleína não é correlacionada com a porosidade do material. Como, mesmo com baixas conversões, a zeólita MCM-22 apresentou altos rendimentos à acroleína, pode-se afirmar que a seletividade ao produto alvo está conectada com os sítios ácidos presentes no material e suas forças ácidas, já que a zeólita MCM-22 apresentou sítios ácidos de Brønsted mais resistentes a temperatura. Assim, um catalisador ideal para a desidratação de glicerol a acroleína necessita de alta acessibilidade aos sítios ativos para maiores conversões e para a contenção da desativação e com sítios ácidos de Brønsted com alta força ácida que favorecem a formação da acroleína frente aos produtos secundários que podem ser formados.

Na tentativa de formação de zeólitas MWW esfoliadas de forma direta, a aplicação de um método de emulsão com a inserção de organossilanos e parafinas no meio reacional foi aplicado. Infelizmente, não foi possível a obtenção do material esfoliado, já que a emulsão proposta não teve estabilidade cinética suficiente, onde foram formadas duas fases, apolar (com o organossilano e o óleo) e a polar (da mistura de síntese).

A investigação do uso de sementes na síntese de zeólitas MWW visando a diminuição do tempo de indução e cristalização e, também como alternativa para a possível aplicação de emulsões no futuro foi realizada. As sementes tiveram um papel fundamental na diminuição do tempo de cristalização do material, de 25 a apenas 2 dias de tratamento hidrotérmico com os melhores resultados obtidos com a sementes de MCM-22 triturada. Esse estudo traz o embasamento necessário para a aplicação dessa metodologia em trabalhos de sínteses de zeólitas em uma única etapa, já que favorece as etapas de nucleação e facilita a sínteses de zeólitas evitando a formação de contaminantes.

Capítulo 7: Perspectivas Futuras

Este trabalho abre um leque de perspectivas futuras tanto no aspecto da síntese de zeólitas como na valorização do glicerol. As sínteses com a aplicação de organossilanos mostrou-se eficaz na formação de mesoporosidade nas zeólitas, entretanto, não foi possível a síntese direta de um derivado MWW esfoliado. Como já exposto no Capítulo 4, a tentativa do uso de emulsão de forma direta não foi eficaz. Assim, foi proposto o uso de sementes em uma etapa de envelhecimento adicionadas juntamente com o organossilano para a formação de pequenas unidades zeolíticas ligadas ao silício presente no co-direcionador. Após isso, as parafinas podem ser adicionadas a mistura de síntese previamente envelhecida e em seguida aplica-se o tratamento hidrotérmico com agitação. De tal modo que a separação destas fases seja dificultada, trazendo a possibilidade do crescimento do material em torno das gotículas de óleo, como ocorre com óxidos²⁷⁶ já estudados anteriormente. Outra possibilidade seria o uso de organossilanos com grupos nitrogênio no meio da cadeia carbônica, que gera uma carga localizada, facilitando a interação deste com a mistura reacional das zeólitas, o que melhoraria a interação das fases polar e apolar da emulsão proposta.

Também foi mostrado através deste trabalho, a importância no desenho de poros de catalisadores na valorização do glicerol proveniente da biomassa. A criação de hierarquia nos materiais zeolíticos, através da inserção de mesoporos, traz uma melhoria aprimorada na conversão do glicerol e na seletividade do produto de interesse na reação de condensação do glicerol. Na desidratação, o controle desses mesoporos é de grande importância e pode apresentar uma melhora na seletividade à acroleína como produto mais valorizado. Então, a possibilidade de aplicação desses materiais hierárquicos com metais oxidantes em busca da formação direta do ácido acrílico em um catalisador bifuncional deve ser considerada, pois se a seletividade à acroleína é favorecida nesse material, pode favorecer a formação do ácido acrílico em uma segunda etapa.

Referências Bibliográficas

- 1 BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B. **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases>>. Acesso em 20 ago. 2018.
- 2 CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1-78, 2005.
- 3 MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C.; H. Zeolite structures In: VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Studies in Surface Science and Catalysis - Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier, 2001. v. 137, chap. 3, p.37-67.
- 4 BARRER, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with Chabazite-like sorptive properties. **Journal of the Chemical Society**, v. 1948, p. 127-132, 1948.
- 5 UNION CARBIDE CORP. (United States). R. M. Milton. **Molecular sieve adsorbents**. US2882243A, 24 Dez. 1953, 14 Abr. 1959.
- 6 UNION CARBIDE CORP. (United States). R. M. Milton. **Molecular sieve adsorbents**. US2882244A, 24 Dez. 1953, 14 Abr. 1959.
- 7 KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 618 p.
- 8 WECKHUYSSEN, B. M.; YU, J. H. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7022-7024, 2015.
- 9 TIAN, P. et al. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1922-1938, 2015.
- 10 SERRANO, D. P.; VAN GRIEKEN, R. Heterogeneous events in the crystallization of zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 2391-2407, 2001.
- 11 BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D.H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6. th. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 1-2.
- 12 VAN KONINGSVELD, H. Characteristics of zeolite framework types. In: XU, R.; GAO, Z.; CHEN, J. YAN, W. **Studies in Surface Science and Catalysis - From Zeolites to Porous MOF Materials**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 170, p.698-704.
- 13 LOBO, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. Boca Raton: CRC Press, 2003. Chap. 3, p. 62-87.
- 14 WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1, p. 175-188, 2000.

- 15 MASOUMIFARD, N.; GUILLET-NICOLAS, R.; KLEITZ, F. Synthesis of Engineered Zeolitic Materials: From Classical Zeolites to Hierarchical Core-Shell Materials. **Advanced Materials**, v. 30, n. 16, 2018.
- 16 JIANG, J. X. et al. Synthesis and Structure Determination of the Hierarchical Meso-Microporous Zeolite ITQ-43. **Science**, v. 333, n. 6046, p. 1131-1134, 2011.
- 17 SUN, J. L. et al. The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite. **Nature**, v. 458, n. 7242, p. 1154-1157, 2009.
- 18 SHI, J. et al. Recent advances of pore system construction in zeolite-catalyzed chemical industry processes. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 24, p. 8877-8903, 2015.
- 19 CHEN, C.-Y.; ZONES, S. I. Post-Synthetic Treatment and Modification of Zeolites. In: ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. Chap. 6, p. 155-170.
- 20 GNANA KUMAR, G. Zeolites and Composites. In: Visakh, P. M.; Morlanes, M. J. M. **Nanomaterials and Nanocomposites: Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. Chap. 6, p. 187-222.
- 21 VOGT, E. T. C.; WECKHUUSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7342-7370, 2015.
- 22 MINTOVA, S.; ČEJKA, J. Micro/Mesoporous Composites. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHÜTH, F. **Studies in Surface Science and Catalysis - Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 168, chap. 9, p.301-326.
- 23 MARTENS, J. A. et al. Evidences for pore mouth and key-lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites. **Catalysis Today**, v. 65, n. 2-4, p. 111-116, 2001.
- 24 MOLINER, M.; MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Multipore Zeolites: Synthesis and Catalytic Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 12, p. 3560-3579, 2015.
- 25 BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. **Journal of Chromatographic Science**, v. 13, n. 4, p. 18A, 1975.
- 26 RAJA, R.; POTTER, M. E.; NEWLAND, S. H. Predictive design of engineered multifunctional solid catalysts. **Chemical Communications**, v. 50, n. 45, p. 5940-5957, 2014.

- 27 B.NAGY, J. et al. Isomorphous Substitution in Zeolites. In: KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. **Characterization II**. Berlin: Springer, 2007. Chap. 6, p. 365-478.
- 28 LI, J.; CORMA, A.; YU, J. Synthesis of new zeolite structures. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7112-7127, 2015.
- 29 XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J.; **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials**. 1. ed. Cingapura: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2007. p. 1-673.
- 30 GALADIMA, A.; MURAZA, O. Stability improvement of zeolite catalysts under hydrothermal conditions for their potential applications in biomass valorization and crude oil upgrading. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 249, p. 42-54, 2017.
- 31 PEREGO, C.; MILLINI, R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3956-3976, 2013.
- 32 CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559-614, 1995.
- 33 CORMA, A.; GARCIA, H. Supramolecular host-guest systems in zeolites prepared by ship-in-a-bottle synthesis. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2004, n. 6, p. 1143-1164, 2004.
- 34 MÉRIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. Dehydrocyclization of Alkanes Over Zeolite-Supported Metal Catalysts: Monofunctional or Bifunctional Route. **Catalysis Reviews**, v. 39, n. 1-2, p. 5-48, 1997.
- 35 SMIT, B.; MAESEN, T. L. M. Molecular simulations of zeolites: Adsorption, diffusion, and shape selectivity. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 10, p. 4125-4184, 2008.
- 36 ZIMMERMANN, N. E. R.; HARANCZYK, M. History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 6, p. 3043-3048, 2016.
- 37 CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 6, p. 2373-2419, 1997.
- 38 DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 2002.
- 39 MARTINEZ, C.; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 13-14, p. 1558-1580, 2011.
- 40 CORMA, A.; GARCIA, H.; XAMENA, F. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606-4655, 2010.
- 41 MORRIS, R. E.; CEJKA, J. Exploiting chemically selective weakness in solids as a route to new porous materials. **Nature Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 381-388, 2015.

- 42 DEEM, M. W. et al. Computational Discovery of New Zeolite-Like Materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 51, p. 21353-21360, 2009.
- 43 CORMA, A. et al. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. **Nature**, v. 431, n. 7006, p. 287-290, 2004.
- 44 RIMER, J. D. et al. Tailoring the physicochemical properties of zeolite catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 11, p. 3762-3771, 2014.
- 45 RIMER, J. D.; TSAPATSI, M. Nucleation of open framework materials: Navigating the voids. **MRS Bulletin**, v. 41, n. 5, p. 393-398, 2016.
- 46 POPHALE, R.; CHEESEMAN, P. A.; DEEM, M. W. A database of new zeolite-like materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 27, p. 12407-12412, 2011.
- 47 LU, P.; VILLAESCUSA, L. A.; CAMBLOR, M. A. Driving the Crystallization of Zeolites. **Chemical Record**, v. 18, n. 7-8, p. 713-723, 2018.
- 48 VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, p. 1515-1524, 2014.
- 49 RIMER, J. D.; VLACHOS, D. G.; LOBO, R. F. Evolution of self-assembled silica-tetrapropylammonium nanoparticles at elevated temperatures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 26, p. 12762-12771, 2005.
- 50 HOULD, N. D.; LOBO, R. F. Nanoparticle precursors and phase selectivity in hydrothermal synthesis of zeolite beta. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 18, p. 5807-5815, 2008.
- 51 DE MOOR, P.; BEELEN, T. P. M.; VAN SANTEN, R. A. In situ observation of nucleation and crystal growth in zeolite synthesis. A small-angle X-ray scattering investigation on Si-TPA-MFI. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 10, p. 1639-1650, 1999.
- 52 MALDONADO, M. et al. Controlling Crystal Polymorphism in Organic-Free Synthesis of Na-Zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 7, p. 2641-2652, 2013.
- 53 REN, N. et al. Unusual Pathway of Crystallization of Zeolite ZSM-5 in a Heterogeneous System: Phenomenology and Starting Considerations. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 10, p. 1726-1737, 2012.
- 54 MINTOVA, S.; OLSON, N. H.; BEIN, T. Electron microscopy reveals the nucleation mechanism of zeolite Y from precursor colloids. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 38, n. 21, p. 3201-3204, 1999.
- 55 MINTOVA, S. et al. Mechanism of zeolite a nanocrystal growth from colloids at room temperature. **Science**, v. 283, n. 5404, p. 958-960, 1999.

- 56 PÉREZ-PARIENTE, J. et al. Co-Templates in Synthesis of Zeolites. In: ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. Chap. 4, p. 107-129.
- 57 MASOUMIFARD, N.; KALIAGUINE, S.; KLEITZ, F. Synergy between structure direction and alkalinity toward fast crystallization, controlled morphology and high phase purity of ZSM-12 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 227, p. 258-271, 2016.
- 58 IYOKI, K.; ITABASHI, K.; OKUBO, T. Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 22-30, 2014.
- 59 SCHMIDT, W. Solid Catalysts on the Nanoscale: Design of Complex Morphologies and Pore Structures. **ChemCatChem**, v. 1, n. 1, p. 53-67, 2009.
- 60 VOGT, E. T. C. et al. Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion. **Advances in Catalysis**, v. 58, p. 143-314, 2015.
- 61 ENNAERT, T. et al. Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 3, p. 584-611, 2016.
- 62 ZHANG, K.; OSTRAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3-15, 2016.
- 63 OPANASENKO, M. Zeolite constructor kit: Design for catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 304, p. 2-11, 2018.
- 64 MILINA, M. et al. Impact of Pore Connectivity on the Design of Long-Lived Zeolite Catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 5, p. 1591-1594, 2015.
- 65 PEREZ-RAMIREZ, J. et al. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2530-2542, 2008.
- 66 MOLINER, M.; REY, F.; CORMA, A. Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for Zeolite Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 52, p. 13880-13889, 2013.
- 67 AKPORIAYE, D. E.; DAHL, I. M.; KARLSSON, A.; WENDELBO, R. Combinatorial Approach to the Hydrothermal Synthesis of Zeolites. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 37, n. 5, p. 609-611, 1998.
- 68 JIANG, J. et al. Investigation of Extra-Large Pore Zeolite Synthesis by a High-Throughput Approach. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 21, p. 4709-4715, 2011.

- 69 JIANG, J.; JIHONG, A.; CORMA, A. Extra-Large-Pore Zeolites: Bridging the Gap between Micro and Mesoporous Structures. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 18, p. 3120-3145, 2010.
- 70 LI, J. Y.; CORMA, A.; YU, J. H. Synthesis of new zeolite structures. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7112-7127, 2015.
- 71 WEI, Y. et al. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v.44, n. 20, p. 7234-7261, 2015.
- 72 VALTCHEV, V. et al. Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 1, p. 263-290, 2013.
- 73 SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013.
- 74 CHAL, R. et al. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, n. 1, p. 67-81, 2011.
- 75 VAN DONK, S. et al. Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 45, n. 2, p. 297-319, 2003.
- 76 MOLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity - a new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3689-3707, 2013.
- 77 SCHWIEGER, W. et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 12, p. 3353-3376, 2016.
- 78 VERBOEKEND, D.; PEREZ-RAMIREZ, J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 6, p. 879-890, 2011.
- 79 YANG, S. T. et al. Bridging Dealumination and Desilication for the Synthesis of Hierarchical MFI Zeolites. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 56, n. 41, p. 12553-12556, 2017.
- 80 BURKETT, S. L.; SIMS, S. D.; MANN, S. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. **Chemical Communications**, n. 11, p. 1367-1368, 1996.
- 81 BECK, L. W. et al. Investigation of organosilanes as structure-directing agents in zeolite synthesis. **Microporous Materials**, v. 12, n. 4-6, p. 361-368, 1997.
- 82 CHOI, M. et al. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 718-723, 2006.
- 83 CHO, K. et al. Generation of Mesoporosity in LTA Zeolites by Organosilane Surfactant for Rapid Molecular Transport in Catalytic Application. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5664-5673, 2009.

- 84 CHOI, M. et al. High Catalytic Activity of Palladium(II)-Exchanged Mesoporous Sodalite and NaA Zeolite for Bulky Aryl Coupling Reactions: Reusability under Aerobic Conditions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 20, p. 3673-3676, 2009.
- 85 LEE, D.-H. et al. Organic functionalization of mesopore walls in hierarchically porous zeolites. **Chemical Communications**, n. 1, p. 74-76, 2009.
- 86 INAYAT, A.; KNOKE, I.; SPIECKER, E.; SCHWIEGER, W. Assemblies of Mesoporous FAU-Type Zeolite Nanosheets. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 8, p. 1962-1965, 2012.
- 87 WUAMPRAKHON, P. et al. Direct synthesis of hierarchical ferrierite nanosheet assemblies via an organosilane template approach and determination of their catalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 1-9, 2016.
- 88 KOEKKOEK, A. J. J. et al. Hierarchical zeolites prepared by organosilane templating: A study of the synthesis mechanism and catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 96-111, 2011.
- 89 CHOI, M. et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. **Nature**, v. 461, n. 7261, p. 246-249, 2009.
- 90 KORE, R.; SRIVASTAVA, R.; SATPATI, B. Synthesis of industrially important aromatic and heterocyclic ketones using hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 493, p. 129-141, 2015.
- 91 HE, D.; LIU, D. Amphiphilic Organosilane-directed Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Zeolite Crystals with a Chain-like Morphology. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 10, p. 1616-1618, 2014.
- 92 HAN, J.; LIU, D. Creation of Mesopores in ZSM-5 Zeolite Crystals by a Novel Double-acyloxy Organosilane Surfactant. **Chemistry Letters**, v. 44, n. 7, p. 992-994, 2015.
- 93 HE, D.; LIU, D. Dramatic influence of carbamate-linked double chain organosilane with different length on zeolite morphology control. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 1, p. 65-72, 2015.
- 94 TEMPELMAN, C. H. L. et al. One-pot synthesis of nano-crystalline MCM-22. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 220, p. 28-38, 2016.
- 95 ZHU, J. et al. Highly Mesoporous Single-Crystalline Zeolite Beta Synthesized Using a Nonsurfactant Cationic Polymer as a Dual-Function Template. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 6, p. 2503-2510, 2014.
- 96 SCHMIDT, J. E.; XIE, D.; DAVIS, M. E. Synthesis of the RTH-type layer: the first small-pore, two dimensional layered zeolite precursor. **Chemical Science**, v. 6, n. 10, p. 5955-5963, 2015.

- 97 LUO, H. Y. et al. One-pot synthesis of MWW zeolite nanosheets using a rationally designed organic structure-directing agent. **Chemical Science**, v. 6, n. 11, p. 6320-6324, 2015.
- 98 ROTH, W. J. Synthesis of Delaminated and Pillared Zeolitic Materials. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHÜTH, F. **Studies in Surface Science and Catalysis - Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 168, p. 221-239.
- 99 SMITH, J. V. Topochemistry of Zeolites and Related Materials. 1. Topology and Geometry. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 1, p. 149-182, 1988.
- 100 LEONOWICZ, M. E. et al. MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems. **Science**, v. 264, n. 5167, p. 1910-1913, 1994.
- 101 ROTH, W. J. MCM-22 zeolite family and the delaminated zeolite MCM-56 obtained in one-step synthesis. In: ČEJKA, J.; ŽILKOVÁ, N.; NACHTIGALL, P. **Studies in Surface Science and Catalysis - Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 158A, p. 19-26.
- 102 KRESGE, C. T. et al. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. **Mesoporous Crystals and Related Nano-Structured Materials**, v. 148, p. 53-72, 2004.
- 103 STANLEY WHITTINGHAM, M. 1 - Intercalation Chemistry: An Introduction. In: WHITTINGHAM, M. S.; JACOBSON, A. J. **Intercalation Chemistry**. Cambridge: Academic Press, 1982. Chap. 1, p. 1-18.
- 104 OPANASENKO, M. V.; ROTH, W. J.; CEJKA, J. Two-dimensional zeolites in catalysis: current status and perspectives. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 8, p. 2467-2484, 2016.
- 105 ROTH, W. J.; ČEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 43-53, 2011.
- 106 LAWTON, S. L. et al. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 9, p. 3788-3798, 1996.
- 107 VORTMANN, S. et al. Ab initio structure solution from X-ray powder data at moderate resolution: Crystal structure of a microporous layer silicate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 8, p. 1292-1297, 1997.
- 108 ZANARDI, S. et al. Crystal Structure Determination of Zeolite Nu-6(2) and Its Layered Precursor Nu-6(1). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 37, p. 4933-4937, 2004.
- 109 DORSET, D. L.; KENNEDY, G. J. Crystal Structure of MCM-65: An Alternative Linkage of Ferrierite Layers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p. 15216-15222, 2004.

- 110 MILLINI, R. et al. Layered structure of ERB-1 microporous borosilicate precursor and its intercalation properties towards polar molecules. **Microporous Materials**, v. 4, n. 2, p. 221-230, 1995.
- 111 KENNEDY, G. J. et al. Multinuclear MAS NMR studies of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Catalysis Today**, v. 49, n. 4, p. 385-399, 1999.
- 112 ROTH, W. J.; DORSET, D. L. Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 32-36, 2011.
- 113 DORSET, D. L.; ROTH, W. J.; GILMORE, C. J. Electron crystallography of zeolites - the MWW family as a test of direct 3D structure determination. **Acta Crystallographica Section A**, v. 61, n. 5, p. 516-527, 2005.
- 114 ROTH, W. J. Synthesis of delaminated and pillared zeolitic materials. In: ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHÜTH, F. **Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 137, p. 221-239.
- 115 SCHREYECK, L. et al. A layered microporous aluminosilicate precursor of FER-type zeolite. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 21, p. 2187-2188, 1995.
- 116 OBERHAGEMANN, U. et al. A Layer Silicate: Synthesis and Structure of the Zeolite Precursor RUB-15 - $[N(CH_3)_4]_8[Si_{24}O_{52}(OH)_4] \cdot 20 H_2O$. **Angewandte Chemie International**, v. 35, n. 23-24, p. 2869-2872, 1996.
- 117 MOTEKI, T. et al. Silica Sodalite without Occluded Organic Matters by Topotactic Conversion of Lamellar Precursor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 47, p. 15780-15781, 2008.
- 118 LAWTON, S. et al. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, n. 1-2, p. 109-117, 1998.
- 119 BEVILACQUA, M. et al. A study of the nature, strength, and accessibility of acid sites of H-MCM-22 zeolite. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 9023-9033, 2008.
- 120 CAMBLOR, M. A. et al. Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 1, p. 44-51, 1998.
- 121 ZHOU, D. H. et al. DFT studies on the location and acid strength of Bronsted acid sites in MCM-22 zeolite. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 244, n. 1-2, p. 11-19, 2006.
- 122 ROTH, W. J.; DORSET, D. L.; KENNEDY, G. J. Discovery of new MWW family zeolite EMM-10: Identification of EMM-10P as the missing MWW precursor with

disordered layers. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 168-177, 2011.

123 DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, n. 1-3, p. 73-80, 2006.

124 RAMOS, F. S. O.; PIETRE, M. K. D.; PASTORE, H. O. Lamellar zeolites: an oxymoron? **RSC Advances**, v. 3, n. 7, p. 2084-2111, 2013.

125 WU, P. et al. Methodology for synthesizing crystalline metallosilicates with expanded pore windows through molecular alkoxylation of zeolitic lamellar precursors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 26, p. 8178-8187, 2008.

126 ROTH, W. J. et al. MCM-36: The first pillared molecular sieve with zeolite properties. In: BEYER, H. K.; KARGE, H. G.; KIRICSI, I.; NAGY, J. B. **Studies in Surface and Science: Catalysis by Microporous Materials**. Amsterdam: Elsevier, 1995. v. 94, p. 301-308.

127 CORMA, A. et al. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **Nature**, v. 396, n. 6709, p. 353-356, 1998.

128 J. ROTH, W.; C. VARTULI, J.; T. KRESGE, C. Characterization of mesoporous molecular sieves: differences between M41s and pillared layered zeolites. In: SAYARI, A.; JARONIEC, M. **Studies in Surface Science and Catalysis - Nanoporous Materials II**. Amsterdam: Elsevier, 2000. v. 129, p.501-508.

129 ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Preparation of exfoliated zeolites from layered precursors: The role of pH and nature of intercalating media. In: SAYARI, A.; JARONIEC, M. **Studies in Surface Science and Catalysis - Nanoporous Materials III**. Amsterdam:Elsevier, 2002. v. 141, p.273-279.

130 ROTH, W. Cation Size Effects in Swelling of the Layered Zeolite Precursor MCM-22-P. **Polish Journal of Chemistry**, v. 80, n 5, p. 703-708, 2006.

131 MAHESHWARI, S. et al. Layer structure preservation during swelling, pillaring, and exfoliation of a zeolite precursor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 4, p. 1507-1516, 2008.

132 MAHESHWARI, S. et al. Influence of layer structure preservation on the catalytic properties of the pillared zeolite MCM-36. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 298-308, 2010.

133 CORMA, A. et al. Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, n. 2, p. 301-309, 2000.

134 RAGAUSKAS, A. J. et al. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 484-489, 2006.

135 HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

136 ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 24, p. 8075-8098, 2012.

137 SUN, D. et al. Production of C4 and C5 alcohols from biomass-derived materials. **Green Chemistry**, v. 18, n. 9, p. 2579-2597, 2016.

138 KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819-1834, 2014.

139 AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671-2686, 2012.

140 WANG, Y. D.; WU, C. F. Forecasting energy market volatility using GARCH models: Can multivariate models beat univariate models? **Energy Economics**, v. 34, n. 6, p. 2167-2181, 2012.

141 LARI, G. M. et al. Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1012-1029, 2018.

142 MCCOY, M. Solvay Commercializes New Route To Epichlorohydrin. **Chemical & Engineering News**. v. 90, p. 15, 2012.

143 TUCK, C. O. et al. Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. **Science**, v. 337, n. 6095, p. 695-699, 2012.

144 VIEIRA, L. H. **Desenvolvimento e aplicação de vanadossilicatos lamelares como catalisadores na conversão do glicerol**. 2018. 142 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

145 AGIRRE, I. et al. Glycerol acetals, kinetic study of the reaction between glycerol and formaldehyde. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3636-3642, 2011.

146 DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 428-435, 2007.

147 BARROS, A. O. et al. Acetalization of Hexanal with 2-Ethyl Hexanol Catalyzed by Solid Acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 2, p. 359-363, 2011.

148 PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1256-1261, 2009.

- 149 MOTA, C. J. A. et al. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2733-2736, 2010.
- 150 GARCIA, E. et al. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4274-4280, 2008.
- 151 NADIM, F. et al. United States experience with gasoline additives. **Energy Policy**, v. 29, n. 1, p. 1-5, 2001.
- 152 MAKSIMOV, A. L. et al. Preparation of High-Octane Oxygenate Fuel Components from Plant-Derived Polyols. **Petroleum Chemistry**, v. 51, n. 1, p. 61-69, 2011.
- 153 OZORIO, L. P. et al. Reactivity of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) and Glycerol/Formaldehyde Acetals toward Acid-Catalyzed Hydrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 931-937, 2012.
- 154 NANDA, M. R. et al. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1022-1031, 2016.
- 155 MANJUNATHAN, P. et al. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 47-54, 2015.
- 156 CORNEJO, A. et al. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1400-1413, 2017.
- 157 RODRIGUES, R. et al. Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 8, p. 2293-2301, 2014.
- 158 MALLESHAM, B.; GOVINDA RAO, B.; REDDY, B. M. Production of biofuel additives by esterification and acetalization of bioglycerol. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, n. 10, p. 1194-1202, 2016.
- 159 MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol – a critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 1, p. 100-117, 2011.
- 160 RUIZ, V. R. et al. Gold catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol-water mixtures through formation of cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 351-357, 2010.
- 161 WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. **Industrial Organic Chemistry**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 491 p.
- 162 CENTI, G.; GRASSELLI, R. K.; TRIFIRO, F. Propane Ammoxidatio to Acrylonitrile - An Overview. **Catalysis Today**, v. 13, n. 4, p. 661-666, 1992.

- 163 VITRY, D. et al. Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid. **Applied Catalysis A-General**, v. 251, n. 2, p. 411-424, 2003.
- 164 ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A-General**, v. 378, n. 1, p. 11-18, 2010.
- 165 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.
- 166 LI, X. K.; ZHANG, Y. G. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Substituted Cesium Salts of Keggin-Type Heteropolyacids. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2785-2791, 2016.
- 167 CHEREGATO, 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, p. 37-46, 2014.
- 168 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.
- 169 LIU, R. et al. Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 21, p. 8667-8674, 2014.
- 170 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.
- 171 KATRYNIOK, B. et al. Towards the Sustainable Production of Acrolein by Glycerol Dehydration. **ChemSusChem**, v. 2, n. 8, p. 719-730, 2009.
- 172 ESTEVEZ, R. et al. Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 282, p. 179-186, 2015.
- 173 DALLA COSTA, B. O. et al. Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 66-75, 2016.
- 174 SUN, D. et al. Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production. **Green Chemistry**, v. 19, n. 14, p. 3186-3213, 2017.
- 175 PARK, H. et al. Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 1-10, 2015.

176 FOO, G. S. et al. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180-3192, 2014.

177 CHAI, S.-H. et al. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. **Green Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 1087-1093, 2008.

178 DALIL, M. et al. Coke promoters improve acrolein selectivity in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 522, p. 80-89, 2016.

179 HAIDER, M. H. et al. Rubidium- and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 206-213, 2012.

180 RODRIGUES, M. V. et al. Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 84-91, 2015.

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

182 VIEIRA, L. H. et al. Effects of crystal size, acidity, and synthesis procedure on the catalytic performance of gallium and aluminum MFI zeolites in glycerol dehydration. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 148-157, 2016.

183 CECILIA, J. A. et al. WO₃ supported on Zr doped mesoporous SBA-15 silica for glycerol dehydration to acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 516, p. 30-40, 2016.

184 MASSA, M. et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 170-184, 2013.

185 TAO, L.-Z. et al. Sustainable production of acrolein: catalytic performance of hydrated tantalum oxides for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 696-705, 2013.

186 LOURENÇO, J. P. et al. Gas-phase dehydration of glycerol over thermally-stable SAPO-40 catalyst. **RSC Advances**, v. 5, n. 14, p. 10667-10674, 2015.

187 FENG, X. et al. Vanadium pyrophosphate oxides: The role of preparation chemistry in determining renewable acrolein production from glycerol dehydration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 31-39, 2015.

188 PETHAN RAJAN, N. et al. Vapour phase dehydration of glycerol over VPO catalyst supported on zirconium phosphate. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 1, p. 81-92, 2014.

- 189 DE OLIVEIRA, A. S. et al. Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 765-774, 2011.
- 190 CHAI, S.-H. et al. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130-1136, 2007.
- 191 YODA, E.; OOTAWA, A. Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 1, p. 66-70, 2009.
- 192 LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, p. 46-66, 2014.
- 193 LOPEZ-OROZCO, S. et al. Zeolitic Materials with Hierarchical Porous Structures. **Advanced Materials**, v. 23, n. 22-23, p. 2602-2615, 2011.
- 194 VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. Hierarchical zeolites. **Mrs Bulletin**, v. 41, n. 9, p. 689-693, 2016.
- 195 SHI, J. et al. Recent advances of pore system construction in zeolite-catalyzed chemical industry processes. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 24, p. 8877-8903, 2015.
- 196 SEO, Y. et al. Characterization of the Surface Acidity of MFI Zeolite Nanosheets by P-31 NMR of Adsorbed Phosphine Oxides and Catalytic Cracking of Decalin. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 4, p. 713-720, 2013.
- 197 KIM, J. et al. Bulk crystal seeding in the generation of mesopores by organosilane surfactants in zeolite synthesis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 30, p. 11905-11912, 2014.
- 198 ZHANG, K. et al. In Situ Assembly of Nanoparticles into Hierarchical Beta Zeolite with Tailored Simple Organic Molecule. **Langmuir**, v. 33, n. 50, p. 14396-14404, 2017.
- 199 PRASOMSRI, T. et al. Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41. **Chemical Communications**, v. 51, n. 43, p. 8900-8911, 2015.
- 200 SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. **Chemical Communications**, n. 43, p. 4489-4491, 2006.
- 201 SRIVASTAVA, R. et al. Synthesis of Nanocrystalline MFI-Zeolites with Intracrystal Mesopores and Their Application in Fine Chemical Synthesis Involving Large Molecules. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 31, p. 9507-9511, 2008.
- 202 CHOI, M.; SRIVASTAVA, R.; RYOO, R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks. **Chemical Communications**, n. 42, p. 4380-4382, 2006.

- 203 KUBICKA, D.; KUBICKOVA, I.; CEJKA, J. Application of Molecular Sieves in Transformations of Biomass and Biomass-Derived Feedstocks. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 55, n. 1, p. 1-78, 2013.
- 204 SAMOILOV, V. O. et al. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives. **Fuel**, v. 172, p. 310-319, 2016.
- 205 VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y. S.; PRAKASH, B. S. J. Volume accessibility of acid sites in modified montmorillonite and triacetin selectivity in acetylation of glycerol. **RSC Advances**, v. 6, n. 51, p. 45819-45828, 2016.
- 206 KOWALSKA-KUS, J.; HELD, A.; NOWINSKA, K. Enhancement of the catalytic activity of H-ZSM-5 zeolites for glycerol acetalization by mechanical grinding. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 117, n. 1, p. 341-352, 2016.
- 207 NANDA, M. R. et al. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. **Fuel**, v. 117, Part A, p. 470-477, 2014.
- 208 FERREIRA, P. et al. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1-2, p. 94-99, 2010.
- 209 LI, L. et al. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611-1619, 2012.
- 210 TIMOFEEVA, M. N. et al. Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone. **Catalysis Communications**, v. 90, p. 65-69, 2017.
- 211 KOWALSKA-KUS, J. et al. Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, Part A, p. 205-212, 2017.
- 212 SERAFIM, H. et al. Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 291-296, 2011.
- 213 DA SILVA, C. X. A.; GONCALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 38-41, 2009.
- 214 PÉREZ-RAMÍREZ,; VERBOEKEND, D.; BONILLA, A.; ABELLÓ, S. Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 24, p. 3972-3979, 2009.
- 215 DATKA, J. et al. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 186-199, 1992.

- 216 JAE, J. et al. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 2, p. 257-268, 2011.
- 217 WEAST, R. C. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 58. ed. Cleveland: CRC Press, 1977. 2560 p.
- 218 DÍAZ, U. Layered Materials with Catalytic Applications: Pillared and Delaminated Zeolites from MWW Precursors. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1-35, 2012.
- 219 MARGARIT, V. J. et al. Direct Dual-Template Synthesis of MWW Zeolite Monolayers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 46, p. 13724-13728, 2015.
- 220 LIU, L. et al. Synthesis, characterization, and catalytic properties of MWW zeolite with variable Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1-3, p. 304-312, 2006.
- 221 SANTOS MARQUES, A. L.; FONTES MONTEIRO, J. L.; PASTORE, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 1-2, p. 131-145, 1999.
- 222 YAN, Y. et al. Silanization-Based Zeolite Crystallization: Participation Degree and Pathway. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 34, p. 12161-12170, 2015.
- 223 UNVERRICHT, S. et al. Zeolite MCM-22: Synthesis, Dealumination and Structural Characterization. In: J. WEITKAMP, J.; KARGE, H.G.; PFEIFER, H.; HÖLDERICH, W. **Studies in Surface Science and Catalysis: Zeolites and Related Microporous Materials**. Amsterdam: Elsevier, 1994. p.37-44.
- 224 KOŁODZIEJSKI, W. et al. 27Al and 29Si MAS NMR Study of Zeolite MCM-22. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 18, p. 7002-7008, 1995.
- 225 CORMA, A. et al. Characterization and Catalytic Activity of MCM-22 and MCM-56 Compared with ITQ-2. **Journal of Catalysis**, v. 191, n. 1, p. 218-224, 2000.
- 226 KLINOWSKI, J. Porous Materials. In: DUER, M. J. **Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications**. Hoboken: Blackwell Science Ltd, 2001. Chap. 9, p. 437-482.
- 227 XING, E. et al. Synthesis, characterization and application of MCM-22 zeolites via a conventional HMI route and temperature-controlled phase transfer hydrothermal synthesis. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 8514-8522, 2015.
- 228 KARGE, H. G. Comparative Measurements on Acidity of Zeolites. In: G. ÖHLMANN,; PFEIFER, H.; FRICKE, R. **Studies in Surface Science and Catalysis - Proceedings of ZEOCAT 90**. Amsterdam: Elsevier, 1991. v. 65, p.133-156.
- 229 THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

- 230 VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y. S.; JAI PRAKASH, B. S. Dealuminated BEA zeolite for selective synthesis of five-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 23, p. 18824-18833, 2016.
- 231 OKUHARA, T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3641-3666, 2002.
- 232 SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Catalytic Strategies for Changing the Energy Content and Achieving C-C Coupling in Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons. **ChemSusChem**, v. 1, n. 8-9, p. 725-733, 2008.
- 233 TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28-59, 2014.
- 234 ZHOU, C.-H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.
- 235 SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 950-963, 2014.
- 236 SUN, D. et al. Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 75-92, 2016.
- 237 POSSATO, L. G. et al. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 243-251, 2015.
- 238 LIEBIG, C. et al. Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO₃/TiO₂ and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132-133, p. 170-182, 2013.
- 239 RODRIGUES, M. V. et al. Effect of different seed sources on the hydrothermal crystallization of MCM-22 zeolite catalysts. **CrystEngComm**, v. 20, n. 25, p. 3467-3475, 2018.
- 240 VICENTE, G. et al. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. **Green Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 899-907, 2010.
- 241 KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.
- 242 KIM, Y. T.; JUNG, K.-D.; PARK, E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1-2, p. 275-287, 2011.

- 243 GU, Y. et al. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 429–430, p. 9-16, 2012.
- 244 ZHANG, H. et al. Dehydration of Glycerol to Acrolein over Hierarchical ZSM-5 Zeolites: Effects of Mesoporosity and Acidity. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 4, p. 2548-2558, 2015.
- 245 CHAI, S.-H. et al. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130-1136, 2007.
- 246 COPELAND, J. R. et al. Surface Interactions of C2 and C3 Polyols with γ -Al₂O₃ and the Role of Coadsorbed Water. **Langmuir**, v. 29, n. 2, p. 581-593, 2013.
- 247 GÓRA-MAREK, K.; TARACH, K.; CHOI, M. 2,6-Di-tert-butylpyridine Sorption Approach to Quantify the External Acidity in Hierarchical Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 23, p. 12266-12274, 2014.
- 248 WANG, J. et al. Determination of the Au active site and surface active species via operando transmission FTIR and isotopic transient experiments on 2.3wt.% Au/TiO₂ for the WGS reaction. **Journal of Catalysis**, v. 289, p. 171-178, 2012.
- 249 FARNETH, W. E.; GORTE, R. J. Methods for Characterizing Zeolite Acidity. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 615-635, 1995.
- 250 DEGNAN, T. F.; SMITH, C. M.; VENKAT, C. R. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes. **Applied Catalysis A-General**, v. 221, n. 1-2, p. 283-294, 2001.
- 251 ČEJKA, J. et al. Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 53, n. 1-3, p. 121-133, 2002.
- 252 COMAS-VIVES, A. Amorphous SiO₂ surface models: energetics of the dehydroxylation process, strain, ab initio atomistic thermodynamics and IR spectroscopic signatures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 10, p. 7475-7482, 2016.
- 253 GIL, B. et al. The Influence of Si/Al Ratio on the Distribution of OH Groups in Zeolites with MWW Topology. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 19-20, p. 1340-1348, 2010.
- 254 DATKA, J.; SULIKOWSKI, B.; GIL, B. IR spectroscopic studies of dealuminated and realuminated zeolite HY. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 27, p. 11242-11245, 1996.
- 255 ONIDA, B. et al. H-bond formation and proton transfer in H-MCM-22 zeolite as compared to H-ZSM-5 and H-MOR: An FTIR study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 7, p. 1684-1690, 2002.

- 256 KUBIČKA, D.; KUBIČKOVÁ, I.; ČEJKA, J. Application of Molecular Sieves in Transformations of Biomass and Biomass-Derived Feedstocks. **Catalysis Reviews**, v. 55, n. 1, p. 1-78, 2013.
- 257 CORMA, A. et al. 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a Probe Molecule to Measure External Acidity of Zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 179, n. 2, p. 451-458, 1998.
- 258 ZAKI, M. I.; HASAN, M. A.; PASUPULETY, L. In Situ FTIR Spectroscopic Study of 2-Propanol Adsorptive and Catalytic Interactions on Metal-Modified Aluminas. **Langmuir**, v. 17, n. 13, p. 4025-4034, 2001.
- 259 SCHENKEL, R. et al. INS and IR and NMR Spectroscopic Study of C1–C4 Alcohols Adsorbed on Alkali Metal-Exchanged Zeolite X. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p. 15013-15026, 2004.
- 260 PELUSO, M. A. et al. Catalytic combustion of ethanol on pure and alumina supported K-Mn oxides: An IR and flow reactor study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 1, p. 73-79, 2008.
- 261 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Chapter 9 - Carbonyl Compounds. In: _____. 3. ed. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. San Diego: Academic Press, 1990. Chap. 9, p. 289-325.
- 262 COPELAND, J. R. et al. Surface Interactions of Glycerol with Acidic and Basic Metal Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21413-21425, 2013.
- 263 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Chapter 13 - Major Spectra-Structure Correlations by Spectral Regions. In: _____. 3. ed. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. San Diego: Academic Press, 1990. Chap. 13, p.387-481.
- 264 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E.. Chapter 8 - Aromatic and Heteroaromatic Rings. In: _____. 3. ed. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. San Diego: Academic Press, 1990. Chap. 8, p.261-288.
- 265 BORDIGA, S. et al. Probing zeolites by vibrational spectroscopies. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7262-7341, 2015.
- 266 MALLON, E. E.; BHAN, A.; TSAPATSI, M. Driving Forces for Adsorption of Polyols onto Zeolites from Aqueous Solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 5, p. 1939-1945, 2010.
- 267 NA, K.; CHOI, M.; RYOO, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 3-19, 2013.
- 268 JO, C.; JUNG, J.; RYOO, R. Mesopore expansion of surfactant-directed nanomorphous zeolites with trimethylbenzene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 83-89, 2014.

- 269 ROTH, W. J.; GIL, B.; MARSZALEK, B. Comprehensive system integrating 3D and 2D zeolite structures with recent new types of layered geometries. **Catalysis Today**, v. 227, p. 9-14, 2014.
- 270 ČEJKA, J. et al. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 2-15, 2012.
- 271 ROTH, W. J. et al. Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 9, p. 4807-4837, 2014.
- 272 FRONTERA, P. et al. Transformation of MCM-22(P) into ITQ-2: The role of framework aluminium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1-3, p. 107-114, 2007.
- 273 SCHENKEL, R. et al. Chemical and structural aspects of the transformation of the MCM-22 precursor into ITQ-2. In: AIELLO, R.; GIORDANO, G.; TESTA, F. **Studies in Surface Science and Catalysis Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium**. Amsterdam: Elsevier, 2002. v. 142, p. 69-76.
- 274 IWAKAI, K. et al. Preparation of nano-crystalline MFI zeolite via hydrothermal synthesis in water/surfactant/organic solvent using fumed silica as the Si source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, n. 1-3, p. 167-174, 2011.
- 275 ZHANG, Y. et al. Synthesis of zeolite NaY in anionic, cationic and nonionic emulsions. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 5, p. 651-653, 2010.
- 276 MARTINS, L. et al. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1-2, p. 268-275, 2010.
- 277 GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. **CrystEngComm**, v. 18, n. 5, p. 650-664, 2016.
- 278 KERR, G. T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors Affecting the Formation of Zeolite A. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 1047-1050, 1966.
- 279 HONDA, K. et al. Influence of seeding on FAU-*BEA interzeolite conversions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 161-167, 2011.
- 280 MAJANO, G. et al. Seed-Induced Crystallization of Nanosized Na-ZSM-5 Crystals. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 15, p. 7084-7091, 2009.
- 281 GORA, L.; THOMPSON, R. W. Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems. **Zeolites**, v. 15, n. 6, p. 526-534, 1995.

- 282 VUONO, D. et al. Influence of NaOH and KOH on the synthesis of MCM-22 and MCM-49 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 78-87, 2006.
- 283 CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. **Zeolites**, v. 15, n. 1, p. 2-8, 1995.
- 284 MOCHIDA, I. et al. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethyleneimine. **Zeolites**, v. 18, n. 2-3, p. 142-151, 1997.
- 285 SAHA, S. K. et al. Seeding on the Synthesis of MCM-22 (MWW) Zeolite by Dry-Gel Conversion Method and its Catalytic Properties on the Skeleton Isomerization and the Cracking of Hexane. **Materials Transactions**, v. 46, n. 12, p. 2651-2658, 2005.
- 286 ZUO, Y.; WANG, X.; GUO, X. Synthesis of Titanium Silicalite-1 with Small Crystal Size by Using Mother Liquid of Titanium Silicalite-1 As Seed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 14, p. 8485-8491, 2011.
- 287 DUAN, F. et al. A low-cost route to the syntheses of microporous cobalt-substituted aluminophosphates by using the waste mother-liquor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 1-2, p. 26-31, 2009.
- 288 KAMIMURA, Y. et al. Crystallization Behavior of Zeolite Beta in OSDA-Free, Seed-Assisted Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 3, p. 744-750, 2011.
- 289 KAMIMURA, Y.; ITABASHI, K.; OKUBO, T. Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and “Green MTW” from sodium aluminosilicate gel systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 149-156, 2012.
- 290 YOSHIOKA, M. et al. Preparation of RTH-type zeolites with the amount and/or kind of organic structure-directing agents (OSDA): Are OSDAs indispensable for the crystallization? **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 153, p. 70-78, 2012.
- 291 ZHANG, H. et al. Organotemplate-free and seed-directed synthesis of levyne zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 155, p. 1-7, 2012.
- 292 MAJANO, G. et al. Rediscovering zeolite mechanochemistry – A pathway beyond current synthesis and modification boundaries. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 106-114, 2014.
- 293 GORA, L.; THOMPSON, R. W. Controlled addition of aged mother liquor to zeolite NaA synthesis solutions. **Zeolites**, v. 18, n. 2-3, p. 132-141, 1997.
- 294 DELITALA, C. et al. Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterisation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, n. 1, p. 1-10, 2009.
- 295 VALTCHEV, V. et al. Tribochemical activation of seeds for rapid crystallization of zeolite Y. **Zeolites**, v. 15, n. 3, p. 193-197, 1995.

296 VAN BOKHOVEN, J. A.; DANILINA, N. Aluminum in Zeolites: Where is it and What is its Structure? In: ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. Chap. 10, p.283-300.

297 GÜRAY, I. et al. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 31, n. 3, p. 241-251, 1999.

298 MENG, X. J.; XIAO, F. S. Green Routes for Synthesis of Zeolites. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1521-1543, 2014.

299 KAMIMURA, Y. et al. Seed-Assisted Synthesis of MWW-Type Zeolite with Organic Structure-Directing Agent-Free Na-Aluminosilicate Gel System. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 12, n. 5, p. 530-542, 2017.

300 WU, Y. et al. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 1-3, p. 138-146, 2008.

301 VIEIRA, L. H. et al. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxides deposited on lamellar ferrierite zeolites for condensation of glycerol into bulky products. **Molecular Catalysis**, 2017. doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.027.

Apêndice

Apêndice A

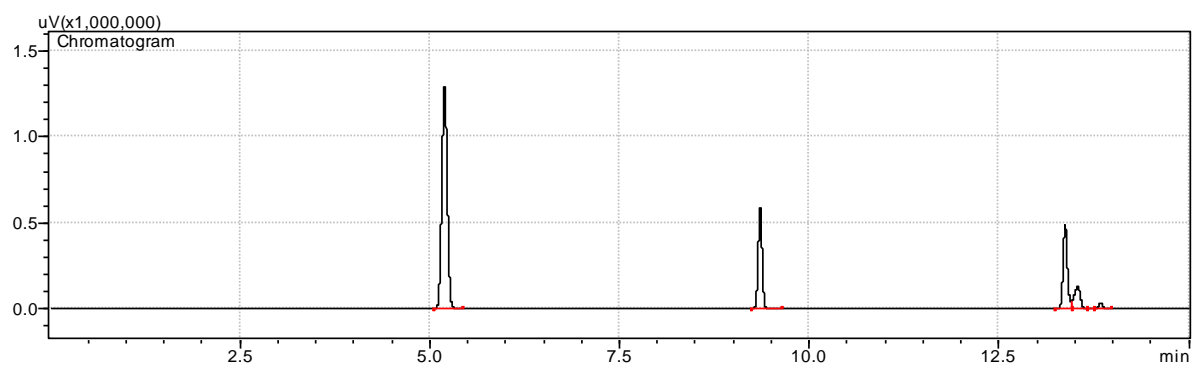


Figura A1: Cromatograma da reação de condensação do glicerol com acetona.

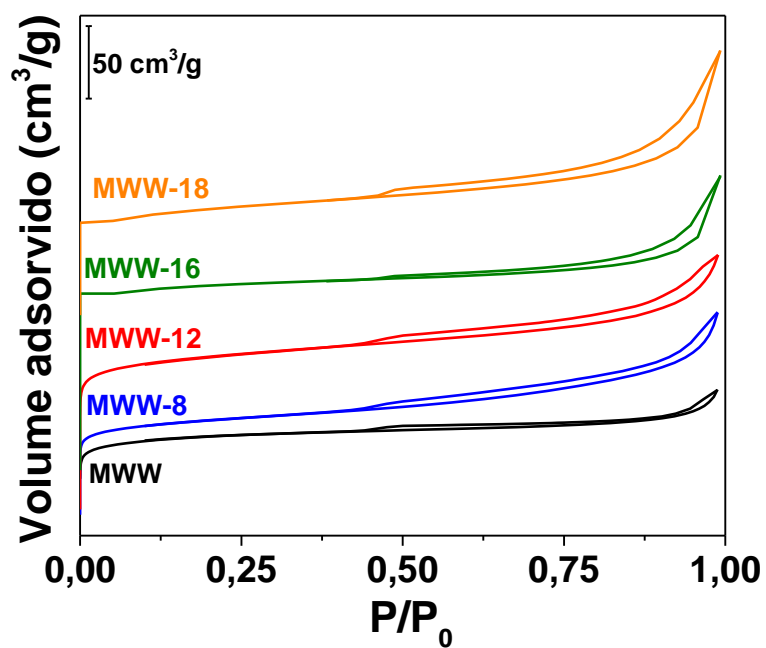


Figura A2: Isothermas plotadas em linha para facilitar a visualização da histerese presente nas amostras.

Apêndice B

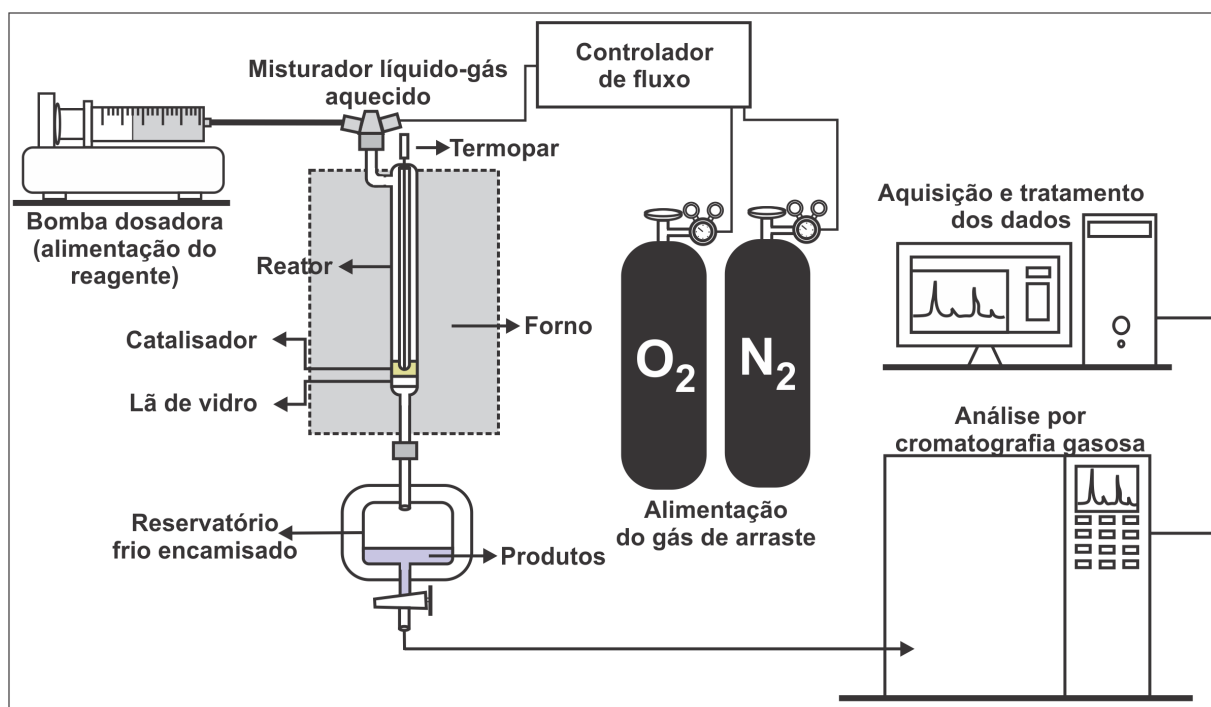


Figura B1: Linha de reação utilizada para a desidratação do glicerol

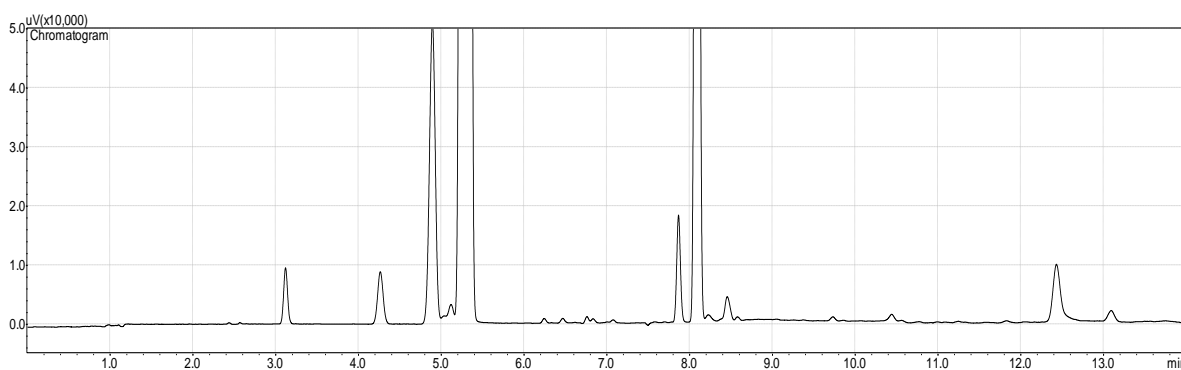


Figura B2: Cromatograma da injeção da alíquota da reação de desidratação do glicerol.

Tabela B1: Tempos de retenção para os produtos da reação de desidratação do glicerol.

Tempo (min)	Composto
3,11	Acetaldeído
4,89	Acroleína
6,11	Álcool Alílico
7,86	3-Hidroxiopropanal
8,08	Butanol (Padrão)
12,43	Glicerol

Apêndice C

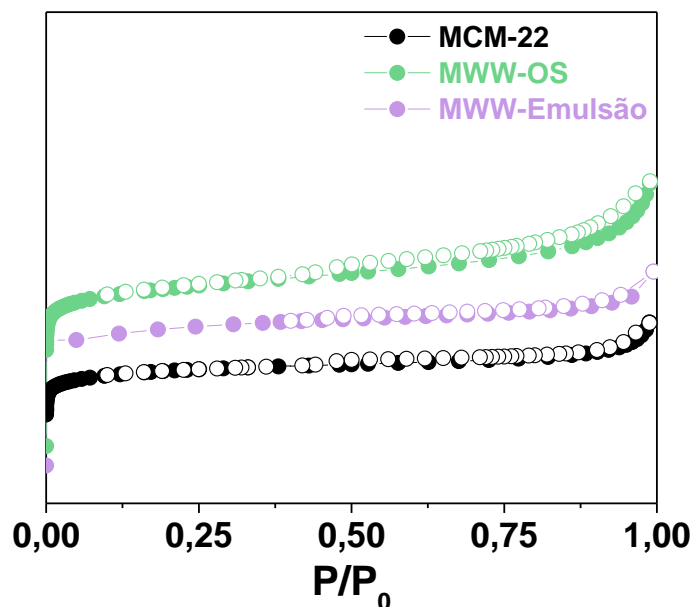


Figura C1: Isotermas de fisissorção de nitrogênio para as amostras: MCM-22 microporosa, MWW sintetizada com organossilano e MWW sintetizada por emulsão.

Apêndice D

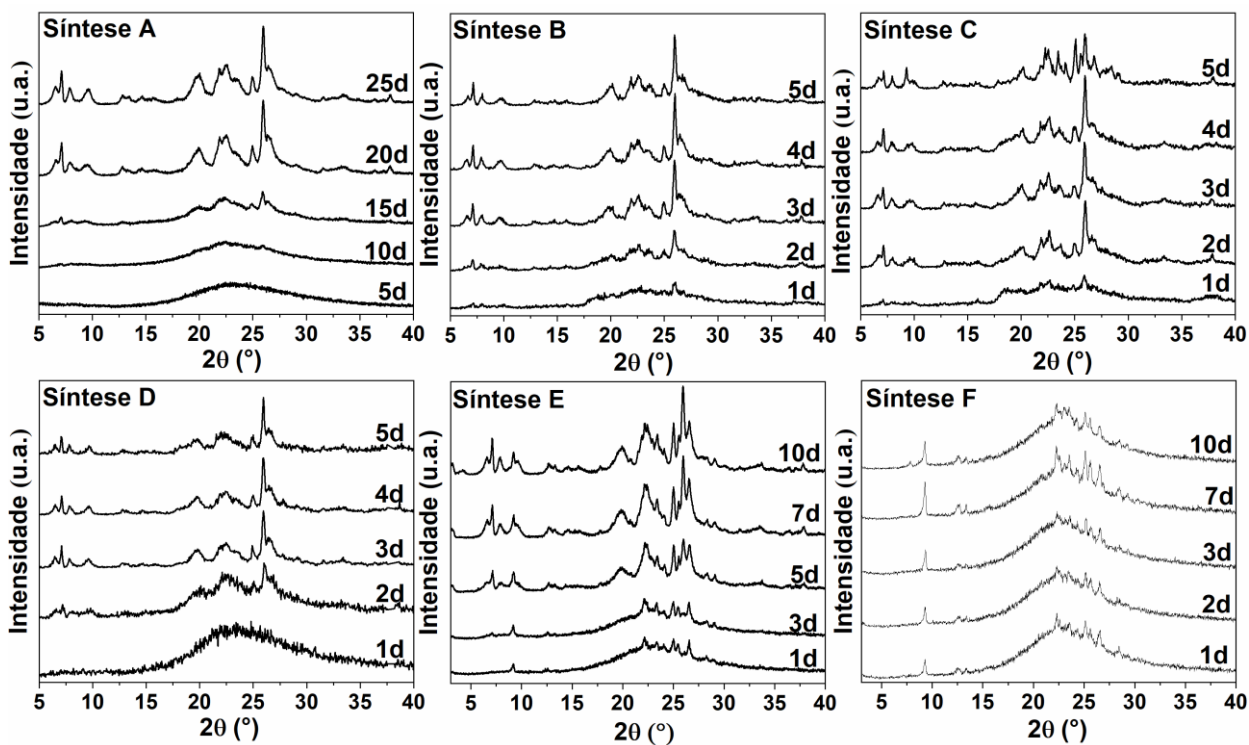


Figura D1: Difratomogramas de raios-X das sínteses A a F ao longo do tempo.

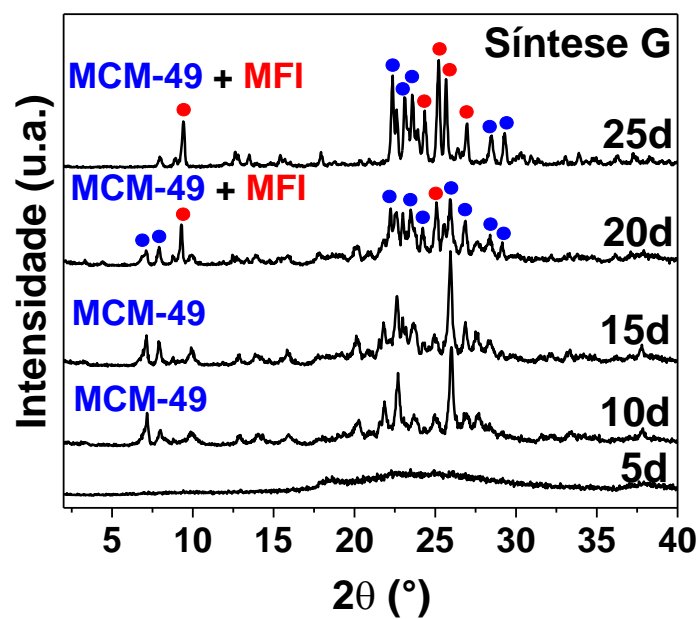


Figura D2: Difratoigramas de raios-X para a amostra G com 50% de direcionador e sementes.

Tabela D1: Protocolo de síntese da zeólita MCM-22P retiradas da literatura.

Ref.	Produto	Tratamento Hidrotérmico	Razão Si/Al	Pré-Tratamento	Tempo de Cristalização	HMI/SiO ₂
1	MCM-22P	Agitado	11	-	12 dias - 150 °C	0,33
2	MCM-22P	Agitado	15	-	7 dias - 150 °C	0,5
3	MCM-22P	Agitado	4 a 14	Envelhecido por 1h30 min - 170 °C sob agitação / uso de sementes (% desconhecida)	43 a 60 h - 170 °C	0,2
4	MCM-22P	Estático	15 a 25	Envelhecido por 30 min a 50 °C	28 dias - 150 °C	0,6
5	MCM-22P	Agitado	15	-	7 dias - 150 °C	0,35
5	MCM-22P	Estático	15	Envelhecido por 24 h a 45 °C	9 dias - 150 °C	0,35
6	MCM-22P	Agitado	25	-	4 dias - 150 °C	0,5
7	MCM-22P	Agitado	50	Uso de sementes (10% em massa de Si) – Semente usada ITQ-2 esfoliada	6 dias - 150 °C	0,5
8	MCM-22P	Estático	15	Envelhecido por 24 h em T.A. e uso de sementes 1% em massa da mistura reacional	6 dias - 158 °C	0,6
9	MCM-22P	Agitado	21 a 30	Envelhecido 1h30 min	43 to 60 h - 170 °C	0,35
10	MCM-22P	Estático	15	Envelhecido 20 h	7 dias - 158 °C	0,6
11	MCM-22P	Agitado	14.5	-	3 to 5 dias - 145 °C	0,1 HMI/SiO ₂ e 0,2 An/SiO ₂
12	Zeólita tipo-MWW	Estático	18 a 30	Envelhecido por 5 h a 120 °C; uso de sementes de 10 a 30% em massa da fonte de sílica	7 dias - 160 °C	0,5
13	MCM-22	Agitado	15	-	3 dias - 145°C	0,1 HMI/SiO ₂ e 0,2 AN/SiO ₂
Este trabalho	MCM-22P	Estático	15	Envelhecido por 30 min a 50 °C – uso de semente 1% em massa da mistura reacional	3 dias – 150 °C	0,6

Referências utilizadas na Tabela D1:

- [1] EXXON MOBIL CORP. (United States). M. K. Rubin; P. Chu. U.S. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use. US 4954325A, 6 Out. 1988, 9 Abr. 1990.
- [2] UNVERRICHT, S.; HUNGER, M.; ERNST, S.; KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. Zeolite MCM-22: Synthesis, Dealumination and Structural Characterization. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H.G.; PFEIFER, H.; HÖLDERICH, W. **Studies in Surface Science and Catalysis - Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994**. Amsterdam: Elsevier, 1994. v. 84, p. 37-44.
- [3] CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. **Zeolites**, v. 15, p. 2-8, 1995.
- [4] MOCHIDA, I. et al. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethylenimine. **Zeolites**, v. 18, p. 142-151, 1997.
- [5] MARQUES, A. L. S.; FONTES, J. L. M.; PASTORE, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p. 131-145, 1999.
- [6] GÜRAY, I.; WARZYWODA, J.; BAÇ, N.; SACCO, A. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 31, p. 241-245, 1999, 31.
- [7] VUONO, D. et al. Influence of NaOH and KOH on the Synthesis of MCM-22 and MCM-49 Zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, p. 78-87, 2006.
- [8] DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 73-80, 2006.

- [9] WU, Y.; REN, X.; LU, Y.; WANG, J. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, p. 138-146, 2008.
- [10] DELITALA, C. et al. Synthesis of MCM-22 zeolites of different Si/Al ratio and their structural, morphological and textural characterisation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 1-10, 2009.
- [11] WU, Y.; REN, X.; WANG, J. Facile synthesis and morphology control of zeolite MCM-22 via a two-step sol-gel route with tetraethyl orthosilicate as silica source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2, p. 773-779, 2009.
- [12] SHI, Y. et al. Directing gel: An effective method tailoring morphology of MWW zeolites and their catalytic performance in liquid-phase alkylation of benzene with ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 8-19, 2015.
- [13] KAMIMURA, Y. et al. Seed-Assisted Synthesis of MWW-Type Zeolite with Organic Structure-Directing Agent-Free Na-Aluminosilicate Gel System. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 12, p. 530-542, 2017.