

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 28/09/2019.

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: Profº 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.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

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

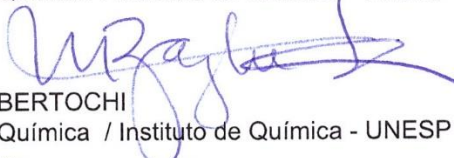
ORIENTADOR: LEANDRO MARTINS

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



Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI

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



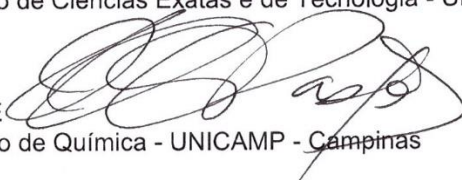
Prof^a. Dr^a. SANDRA HELENA PULCINELLI

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



Prof^a. Dr^a. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE

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

Araraquara, 28 de setembro de 2018

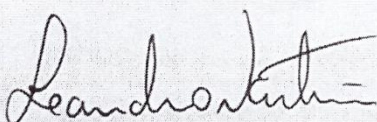
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI

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

Prof^a. Dr^a. 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

Prof^a. Dr^a. 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 19º 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 25º 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 25º 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 18º 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 18º 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 24º 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: 17º 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: 17º 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 Profº 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 Profº 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 nº 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 nº 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 - Difrátogramas de raios-X (a.1) e processo de condensação das lâminas (a.2) durante a calcinação da zeólita MWW.	69
Figura 17 - Difrátogramas de raios-X (b.1) e processo de condensação das lâminas (b.2) durante a calcinação da zeólita MWW-8.....	70
Figura 18 - Difrátogramas de raios-X (c.1) e processo de condensação das lâminas (c.2) durante a calcinação da zeólita MWW-12.....	71
Figura 19 - Difrátogramas de raios-X (d.1) e processo de condensação das lâminas (d.2) durante a calcinação da zeólitas MWW-16.	72
Figura 20 - Difrátogramas 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 - Difrátogramas 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 - Difrátogramas 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 *exempli 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 Soccony 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?

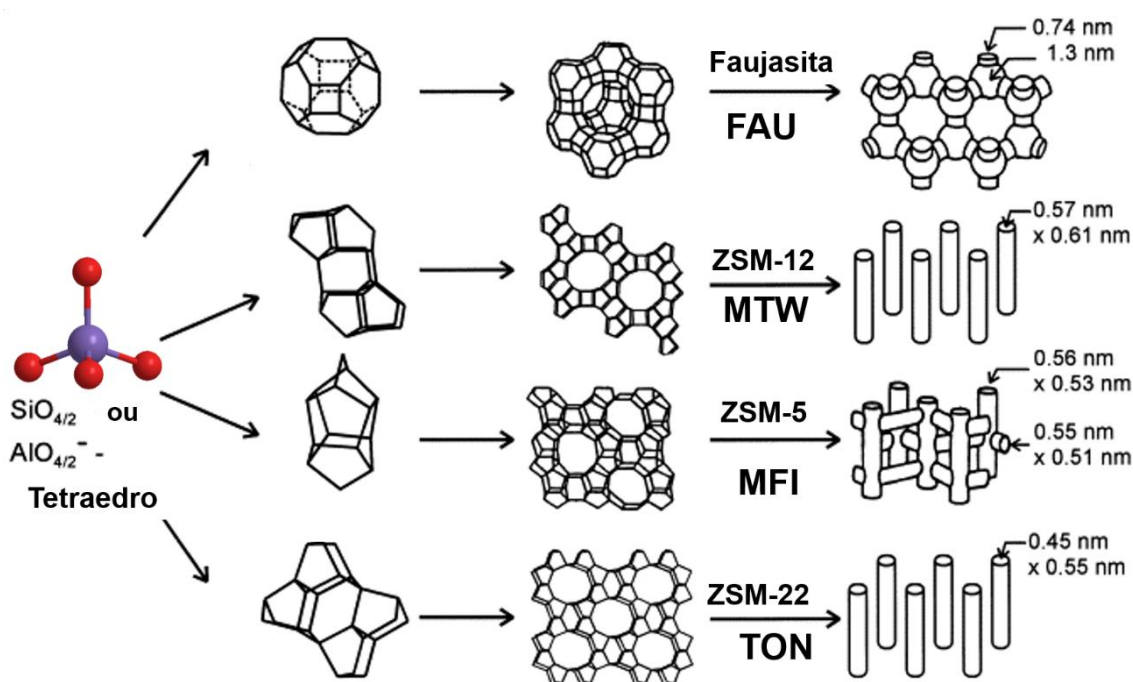
As zeólitas são aluminosilicatos microporosos compostos de redes de tetraedros ligados covalentemente (ou seja, ligações T-O-T onde o sítio tetraédrico é T=Si ou Al), como mostrado na Figura 1. Os tipos de estruturas das zeólitas são nomeados com um código de 3 letras que é atribuído para cada topologia 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}

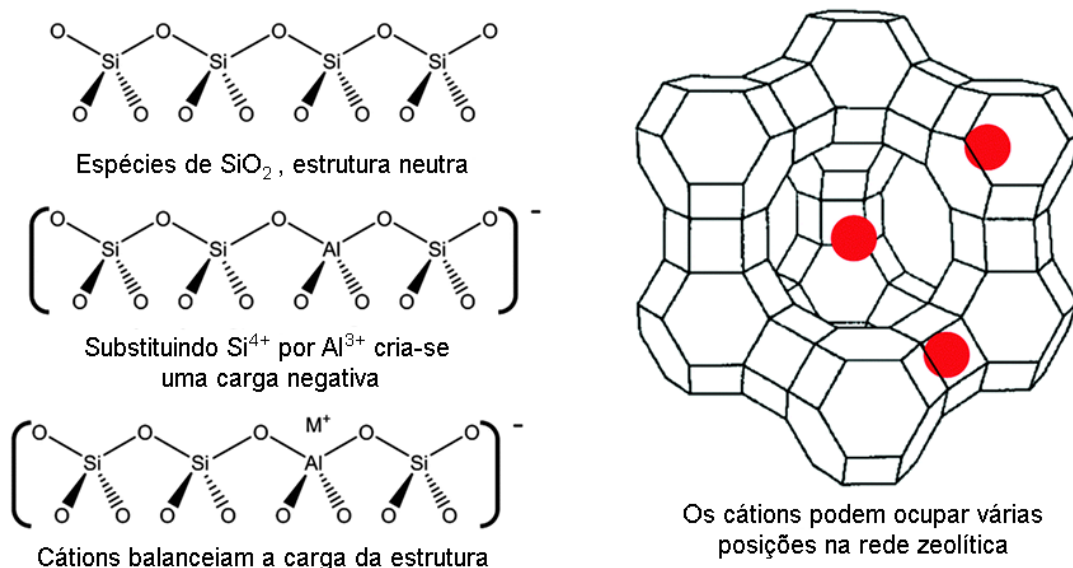
Conforme as diversas aplicações das zeólitas em diferentes campos, pode-se listar suas principais características, que podem ser ajustadas seletivamente tornando as zeólitas uma classe especial de materiais quando comparadas a outros óxidos inorgânicos. Uma das propriedades chave desses materiais é a 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

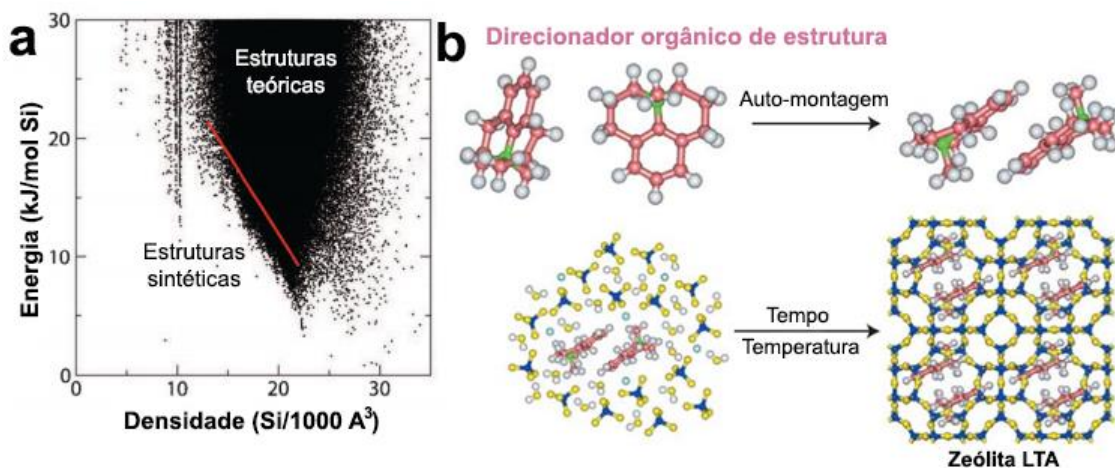
Outras propriedades interessantes das zeólitas são as altas estabilidades químicas, mecânicas, térmicas e hidrotérmicas, já que quando comparadas a aluminossilicatos não cristalinos, os materiais zeolíticos apresentaram em geral uma operação mais adequada sob condições severas encontradas nos processos 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 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).

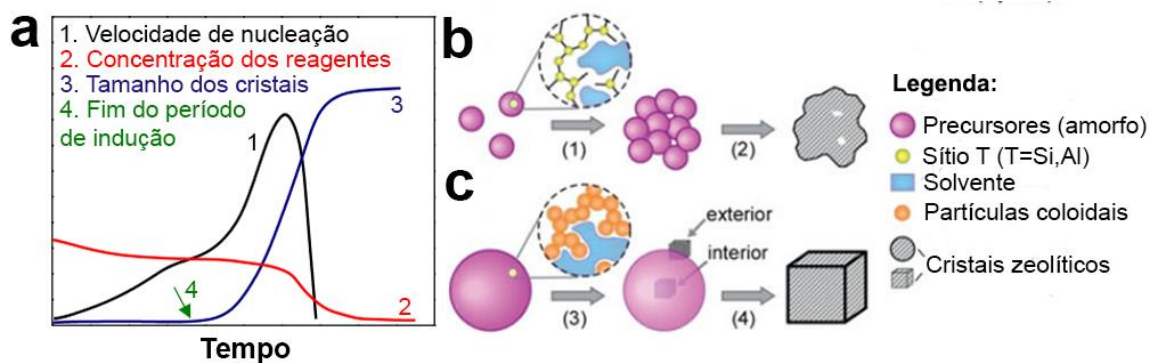
A importância e o objetivo da síntese de zeólitas visam a aplicação alvo, sendo possível prever a cristalização de estruturas com características destinadas a aplicações particulares ou a produção de zeólitas com composições e propriedades diferentes, assim como novos tipos de sítios catalíticos, ou 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

cristal. 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

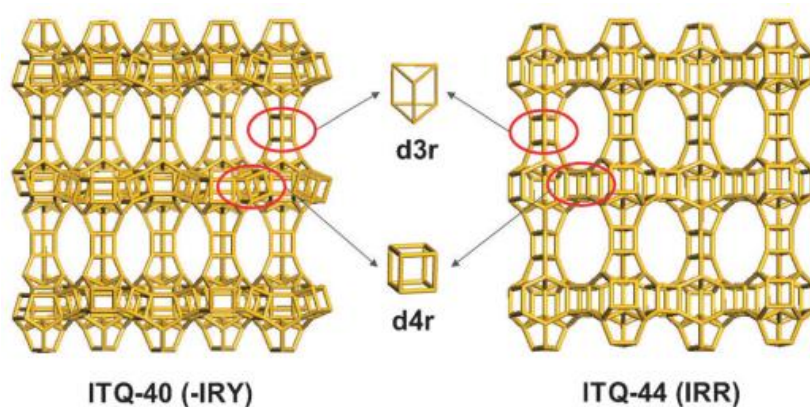
Por causa dessa atual tendência, pesquisadores estão em busca de zeólitas que apresentem novas estruturas ou organização em que sejam contempladas diferentes reações e a melhoria efetiva do transporte de massa. Portanto, o desenho poroso de zeólitas nunca foi tão relevante e interessante como no momento 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*.

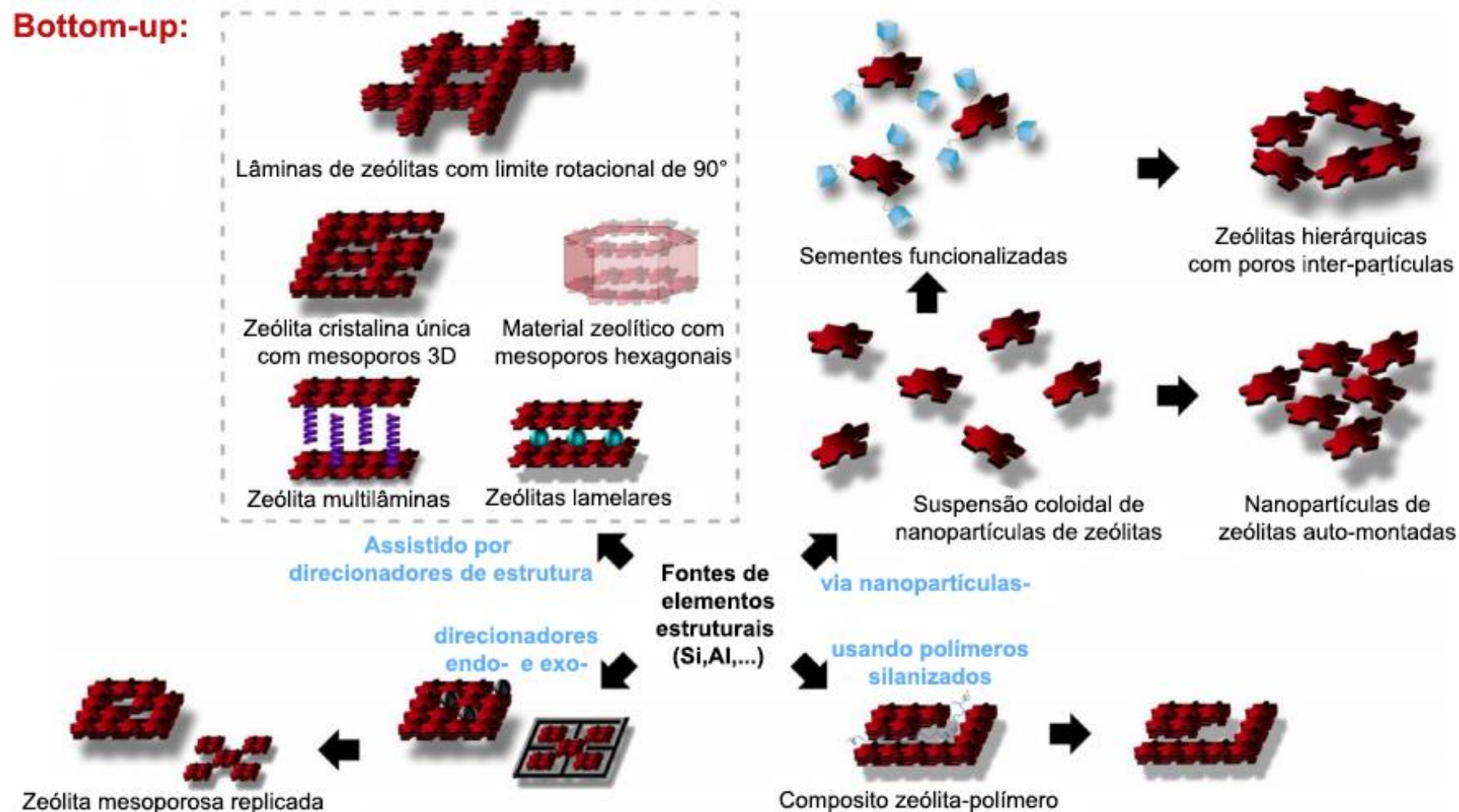
A natureza do sistema secundário de poros, intracristalina ou intercristalina, geralmente depende do método de síntese utilizado e/ou das propriedades intrínsecas das zeólitas. Em relação aos constituintes, o produto hierárquico final pode ser um material zeolítico ou um compósito, feito de partes zeolíticas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

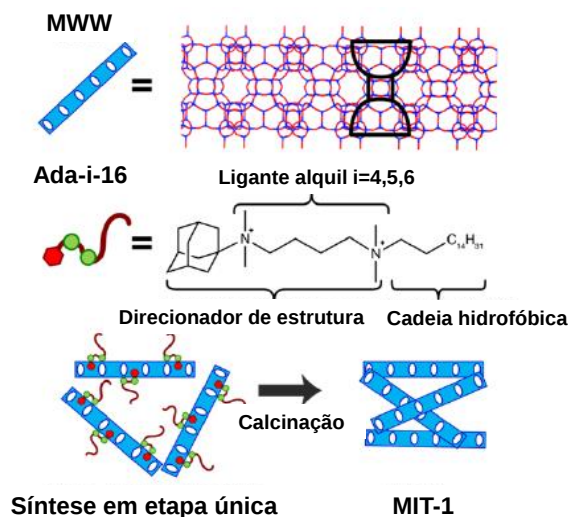
Um trabalho recém-publicado desenvolve um método de nanocristais para a estrutura MWW com a aplicação do organossilano anfifílico TPOAC. Neste caso, o organossilano age como inibidor do crescimento, sendo adicionado por último na síntese e agitado por 4h seguidas antes do tratamento hidrotérmico. A zeólita 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

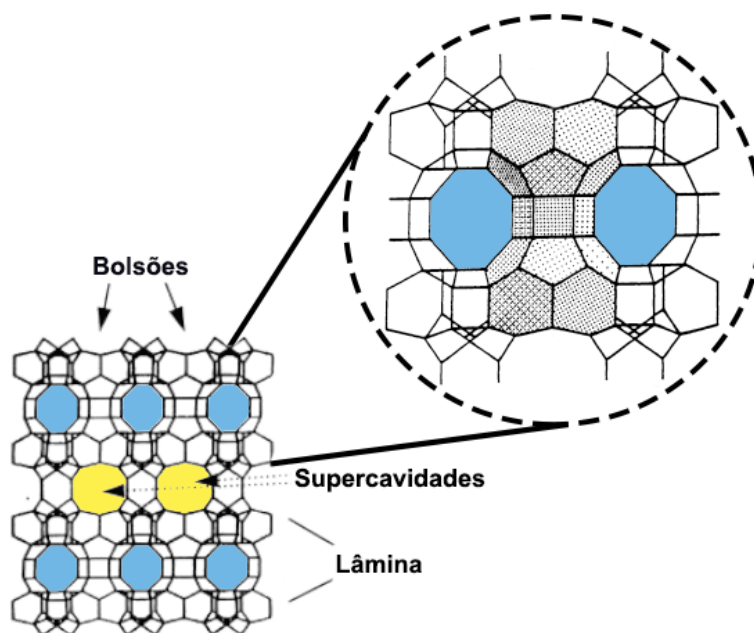
O precursor é feito de lâminas de estrutura MWW, com espessura de uma cela unitária, alinhadas verticalmente, mas sem conexão covalente. A estrutura tridimensional é obtida através da calcinação com a contração concomitante do espaço interlamelar e a condensação produz as ligações Si-O-Si. O mecanismo 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 ortorrômbricas foram propostas para a zeólita MCM-22.^{119;120} Adicionalmente, existem 8 sítios T (Si/Al) inequivalentes na cela unitária.^{120; 121}



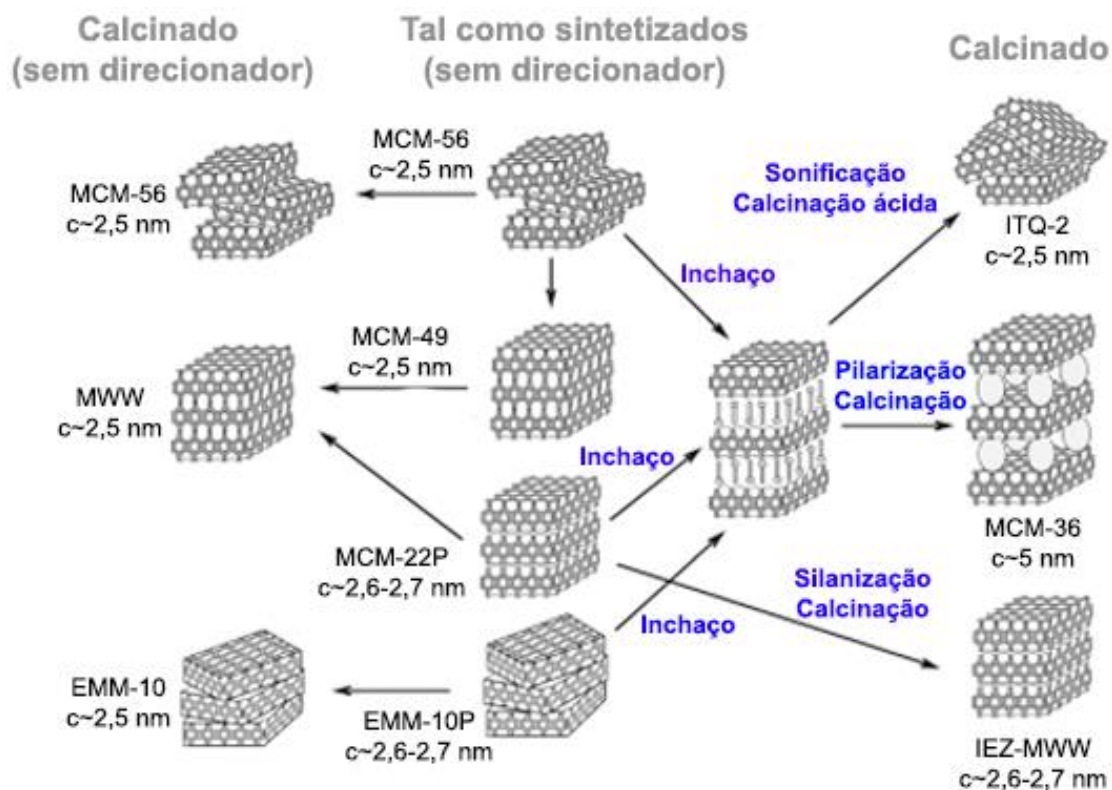
Fonte: Adaptado de Lawton, S. L.¹¹⁸ e Kennedy, G. J.¹¹¹

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

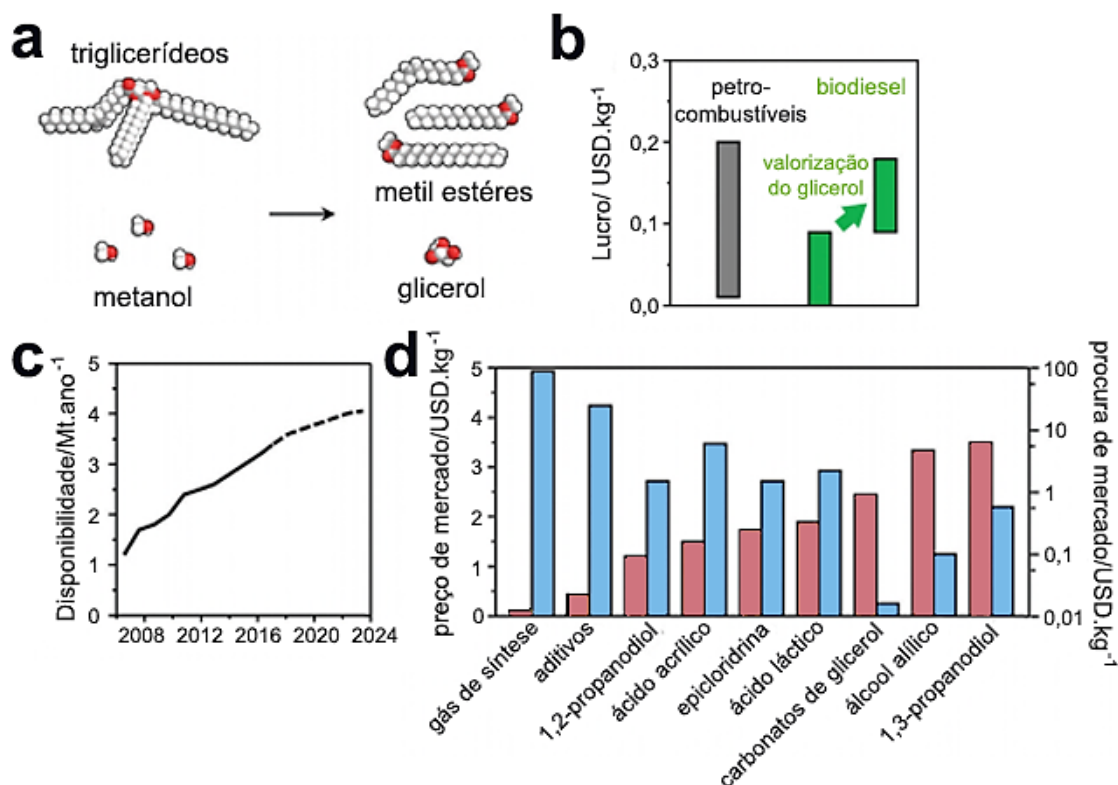
Por mais de 150 anos, as indústrias químicas e energéticas dependeram exclusivamente do uso de recursos fósseis, como o carvão, gás e o óleo. O uso excessivo dos recursos fósseis levou à emissão excessiva de CO₂ e tem causado diversos problemas

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



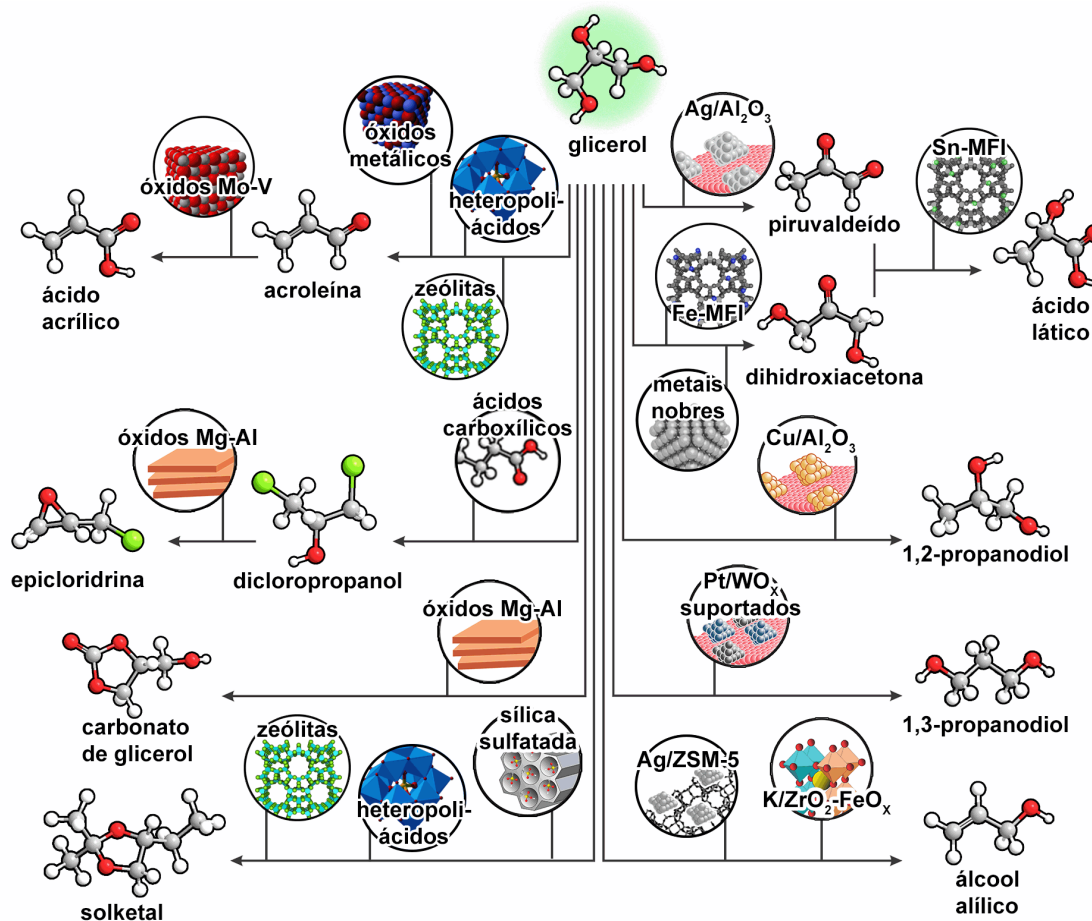
Fonte: Adaptado de Lari, G. M.¹⁴¹

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.



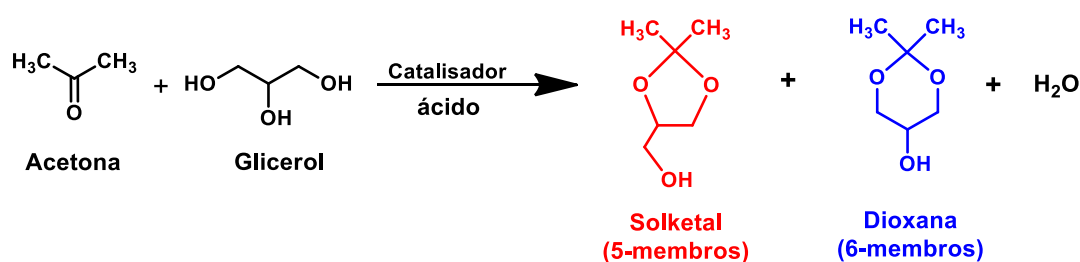
Fonte: Vieira, L.H. Tese de doutorado, 2018.¹⁴⁴

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 decompõe 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

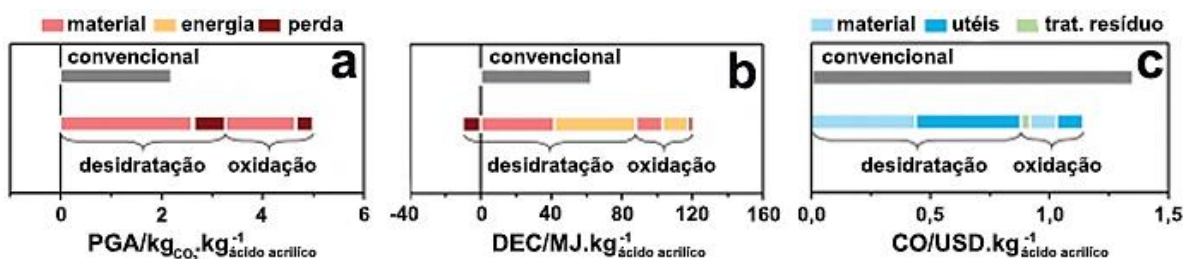
1.3.2 Produção de ácido acrílico via acroleína como intermediário

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-hidroxipropanal, 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 consequente aumento dos lucros provenientes deste processo, além de tornar o processo mais sustentável via o design de catalisadores para esta etapa.

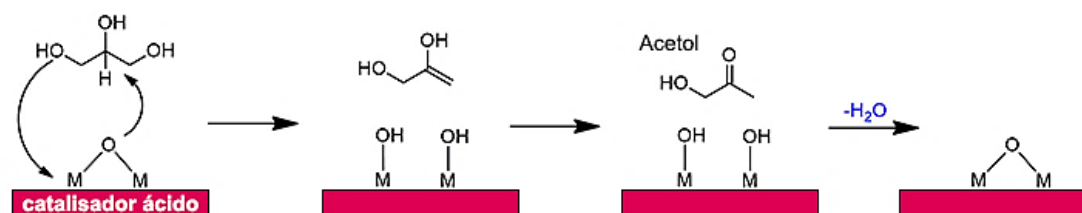
A acroleína é um intermediário importante, não só para o ácido acrílico, mas também em indústrias químicas e agrárias. Esta é usada na produção da DL-metionina, glutaraldeído, 1,2,6-hexanotriol, quinolina, pentarritol, resinas cicloalifáticas epoxy e de químicos para tratamento de água, apesar disso, 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-dihidroxipropano seguido por um arranjo ceto-enólico para a formação do 3-hidroxipropionaldeído, e a acroleína é finalmente gerada depois da desidratação adicional do 3-hidroxipropionaldeído, o esquema do mecanismo de reação via sítios ácidos de Brønsted e de Lewis está mostrado na Figura 15.¹⁶⁴

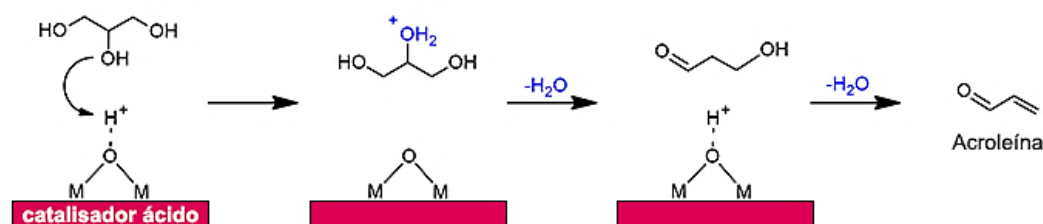
A primeira desidratação do mecanismo foi determinada como etapa limitante do processo com base em estudos cinéticos usando a zeólita ZSM-5 e nanoesferas de aluminosilicofosfato como catalisadores.¹⁷⁵ Para a desidratação do glicerol realizada sob sítios ácidos de Lewis, o intermediário 2,3-dihidroxipropeno 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-dihidroxipropeno. 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

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 poliácido 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.

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 WECKHUUSEN, 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.; TSAPATSIS, 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.; OSTRAAT, 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.; ČEJKA, 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 alkoxysilylation 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 CHIEREGATO, 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.; TSAPATSIS, 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.