

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO DE CATALISADORES MESOPOROSOS VISANDO USO NA REAÇÃO DE
DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL**

IZADORA DA SILVA SANTOS

2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DE CATALISADORES MESOPOROSOS VISANDO USO NA REAÇÃO DE
DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL**

IZADORA DA SILVA SANTOS

Sob orientação do Professor Dr.

Lindoal Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ

Julho, 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Izadora da Silva, 1991-
S237e Estudo de catalisadores mesoporosos visando uso na
reação de desidratação do glicerol / Izadora da Silva
Santos. - Seropédica, 2021.
100 f.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Riode Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2021.

1. Desidratação do Glicerol. 2. ZSM-5. 3. AlSBA-15.
4. Dessilicação. 5. Catalisadores Mesoporosos. I.
Fernandes, Lindoval Domiciano, 1965-, orient. II
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química III.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

IZADORA DA SILVA SANTOS

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 28/07/2021.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Lindoval Domiciano Fernandes. PhD. UFRRJ. (Orientador/Presidente da banca)

Pedro Augusto Arroyo. PhD. UEM.

Hélio Fernandes Machado Junior. PhD. UFRRJ.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
SISTEMA INTEGRADO DE PATRIMÔNIO, ADMINISTRAÇÃO E
CONTRATOS

FOLHA DE ASSINATURAS

Emitido em 2021

TERMO Nº 824/2021 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 29/07/2021 18:58)

HELIO FERNANDES MACHADO JUNIOR

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DEQ (12.28.01.00.00.00.45)

Matrícula: 387116

(Assinado digitalmente em 29/07/2021 19:26)

LINDOVAL DOMICIANO FERNANDES

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DEQ (12.28.01.00.00.00.45)

Matrícula: 1218148

(Assinado digitalmente em 03/08/2021 12:21)

PEDRO AUGUSTO ARROYO

ASSINANTE EXTERNO

CPF: 617.415.409-25

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número:

824, ano: **2021**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **29/07/2021** e o código de verificação: **4e396d0a7a**

Aos meus pais, Fátima e Irany,
e ao meu irmão, Caio, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Como sinal da minha fé, agradeço a Deus e Nossa Senhora, imensamente. Obrigada meu Deus por me conceder a força necessária para continuar quando pensei que não seria capaz. Agradeço pelos momentos, encontros e conhecimento que me fizeram chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais por toda dedicação, apoio e conselhos, por me ensinar a viver com responsabilidade, honestidade e compromisso. Ao meu pai Irany, por sempre acreditar no meu potencial, pelo carinho e pelo incentivo de tornar-me sempre uma pessoa e uma profissional cada dia melhor. À minha mãe Fátima, por todo cuidado, zelo e atenção. Obrigada mãe por cada ligação diária, por cada refeição/marmita deliciosa de toda semana e pelo seu precioso tempo. Ao meu irmão Caio, pelo carinho, apoio e incentivo. Eu amo vocês.

Agradeço aos meus familiares, principalmente às minhas tias Aparecida e Helena pelo apoio, carinho e confiança. À minha prima Franciéle que esteve ao meu lado em dias difíceis. À Diva, pelos abraços apertados, carinho e torcida.

A todos os meus amigos, principalmente àqueles que me acolheram e não me deixaram sentir sozinha em meio a pandemia. Obrigada pelas incontáveis chamadas de vídeos, áudios e mensagens de texto.

Às amigadas e companhias que o mestrado proporcionou. Em especial a Lizeth Vanessa, por ser sempre tão generosa, ao David Tavares, Ana Carolina, Caroline Grossi e Carla Regina pelos almoços divertidos no laboratório, sempre acompanhados de risadas e boas histórias. Obrigada por todo conhecimento e perrengues compartilhados.

À UFRRJ e aos amigos do Laboratório de Catálise/IT-UFRRJ, Júlio e Larissa, pelas contribuições no meu trabalho, pela agradável rotina no laboratório.

Ao meu professor e orientador Lindoval Domiciano Fernandes, pela atenção, paciência e confiança.

Aos professores Hélio Jr. e Bruno Lobato por todas as contribuições a minha pesquisa, seja no laboratório ou como banca dos meus seminários.

À coordenação e aos professores do PPGEQ por confiarem no meu trabalho como representante no colegiado. Em especial à professora Marisa Mendes e à secretária Renata Luciana por serem exemplos de dedicação e pelo trabalho impecável em tornar o programa cada dia melhor.

À minha amiga Izabella Freitas pelas análises de MEV realizadas no LaMAR/CAIPE–UFF. À Bianca Pedroso pelas análises de EDX realizadas no Laboratório de Catálise e Polimerização/IMA/UFRJ. E ao Laboratório de Química Orgânica/PQ–UFRRJ pelas análises de FTIR.

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

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

*“Ela os ouvia e surpreendia-se com a própria coragem em continuar.
Mas não era coragem. Era o dom. E a grande vocação para um destino.”*

Clarice Lispector

RESUMO

SANTOS, Izadora da Silva. **Estudo de catalisadores mesoporosos visando uso na reação de desidratação do glicerol.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química) Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

A reação de transesterificação de óleos e gorduras para produção de biodiesel gera como principal subproduto o glicerol, uma matéria-prima de baixo custo e viável para conversão em produtos com alto valor agregado. A reação de desidratação de glicerol é uma alternativa à oxidação parcial do propileno (derivado de material fóssil) para a produção de acroleína e ácido acrílico, que torna sustentável o desenvolvimento comercial da cadeia de valor do biodiesel. Dentre os materiais utilizados, a zeólita ZSM-5 em sua forma ácida e a sílica mesoporosa SBA-15 com sítios ácidos são catalisadores ativos para a reação de desidratação do glicerol e seletivos para a produção da acroleína. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar a zeólita ZSM-5 com estrutura hierárquica de poros por meio de tratamento alcalino de dessilicação na presença de um surfactante e a sílica mesoporosa AISBA-15 pela síntese direta utilizando diferentes razões Si/Al para utilização na reação de desidratação do glicerol. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas para elucidar a influência na reação. A estrutura cristalina das amostras de ZSM-5 foi confirmada por DRX e FTIR. Por DRX e adsorção de N₂ foi evidenciada a obtenção de sílica com mesoporos altamente regulares, características da SBA-15. Para a zeólita ZSM-5, mostrou alta área específica e a presença de micro e mesoporos. As amostras de AISBA-15 apresentaram uma relação direta entre a razão Si/Al com a área específica e o volume de mesoporos, indicando que a presença de alumínio afeta a estrutura do material. A partir dos dados de composição química, foi possível estabelecer a razão Si/Al real das amostras e a acidez teórica. As partículas de ZSM-5 apresentaram formato esférico e cristais em forma de placa e a AISBA-15 em formato cilíndrico. A análise das propriedades físico-químicas das amostras sintetizadas indica que esses materiais são promissores para uma possível aplicação na reação de desidratação do glicerol.

Palavras-chave: Desidratação do glicerol, ZSM-5, Al-SBA-15, dessilicação, catalisadores mesoporosos.

ABSTRACT

SANTOS, Izadora da Silva Santos. **Study of mesoporous catalysts for use in the glycerol dehydration reaction.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

The reaction of transesterification of oils and fats for biodiesel production generates glycerol as its main by-product, a low-cost and viable raw material for conversion into products with high added value. The glycerol dehydration reaction is an alternative to the partial oxidation of propylene (derived from fossil material) for the production of acrolein and acrylic acid, which makes the commercial development of the biodiesel value chain sustainable. Among the materials used, ZSM-5 zeolite in its acid form and SBA-15 mesoporous silica with natural sites are active catalysts for the glycerol dehydration reaction and selective for the production of acrolein. Thus, the objective of the present work was to synthesize the ZSM-5 zeolite with hierarchical pore structure through the alkaline treatment of desilication in the presence of a surfactant and the mesoporous silica Al-SBA-15 through the direct using different Si/Al to ratios use in the glycerol dehydration reaction. How they were characterized by different techniques to elucidate the influence on the reaction. A crystal structure of the ZSM-5 was confirmed by DRX and FTIR. By XRD and adsorption of N₂, it was evidenced the obtainment of silica with highly regular mesopores, characteristic of SBA-15. For ZSM-5 zeolite, highlighted specific area and presence of micro and mesopores. The Al-SBA-15 Al-SBA-15 direct a direct relationship between the Si/Al ratio with a specific area and the volume of mesopores, indicating that the presence of aluminum affects the structure of the material. Through the chemical composition data, it was possible to establish a real Si/Al ratio and the theoretical acidity. ZSM-5 particles are spherical and crystals in plate shape and Al-SBA-15 in a cylindrical shape. The analysis of the physicochemical properties of the synthesized samples indicates that these materials are promising for a possible application in the glycerol dehydration reaction.

Keywords: Dehydration of glycerol, ZSM-5, Al-SBA-15, desilication, mesoporous catalysts..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transesterificação de óleos e gordura para produção de biodiesel.....	22
Figura 2 - Estrutura molecular do glicerol. Esferas azuis, vermelhas e pratas representam átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio respectivamente.....	23
Figura 3 - Reação de desidratação do glicerol a acroleína e acetol.....	29
Figura 4 - Mecanismo de reação de desidratação do glicerol.....	30
Figura 5 - Tipos de seletividade existentes nas zeólitas.....	32
Figura 6 - Estrutura da Zeólita ZSM-5.....	33
Figura 7 - Síntese hidrotérmica de zeólitas.....	34
Figura 8 - Processo de dessilicação da zeólita ZSM-5 para geração de mesoporos.....	38
Figura 9 - Etapas da formação de mesoporos utilizando surfactante.....	41
Figura 10 - Mecanismo de formação da sílica mesoporosa.....	48
Figura 11 - Esquema da Síntese do gel semente da ZSM-5.....	52
Figura 12 - Fluxograma de preparação do gel de síntese da ZSM-5.....	52
Figura 13 - Esquema da Síntese da SBA-15.....	55
Figura 14 - Rampa de aquecimento aplicada a calcinação de todas as amostras.....	56
Figura 15 - Técnica de difração em pó. A amostra, suspensa em uma placa, recebe o feixe de luz monocromático.....	57
Figura 16 - Difratoograma padrão da zeólita ZSM-5.....	58
Figura 17 - Padrão DRX típico para materiais SBA-15 com índices dos planos de difração.....	59
Figura 18 – Nova classificação IUPAC para as isotermas de adsorção.....	63
Figura 19 - Classificação IUPAC dos Loops de Histerese.....	64
Figura 20 - Difração de raios X das amostras de ZSM-5 antes da calcinação.....	68
Figura 21 - Difração de raios X das amostras de ZSM-5 com tratamento de dessilicação utilizando Na ₂ CO ₃	69
Figura 22 - Difração de raios X das amostras de ZSM-5 com tratamento de dessilicação utilizando NaOH.....	70
Figura 23 - Isotermas de adsorção/dessorção da amostra ZSM-5 não tratada e das amostras tratadas com Na ₂ CO ₃ na presença e ausência de CTABr.....	72
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção da amostra ZSM-5 não tratada e das amostras tratadas com NaOH na presença e ausência de CTABr.....	73

Figura 25 - Curva de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas tratadas com Na_2CO_3	74
Figura 26 - Curva de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas tratadas com NaOH	74
Figura 27 - Espectros no IV para as amostras tratadas com Na_2CO_3	77
Figura 28 - Espectros no IV para as amostras tratadas com NaOH	77
Figura 29 - Micrografias da amostra precursora (ZSM-5).	79
Figura 30 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,5 mol/L Na_2CO_3 (Z1-0,5). ..	79
Figura 31 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,7 mol/L Na_2CO_3 (Z1-0,7). ..	80
Figura 32 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,5 mol/L Na_2CO_3 e CTABr (ZC1-0,5).	80
Figura 33 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,7 mol/L Na_2CO_3 e CTABr (ZC1-0,7).	81
Figura 34 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,5 mol/L NaOH (Z2-0,5). ..	81
Figura 35 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,7 mol/L NaOH (Z2-0,7). ..	81
Figura 36 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,5 mol/L NaOH e CTABr (ZC2-0,5).	82
Figura 37 - Micrografia da amostra ZSM-5 tratada com 0,7 mol/L NaOH e CTABr (ZC2-0,7).	82
Figura 38 - Difratoograma padrão de materiais tipo SBA-15.	83
Figura 39- Difração de raios-x das amostras Al-SBA-15.....	84
Figura 40 - Isotermas de adsorção/Dessorção das amostras Al-SBA-15.	85
Figura 41 - Curva de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as amostras AlSBA-15 com diferentes razões Si/Al	86
Figura 42 - Espectros no IV para as amostras Al-SBA-15.....	87
Figura 43 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Al-SBA-15 com Si/Al = 10	89
Figura 44 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Al-SBA-15 com Si/Al = 20	89
Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Al-SBA-15 com Si/Al = 50	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do glicerol	24
Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese da ZSM-5.....	51
Tabela 3 - Nomenclatura das amostras e suas respectivas concentrações de soluções alcalinas e o surfactante.....	53
Tabela 4 - Reagentes utilizados na Síntese da SBA-15.....	53
Tabela 5 - Composição molar do gel de síntese das amostras de SBA-15.....	54
Tabela 6 - Cristalinidade relativa das zeólitas sintetizadas.	71
Tabela 7 - Propriedades texturais das amostras ZSM-5 caracterizadas pela adsorção e dessorção de N ₂	75
Tabela 8 - Composição química das amostras ZSM-5 determinadas por EDX	78
Tabela 9 - Propriedades texturais das amostras Al-SBA-15 caracterizadas pela adsorção e dessorção de N ₂	86
Tabela 10 - Composição química das amostras Al-SBA-15.....	88
Tabela 11 – Reagentes e suas respectivas massas utilizadas na síntese das amostras de AlSBA-15.....	100

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Aplicações industriais do glicerol	25
Quadro 2 - Reações químicas e produtos derivados do glicerol.....	26

LISTA DE ABREVIACOES

BET - Método de Brunauer-Emmett-Teller;

BJH - Modelo de Barrett, Joyner e Halenda;

CTABr - Brometo de cetiltrimetilamnio

DRX - Difro de raios-X

EDX – Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia

EFAI – Alumínio extra-rede (do inglês “*Extra framework Aluminium*”)

FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infra-Vermelho (do inglês “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”)

IZA - Associação Internacional de Zeólitas (do inglês “*International Zeolite Association*”)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

TEOS – Tetra-etil-orto-silicato

TPAOH – Hidróxido de tetrapropilamônio

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil-5. Zeólita de topologia MFI

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	21
1.1.1	Objetivo geral.....	21
1.1.2	Objetivos específicos	21
2	Revisão Bibliográfica	22
2.1	Glicerol	22
2.2	Reações de conversão do Glicerol	25
2.3	Reação de desidratação do glicerol.....	27
2.3.1	Mecanismos reacionais	28
2.3.2	Catalisadores utilizados.....	30
2.4	ZEÓLITA ZSM-5	31
2.4.1	Estrutura e Classificação	33
2.4.2	Síntese hidrotérmica.....	34
2.4.3	Obtenção de porosidade secundária em zeólitas – Estrutura hierárquica	36
2.4.4	Tratamento pós-síntese para geração de mesoporosidade	37
2.4.5	Influência da zeólita ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol.....	42
2.5	SBA-15	46
2.5.1	Mecanismo de formação	46
2.5.2	Incorporação de sítios ácidos	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	Síntese da Zeólita ZSM-5	51
3.1.1	Tratamento Pós-Síntese de Dessilicação.....	53
3.2	Síntese da sba-15	53
3.2.1	Troca Iônica	55
3.3	CALCINAÇÃO	55

3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	56
3.4.1	Difração de raios X	56
3.4.2	Adsorção / Dessorção de Nitrogênio	60
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
3.4.4	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	65
3.4.5	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) 66	
4	Resultados e Discussão.....	67
4.1	ZSM-5.....	67
4.1.1	Difratometria de Raios X.....	67
4.1.2	Adsorção / Dessorção de Nitrogênio	71
4.1.3	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	76
4.1.4	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	78
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	79
4.2	SBA-15	82
4.2.1	Difratometria de Raios-X.....	82
4.2.2	Adsorção / Dessorção de Nitrogênio	84
4.2.3	Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR)	87
4.2.4	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	88
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	88
5	CONCLUSÕES	90
6	Sugestões para trabalhos futuros.....	92
7	REFERÊNCIAS	93
	ANEXO I	100

1 INTRODUÇÃO

A demanda por energia em todo o mundo aumentou no século XXI. Preços flutuantes, indisponibilidade de combustíveis fósseis e o crescimento das emissões dos gases de efeito estufa motivaram pesquisadores e indústria a buscarem alternativas com menores impactos ambientais, para substituir, ainda que parcialmente, os combustíveis fósseis (POSSATO *et al.*, 2017 e JIANG *et al.*, 2018).

O crescente uso de derivados de biomassa como biogás, etanol de cana-de-açúcar e biodiesel é resultado dessa demanda por processos químicos sustentáveis. No Brasil, a produção de biodiesel cresce a cada ano, entre 2005 e 2019 foram produzidos mais de 40,6 bilhões de litros. Somente em 2019 foram consumidos 5,9 bilhões de litros desse combustível, representando um aumento de 11,3% em relação a 2018, consequência do aumento do percentual de 10% para 11% de adição obrigatória do biodiesel ao diesel comum, chegando a 12% em março de 2020 (EPE, 2020 e BEN, 2020).

O aumento da produção de biodiesel desencadeia um excesso de oferta de glicerol no mercado global, visto que, aproximadamente 10% em massa de glicerol é gerado como subproduto da reação (LAGO *et al.*, 2018). Em 2019, foram gerados no Brasil 494,6 mil m³ de glicerina, 12,3% a mais que em 2018. O excedente de glicerol faz com que seu valor comercial entre em declínio, favorecendo a conversão dessa matéria-prima de baixo custo em commodities químicas (NEVES *et al.*, 2019). Dessa forma, o emprego e a valorização do glicerol bruto são indispensáveis para viabilizar a produção de biodiesel.

A partir da reação de desidratação do glicerol é possível produzir acroleína, um intermediário para síntese de ácido acrílico e de polímeros. A obtenção desse produto é realizada utilizando catalisadores ácidos, como zeólitas, heteropoliácidos suportados, sulfatos metálicos, fosfatos e óxidos. As propriedades texturais também são muito significativas nesta reação, o tamanho do poro, por exemplo, afeta diretamente a seletividade, a difusão e a dessorção dos reagentes e produtos (TSUKUDA *et al.*, 2007; CECILIA *et al.*, 2017).

A zeólita ZSM-5 hierárquica foi considerada eficaz para a reação de desidratação do glicerol, visto que a hidroxila secundária do glicerol interage com os sítios ácidos de Brønsted do catalisador. O desenvolvimento de um sistema hierárquico de poros visa a:

i) reduzir as limitações de transferência de massa; e ii) adsorção / dessorção de moléculas volumosas e a reação sobre os sítios ativos que estão localizados na superfície interna dos mesoporos. Uma das formas de geração de mesoporos é o tratamento alcalino de dessilicação utilizando surfactantes como direcionadores (KATRYNIOK *et al.*, 2010).

Silicas mesoporosas, como a SBA-15, também são consideradas eficientes para produção de acroleína, via desidratação do glicerol. Isso ocorre devido à inserção de heteroátomos que são capazes de gerar os sítios ácidos necessários para a reação.

Neste trabalho, a geração de mesoporos em zeólita tipo ZSM-5 por tratamento alcalino de dessilicação e do processo de surfactante-*template* utilizando brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como *soft template* é discutida. Para estudar as diferenças entre os materiais que são naturalmente mesoporosos e aqueles que possuem mesoporosidade induzida, foram preparadas sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 com incorporação de diferentes teores de alumínio para geração de centros ácidos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar materiais mesoporosos do tipo SBA-15 e zeólitas do tipo ZSM-5 com geração de mesoporos por meio de tratamentos pós síntese, e assim, avaliar suas propriedades físico-químicas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a peneira molecular SBA-15 mesoporosa por síntese direta;
- Sintetizar a zeólita ZSM-5 e realizar o tratamento alcalino utilizando NaOH e Na₂CO₃ na presença ou ausência do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr);
- Transformar as zeólitas ZSM-5 sintetizadas na forma sódica em forma protonada por procedimento de troca iônica;
- Avaliar as propriedades físico-químicas, estruturais e superficiais das amostras sintetizadas utilizando técnicas de caracterização como: Difractometria de raios x (DRX), Adsorção e Dessorção de nitrogênio, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A fim de determinar sua aplicação na reação de desidratação do glicerol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica sobre o glicerol, bem como as vias químicas e catalisadores utilizados para a reação de desidratação do glicerol em produtos com valor agregado. Os tópicos abordarão introduções teóricas relacionadas aos métodos de síntese utilizados para a produção dos catalisadores.

2.1 GLICEROL

O glicerol, também conhecido como glicerina (grego: glukeros significa "doce"), foi descoberto em 1779 pelo químico sueco Karl Wilhelm Scheele, ao aquecer uma mistura de azeite de oliva e litargírio (monóxido de chumbo – PbO, com grau de pureza de 99,8%). Uma nova rota a partir da mistura de gorduras, cal e álcali, foi apresentada pelo químico francês Michel Eugene Chevreul e este trabalho foi patentado e conhecido como o primeiro método industrial para obtenção de sabão de glicerina (MINER e DALTON NN, 1953; KONG; AROUA; DAUD, 2016). Além do processo de saponificação e hidrólise em fábricas de ácido graxo e sabão, o glicerol pode ser obtido pela fermentação microbiana, síntese de óxidos de propileno e principalmente pela reação de transesterificação em usinas de biodiesel (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013; TALEBIAN-KIAKALAIIEH; AMIN; HEZAVEH, 2014).

A transesterificação é uma reação química entre óleos e gorduras (triacilglicerídeos) com um álcool, como o metanol, na presença de um catalisador para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos e o glicerol, como subproduto. A reação é apresentada na Figura 1.

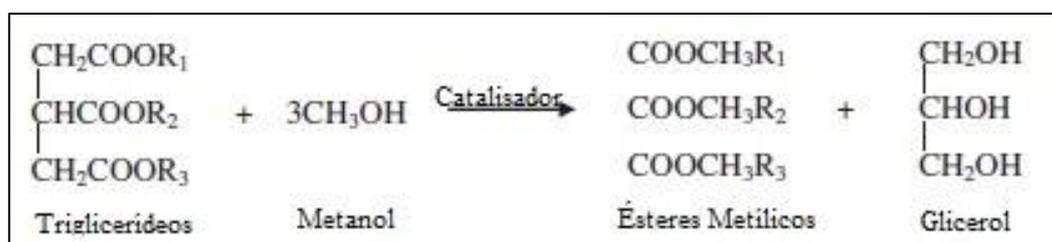


Figura 1 - Transesterificação de óleos e gordura para produção de biodiesel.

Fonte: Adaptado de TAN; ABDUL AZIZ; AROUA (2013).

O glicerol bruto, proveniente da reação de transesterificação, contém de 50% a 70% de glicerina, 10% a 20% de metanol, 5% a 10% de sais, 3% a 10% de água, 1% a 5% de ácidos graxos e 5% de matéria orgânica não glicérica (NGOM). Uma das etapas importantes pós-processamento do glicerol inclui a acidificação/neutralização para ajustar o pH e a evaporação/destilação para separar a água e o excesso de metanol para reutilização (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

O glicerol é também conhecido como 1,2,3 – propanotriol, um composto orgânico (poliol) líquido de baixa toxicidade, incolor, inodoro, higroscópico e viscoso que possui um grupo hidroxila ligado a cada um dos seus três carbonos (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013). Na Figura 2 é ilustrado esse composto.

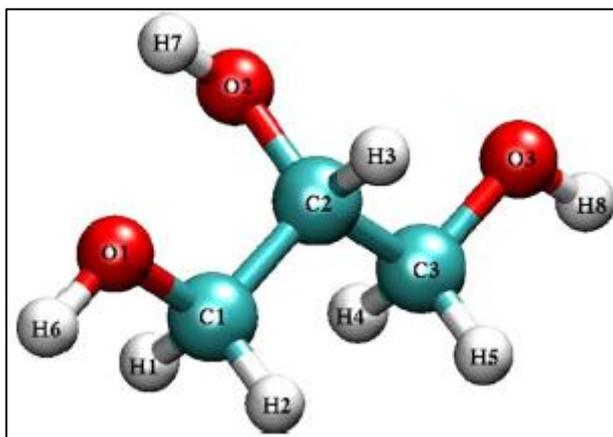


Figura 2 - Estrutura molecular do glicerol. Esferas azuis, vermelhas e brancas, representam átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio respectivamente.

Fonte: Adaptado de CATUZO; MARTINS (2014).

Os três grupos hidroxila são responsáveis pela solubilidade do glicerol em água e álcool, mas também caracteriza sua insolubilidade em hidrocarbonetos. É um composto quimicamente estável em condições normais de armazenamento e manuseio, mas pode ser explosivo quando está em contato com agentes oxidantes fortes como o clorato de potássio, pois é uma molécula reativa devido à presença de grupos alcoólicos primários e secundários que podem ser substituídos por outros grupos (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013). Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do glicerol

Propriedades	
Fórmula Molecular	C ₃ H ₈ O ₃
Massa Molar	92,09 g/mol
Densidade	1260 kg/m ³
Viscosidade	1,41 Pa s
Ponto de Fusão	18°C
Ponto de Ebulição	290°C
Ponto de Fulgor	160°C
Calor específico	2,43 kJ/ kg.K
Calor de vaporização	82,12 kJ/ kmol
Calor de formação	667,8 kJ/ kmol
Tensão Superficial	63,4 mN/ m

Fonte: HE; MCNUTT; YANG, 2017.

A crescente tendência de produção de biodiesel eleva a disponibilidade de glicerol, que impacta significativamente o mercado, resultando em uma redução de seu preço. Essa matéria-prima de baixo custo torna-se desejável para conversão em diferentes produtos com maior valor agregado com uma ampla gama de aplicações industriais, como pode ser observado no Quadro 1 (CHIEREGATO et al., 2014; ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016). Atualmente, o glicerol tem mais de duas mil aplicações diferentes e é utilizado na fabricação de produtos químicos, farmacêuticos, alimentícios e geração de calor, atua como excelente solvente de iodo, bromo, fenol, taninos, alcalóides e cloreto de mercúrio. No entanto, as possibilidades de uso são limitadas pelo grau de pureza (MONTEIRO, *et al.*, 2018).

Quadro 1 - Aplicações industriais do glicerol

Aplicações	Produtos
Aplicações industriais	Produtos de uso pessoal: creme dental, cosméticos e maquiagem.
	Indústria química: aditivos, detergentes, papel, tintas e adesivos
	Indústria têxtil, explosivos e tabacos
Indústria alimentícia	Umectantes, antioxidantes, emulsificantes estabilizantes, sequestrantes.
Aplicações terapêuticas	Laxantes, xaropes, agentes hidratantes controle osmótico do sangue, constipação.
Aplicações em diagnóstico	Distúrbios de carboidratos no metabolismo, doenças renais.
Outras aplicações	Suplementos alimentares para animais, agentes crioprotetores e termorreguladores.

Fonte: Adaptado de Monteiro *et al.*, 2018.

As inúmeras aplicações do glicerol são baseadas em suas propriedades físicas e químicas, que incluem: baixa volatilidade, higroscopicidade, efeito plastificante, solubilidade do solvente, alta miscibilidade, compatibilidade com uma ampla gama de materiais, estabilidade, alta viscosidade, propriedades anticongelantes, não tóxico (KATRYNIOK *et al.*, 2010).

2.2 REAÇÕES DE CONVERSÃO DO GLICEROL

A conversão do glicerol em produtos com maior valor agregado é uma alternativa para o descarte e solução para o excedente produzido pela indústria de biodiesel, aumentando a economia do processo. No Quadro 2 é apresentada a variedade de reações

químicas que resultam em precursores sintéticos para aplicação em diversas áreas. Os três produtos químicos de valor agregado mais importantes que podem ser produzidos a partir do glicerol são 1,3-propanodiol, hidrogênio e acroleína.

Quadro 2 - Reações químicas e produtos derivados do glicerol

Reações Químicas	Produtos
Hidrogenólise	Propeno e 1,2 propanodiol
Ciclização	Acetais cíclicos e epícloridrina
Oxidação	Ácido Glicérico
Desidratação	Acroleína
Esterificação	Mono e poliésteres
Oligomerização	Mono e poliéteres
Reações Bioquímicas	1,3 propanodiol
Reforma	Gás de síntese

Fonte: Adaptado de Monteiro *et al.*, 2018.

A hidrogenólise é uma reação de transformação química do glicerol que, na presença de hidrogênio e um catalisador, produz 1,2 e 1,3 propanodiol. O primeiro produto é um diol de três carbonos também conhecido como propilenoglicol, usado para produzir poliésteres alifáticos, adesivos, compósitos, revestimentos, molduras e laminados. O segundo é utilizado na produção de fibras sintéticas de poliésteres. Esta reação também é utilizada na produção de propeno, como uma nova rota para substituir a que, originalmente, utiliza nafta derivada do petróleo (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013).

A oxidação catalítica do glicerol produz compostos como gliceraldeído, 1,3 di-hidróxi-acetona, ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido hidroxipirúvico. A reação é realizada utilizando catalisadores suportados de Pd, Pt e Au dispersos em solução aquosa de glicerol em presença de oxigênio em temperaturas que variam de 50°C a 100°C (UMPIERRE; MACHADO, 2013). Segundo Mota; Silva; Gonçalves (2009) ligas metálicas de Au/Pt e Au/Pd mostraram-se ativas.

Monoacilglicerídeo (MG), diacilglicerídeo (DG) e triacilglicerídeo (TG) são produtos da esterificação do glicerol usando um ácido. Esses produtos são utilizados nas indústrias alimentícia e farmacêutica usados na fabricação de explosivos, plastificantes, solventes para corantes, anti-sépticos, tintas de impressão e agentes emulsificantes. A esterificação é uma reação lenta e o uso de um catalisador acelera a reação (VELUTURLA *et al.*, 2018).

A esterificação do glicerol é geralmente realizada com ácidos convencionais e catalisadores homogêneos. No entanto, esses processos catalíticos são geralmente acompanhados por várias desvantagens técnicas e ambientais, como separação do catalisador, pureza do produto, corrosão do reator e descarte de efluentes. O desafio era substituí-los por catalisadores ácidos sólidos, mais fáceis de separar dos produtos, estáveis em altas temperaturas e menos tóxicos (GONZALEZ-ARELLANO; DE; LUQUE, 2014).

A desidratação do glicerol pode ocorrer pela desidratação da hidroxila central leva ao 3-hidroxi-propanal, que também sofre desidratação para formar a acroleína. A acroleína, também conhecida como 2-propenal ou aldeído acrílico, é um aldeído insaturado, que devido a sua toxicidade é geralmente convertida a outros produtos com valor agregado, como o ácido acrílico, que é utilizado como matéria-prima para a síntese de poliácrlato de sódio, um polímero superabsorvente utilizado na indústria química. (UMPIERRE; MACHADO, 2013).

2.3 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

A desidratação catalítica do glicerol é uma forma sustentável para a produção de dois importantes produtos químicos: 1-hidroxiacetona (acetol), intermediário para a produção de propanodióis e 2-propenal (acroleína) (SHAH *et al.*, 2015). A acroleína é utilizada na produção de ácido acrílico, na síntese de polímeros superabsorventes, detergentes, fragrâncias, corantes e agroquímicos como a metionina, entre outros produtos (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013; LAGO *et al.*, 2018).

Esta reação é uma alternativa a oxidação parcial do propileno (derivado de combustíveis fósseis). Segundo Zou; Ren; Ye (2016) e Lago *et al.* (2018), a substituição

da tecnologia de produção, que ocorre pela mudança da matéria-prima, não apenas sustentaria o desenvolvimento comercial para a cadeia de valor do biodiesel, mas também reduziria as emissões de carbono de combustíveis fósseis.

A primeira patente desenvolvida foi publicada em 1930 pela Schering, na França. A reação foi realizada em fase gasosa utilizando como catalisador o fosfato de lítio suportado. O rendimento em acroleína foi de aproximadamente 75% (KATRYNIOK *et al.*, 2010). Desde então, além da fase gasosa com catalisadores heterogêneos, estudos foram conduzidos utilizando fase líquida e também em presença de catalisadores homogêneos, como relatado no trabalho de Ott; Bicker; Vogel (2006), que obtiveram seletividade máxima de 75% e conversão de 50% utilizando sulfato de zinco como catalisador em condições supercríticas. Embora estes diferentes processos tenham proporcionado boas taxas de conversão de glicerol e seletividades à acroleína, Martinuzzi *et al.* (2015) afirmam que a abordagem mais promissora para aplicação industrial envolve a fase gasosa sobre um catalisador sólido ácido (zeólitas, heteropoliácidos e óxidos mistos).

2.3.1 Mecanismos reacionais

A desidratação do glicerol ocorre em duas etapas. Os sítios ácidos de Brønsted promovem a desidratação dos grupos hidroxila secundários (centrais) formando o 3-hidroxiopropanal que também sofre desidratação e produz a acroleína. A outra etapa é conduzida por sítios ácidos de Lewis que desidratam as hidroxilas primárias (extremidades) e levam a formação de hidroxiacetona (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; LI *et al.*, 2016). O esquema da reação é mostrado na Figura 3.

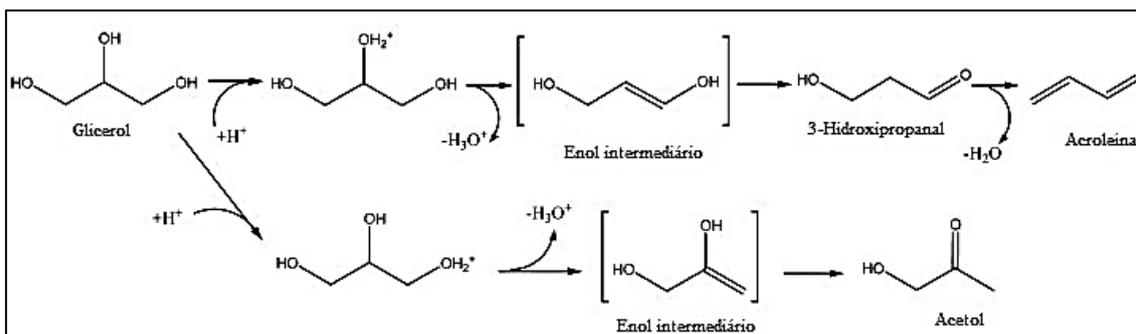


Figura 3 - Reação de desidratação do glicerol a acroleína e acetol

Fonte: Adaptado de Katryniok; Paul; Dumeignil (2013)

De acordo com Katryniok *et al.*, (2010), a reação em catalisadores com sítios ácidos de Brönsted começa com a protonação da hidroxila secundária, em que o intermediário é formado pela liberação do íon hidrônio (H_3O^+) seguido por um rearranjo do cetoenol resultando em 3-hidropropanol e após uma segunda etapa de desidratação, a formação da acroleína. A reação sobre os sítios ácidos de Lewis ocorre de uma forma diferente, neste caso, o glicerol interage com a hidroxila terminal em um dos centros metálicos, ocorrendo a migração de um próton secundário para o outro centro metálico. Assim, são formados 2,3 – dihidroxipropeno e sítios ácidos de pseudo-Brönsted. O acetol, então, é formado pela tautomerização do 2,3 dihidroxipropeno. Vale ressaltar que sítios ácidos de Lewis hidratados podem ser formados durante a reação, e se comportam como sítios de pseudo-Brönsted podendo assim catalisar a reação de desidratação ou regenerar sítios ácidos de Lewis por ativação térmica, em temperaturas acima de $500^\circ C$. Já os sítios ácidos de Brönsted podem ser regenerados (re-protonado) pelo íon hidrônio que é liberado durante a reação. Este mecanismo, mais detalhado, é apresentado na Figura 4.

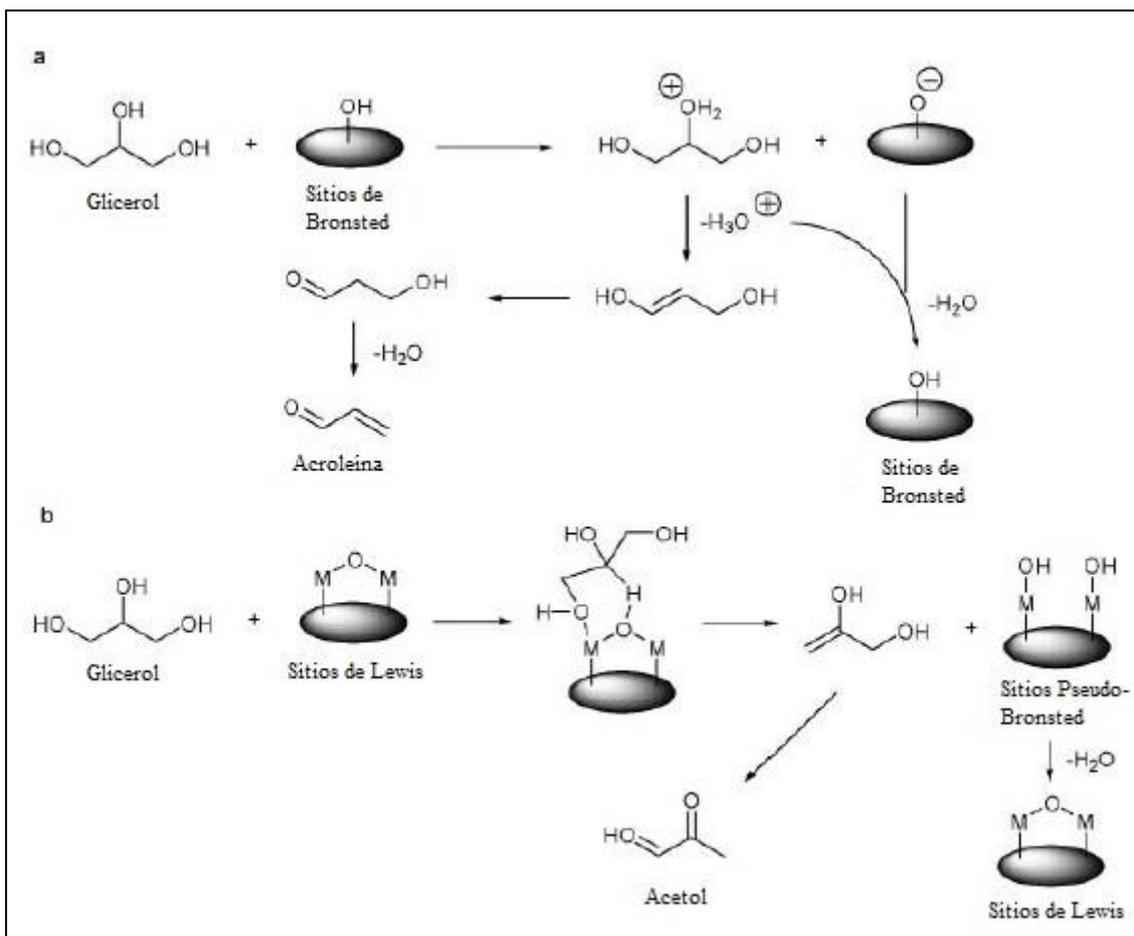


Figura 4 - Mecanismo de reação de desidratação do glicerol

Fonte: Adaptado de Katryniok *et al.* (2010)

2.3.2 Catalisadores utilizados

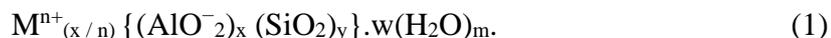
A produção de acroleína por meio da reação de desidratação do glicerol pode ser realizada utilizando catalisadores homogêneos, heterogêneos e biocatalisadores, na fase líquida ou vapor (GALADIMA; MURAZA, 2016). Catalisadores homogêneos atuam na mesma fase que os reagentes, possui interação eficiente e alta Taxa de Frequência de Rotação (TOF). No entanto, podem ter alta toxicidade, corrosividade e necessitam de processos de separação e purificação que demandam muita energia, sendo sua reutilização ineficiente. Como alternativa, os catalisadores heterogêneos oferecem um grande potencial técnico-econômico e sustentável para aplicações ambientais e energéticas. Este catalisador atua em uma fase diferente (normalmente sólidos) dos reagentes (líquidos ou

gases) e dessa forma, podem ser recuperados com eficiência e reutilizados em vários ciclos catalíticos. Além disso, os catalisadores heterogêneos possuem métodos de preparação simples, baixo custo e vida útil longa (SUDARSANAM *et al.*, 2018).

Dentre os catalisadores utilizados, estão os heteropoliácidos, fosfatos impregnados em metalóxidos, zircônia sulfatada, Nb₂O₅, óxidos mistos, zeólitas, sílica mesoporosa funcionalizada e silicatos de vanádio. O desempenho máximo do catalisador está relacionado à combinação de sítios ácidos de Brønsted de força média (sítios ácidos fortes levam a uma formação severa de coque e os sítios ácidos fracos não convertem o glicerol), a porosidade (aumenta a difusão de glicerol e acroleína) e a alta especificidade (aumenta o acesso aos sítios) (POSSATO *et al.*, 2017).

2.4 ZEÓLITA ZSM-5

As zeólitas são uma classe de materiais inorgânicos compostos principalmente de silício, alumínio e oxigênio, cuja fórmula estrutural baseada na célula unitária, a menor unidade da estrutura, é representada pela equação 1:



Sendo que: n é a valência do cátion M , w é o número de moléculas de água por célula unitária, x e y são o número total de tetraedros por célula unitária e y/x , normalmente, tem valores de 1 a 5. No caso das zeólitas com alto teor de sílica, os valores da razão y/x variam de 10 a 100 (YANG, 2003).

Classificadas como materiais microporosos, as zeólitas possuem seus poros nomeados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, tais como a MCM-41, SBA-15, KIT-6, HMS, UMT e outros, são classificadas como mesoporosas.

Os canais bem definidos e a alta porosidade desses aluminosilicatos estão, em parte, relacionadas ao valor da razão Si/Al (ZOUBIDA; HICHEM, 2018). Estes canais cristalinos permitem uma combinação de importantes propriedades como estabilidade

térmica/ hidrotérmica (necessária para regenerar o catalisador), forte acidez, boa capacidade de troca iônica, alta versatilidade e reações com seletividade de forma, em que há a classificação de reagentes, produtos e estados de transição em escala molecular. A diversidade estrutural e química torna ampla a sua aplicação em catálise heterogênea e processos de separação e purificação (SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014; ZHANG; OSTRAT, 2016).

A seletividade das zeólitas pode ser usada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas. Existem três tipos de seletividades, a seletividade ao reagente, seletividade ao produto e seletividade ao estado de transição como mostra a Figura 5.

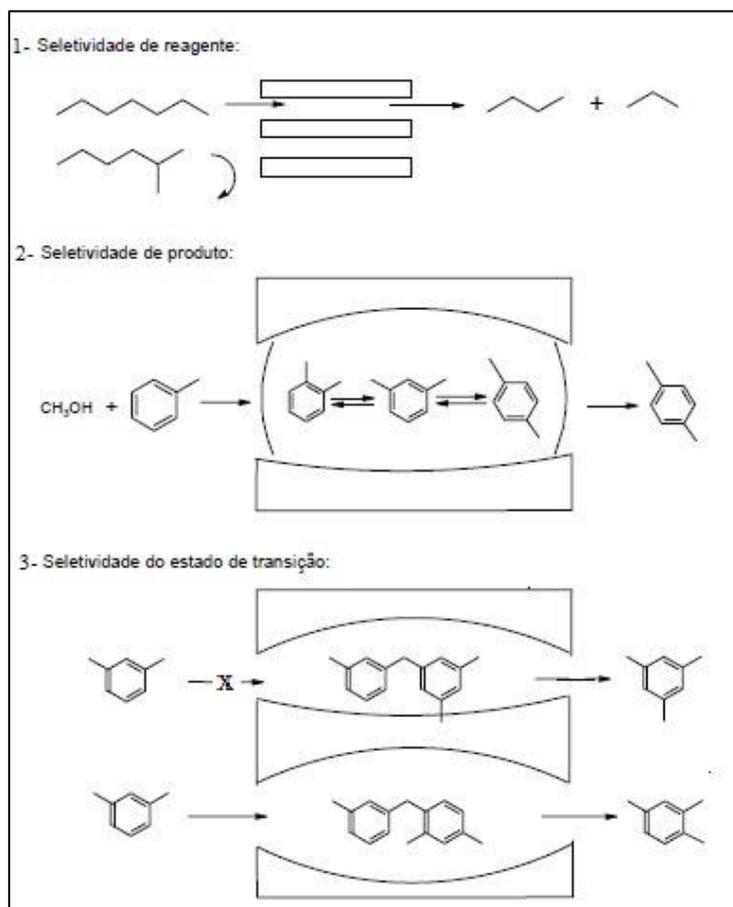


Figura 5 - Tipos de seletividade existentes nas zeólitas

Fonte: Adaptado de Luna; Schuchardt (2001)

2.4.1 Estrutura e Classificação

A estrutura cristalina das zeólitas consiste em uma rede de unidades tetraédricas TO_4 ($T=Si$ ou Al), interconectadas por átomos de oxigênio que formam juntos, unidades básicas de construção (UBC). O retículo cristalino é dotado de cargas negativas proveniente do alumínio trivalente do tetraedro AlO_4^- , tais cargas são neutralizadas por cátions de compensação (metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos). Como os cátions permitem troca iônica, seu tamanho e a localização influenciam diretamente nas características das zeólitas (WRIGHT; LOZINSKA, 2011).

Existem mais de 255 topologias catalogadas e diferenciadas por um código de três letras, publicadas no *Atlas of Zeolites Framework Types* pela comissão estrutural da IZA (*International Zeolite Association*) (MCCUSKER; OLSON; BAERLOCHER, 2007). Uma das topologias é a MFI que representa a estrutura da zeólita ZSM-5, um aluminossilicato microporoso com estrutura ortorrômbica, como mostrado na Figura 6.

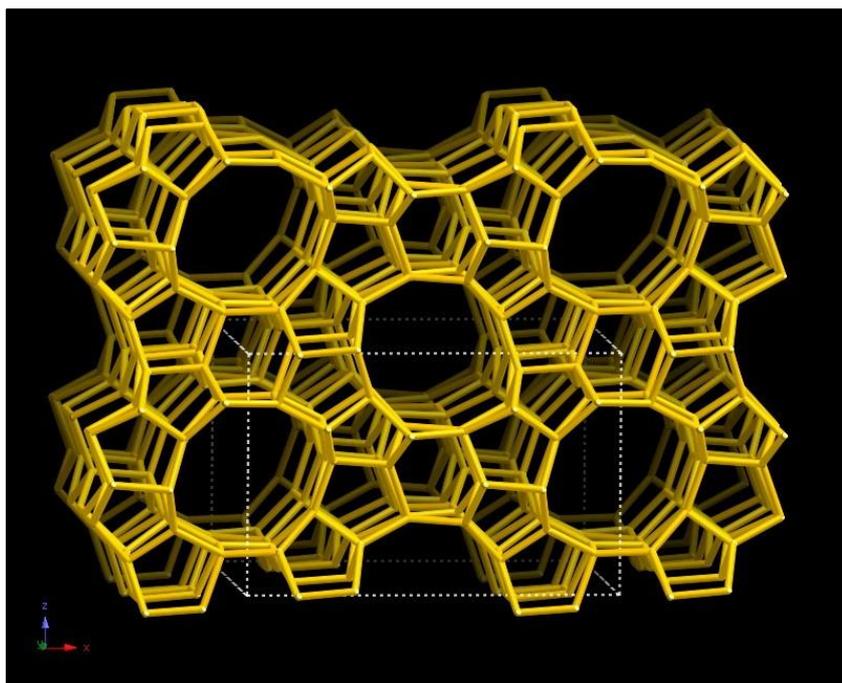


Figura 6 - Estrutura da Zeólita ZSM-5.

Fonte: Adaptado de *Internacional Zeolite Association* (CH. BAERLOCHER; L.B. MCCUSKER, 2017).

A zeólita ZSM-5 tem um sistema de poros que consiste na interseção de canais de poros médios de diâmetros de 0,5 a 0,55 nm. A estrutura porosa junto da sua acidez ajustável, da alta área de superfície específica, seletividade de forma e estabilidade hidrotérmica, torna esse material um catalisador sólido eficiente para conversão de recursos fósseis e de biomassa para combustíveis e produtos químicos, craqueamento, isomerização, aromatização e alquilação (LAGO *et al.*, 2018; SHAO *et al.*, 2019).

2.4.2 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é um dos procedimentos mais utilizados na formação de zeólitas. A mistura, composta principalmente de fonte de silício e de alumínio, um agente mineralizante (comumente um hidróxido de metal alcalino) e um direcionador de estrutura (cátions orgânicos ou inorgânicos) (CUNDY; COX, 2005; YU *et al.*, 2016), é aquecida, geralmente em temperaturas superiores a 100 °C, sob pressão autógena por um período de tempo. Na Figura 7 é ilustrado o modelo de síntese hidrotérmica, os materiais de partida (ligações Si-O e Al-O) são convertidos, em um meio aquoso mineralizante (OH e/ou F), em um produto cristalino (ligações Si-O-Al) cuja microporosidade é definida pela estrutura cristalina.

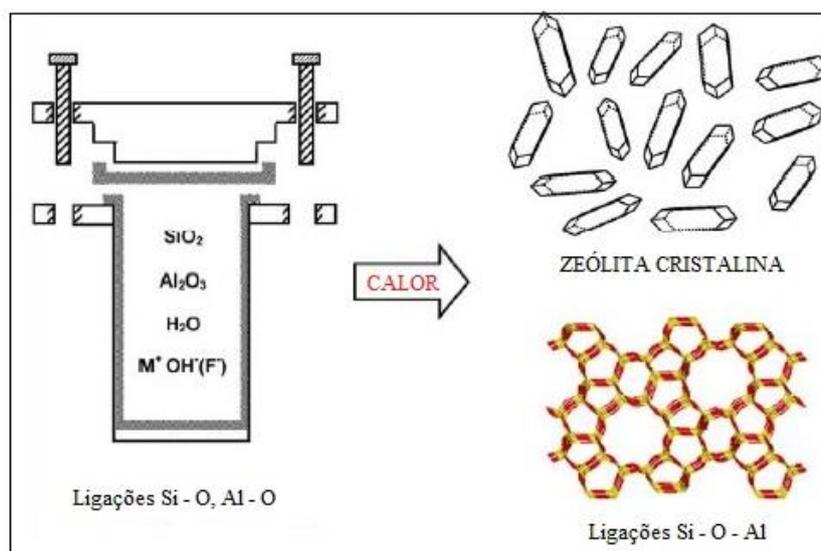


Figura 7 - Síntese hidrotérmica de zeólitas.

Fonte: Adaptado de Cundy e Cox (2005).

Segundo Cundy e Cox (2005), cinco etapas estão envolvidas neste processo:

1. Reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados a um agente mineralizante (F^- , OH^-), geralmente em um meio básico (alto pH);
2. A mistura é aquecida em temperaturas de reação acima de $100^\circ C$ em autoclaves;
3. Os reagentes permanecem amorfos por algum tempo, após o aumento da temperatura de síntese;
4. Após o período de indução¹, a zeólita cristalina pode ser detectada;
5. Gradualmente, todo o material amorfo é substituído pelos cristais zeolíticos que são recuperados por filtração, lavagem e secagem.

A zeólita ZSM-5 pode ser sintetizada por diferentes rotas, utilizando ou não direcionadores orgânicos, também chamados *templates*. (ZHANG *et al.*, 2019). O tamanho, rigidez, hidrofobicidade, geometria e estabilidade dos agentes direcionadores de estrutura (SDAs) são os principais fatores que afetam a cristalização das estruturas zeolíticas. Um exemplo, são os cátions de amônio quaternários como o tetrapropilamônio (TPA^+) que são conectados por uma cadeia linear e formam canais monodimensionais (1-D) (WRIGHT; LOZINSKA, 2011).

Este tipo de estrutura de poro, aliada a alta estabilidade e força ácida que derivam de uma alta razão Si / Al, torna a ZSM-5 um catalisador altamente ativo. Além disso, a seletividade de forma dessa zeólita estão relacionadas à presença de uma rede microporosa ordenada que pode restringir a formação de produtos indesejados pelo controle do reagente ou difusão do produto nos poros, bem como o volume disponível para estados de transição. Em zeólitas puramente microporosas, há resistência à difusão de moléculas, onde os locais ativos estão confinados. Desta forma, vários métodos podem ser usados para obter zeólitas com características de micro e mesoporosidade, tais como zeolitização de um material mesoporoso, síntese com dupla modelagem, montagem de nanocristais de zeólita, recristalização de zeólitas, desaluminização e dessilicação (LAGO, *et al.*, 2018; NEVES, *et al.*, 2019). Estes materiais modificados podem ser

¹ O tempo de indução é o período transcorrido desde o início da supersaturação até a formação e crescimento a um tamanho detectável dos núcleos. É medido em diferentes níveis de supersaturação e temperatura.

usados na fabricação de produtos químicos finos, como intermediários farmacêuticos, fragrâncias e materiais eletrônicos e também na conversão de frações de óleo pesado.

2.4.3 Obtenção de porosidade secundária em zeólitas – Estrutura hierárquica

Os sítios ativos das zeólitas podem tornar-se inacessíveis na presença de reagentes que possuem um volume maior que as dimensões dos poros. O limite da difusão aumenta a possibilidade de coque, que causa desativação reduzindo a vida útil dos catalisadores. Para superar essas limitações, as zeólitas hierárquicas foram criadas com o objetivo de adicionar porosidade secundária às zeólitas tradicionais (ZHANG; OSTRAT, 2016).

O termo hierárquico refere-se à presença de pelo menos um sistema de poros adicional, usualmente na faixa de tamanho dos mesoporos. Essa estrutura facilita o acesso de reagentes volumosos aos sítios ativos e ao mesmo tempo preservam a acidez e a cristalinidade do material (ZHANG; OSTRAT, 2016; JIA *et al.*, 2019).

As principais estratégias de síntese para obter estruturas hierárquicas estão classificadas em duas categorias (SILVESTRE-ALBERO *et al.*, 2014; ZHANG; OSTRAT, 2016):

- Método *top-down*: A zeólita microporosa é submetida a tratamentos químicos pós-síntese de desaluminação ou dessilicação, geralmente em meio ácido ou básico;
- Método *bottom-up*: permite controlar a porosidade e outras propriedades físico-químicas. Implica na utilização de um *template* (direcionador de estrutura) durante a síntese hidrotérmica da zeólita. De acordo com a flexibilidade do *template*, essa substância pode ser dividida em dois modelos, o *hard-template* e o *soft-template*. O primeiro é um modelo sólido, que cria espaços confinados em torno dos quais a zeólita se cristaliza, são exemplos, nanotubos e fibras de carbono, polímeros e sílica. Já o segundo é um modelo flexível e interage com a zeólita por meio de ligações covalentes, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou forças eletrostáticas, formando mesoporos inter cristalinos e

intracristalinos. A estrutura de poros é gerada após a remoção do *template* ao final da síntese, geralmente por calcinação ou lixiviação.

Em geral, a formação de mesoporos em zeólitas visa à redução das limitações de transporte de massa, e a facilitação da adsorção / dessorção de moléculas volumosas e sua reação sobre os sítios ativos localizados na superfície interna dos mesoporos ou na entrada dos poros localizados no interior do cristal (OPANASENKO, 2018).

A zeólita ZSM-5 com estrutura hierárquica é sintetizada principalmente pelos métodos hidrotérmico e pós-síntese. No método de pós-síntese, os mesoporos são criados pela de lixiviação de espécies de silício ou alumínio em presença de álcali ou ácido em alta temperatura (YU *et al.*, 2016). O processo de remoção de silício da estrutura das zeólitas é chamado de dessilicação, em que há ocorrência de hidrólise seletiva das ligações Si-O-Si por de tratamento alcalino.

2.4.4 Tratamento pós-síntese para geração de mesoporosidade

A dessilicação é utilizada para aplicar mudanças químicas nos cristais das zeólitas e formar mesoporos sem alterar a microporosidade e as propriedades ácidas (SUÁREZ *et al.*, 2019). O mecanismo de formação dos mesoporos é baseado na hidrólise das ligações Si – O – Si e Si – O – Al em meio alcalino. Os ânions hidróxido (OH⁻) atacam os grupos silanóis e o ânion silicato é estabilizado pelo cátion alcalino a quem está ligado, deixando assim, um vazio na estrutura (SVELLE *et al.*, 2011). Na Figura 8 é ilustrado o processo de dessilicação da estrutura da zeólita ZSM-5.

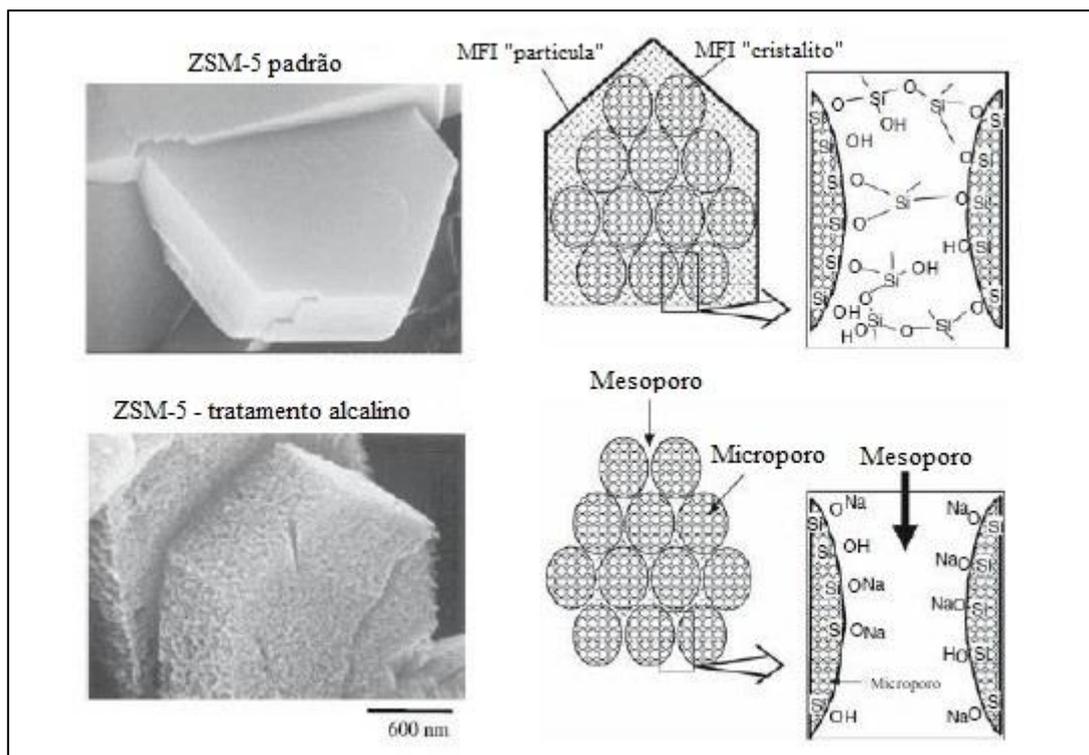


Figura 8 - Processo de dessilicação da zeólita ZSM-5 para geração de mesoporos

Fonte: Adaptado de WRIGHT; LOZINSKA (2011)

Em meio alcalino, os sítios de Al, que são menos reativos, estruturam a zeólita, enquanto os átomos de Si são dissolvidos, formando assim uma estrutura mesoporosa. Yoo *et al.* (2012) relataram que o procedimento mais comum para o processo de dessilicação é o tratamento com 0,2 mol/L NaOH por 30 min a 65°C, que pode ser aplicado em diversos tipos de zeólitas, por exemplo, MFI, BEA, FER e MOR. A dessilicação pode ser realizada alterando a razão Si / Al das zeólitas, a temperatura de reação, o tempo de retenção e a concentração da base.

A relação Si / Al influencia a topologia, a morfologia e as propriedades ácidas das zeólitas. No processo de cristalização da zeólita, os íons aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4$) condensam com as espécies de silicato. O tamanho do cristal aumentou com a razão Si / Al assim como a forma mudou nanobastões agregados para um hexágono. Além disso, a incorporação gradual de Al em zeólitas do tipo MFI resultou em uma mudança considerável na morfologia do cristal (LI *et al.*, 2019).

Lago *et al.* (2018) sintetizaram a zeólita H-ZSM-5 que foi modificada por tratamento alcalino. A dessilicação foi realizada utilizando soluções de Na_2CO_3 em diferentes concentrações, seguido por trocas iônicas consecutivas com solução de NH_4NO_3 para recuperar a forma ácida dos materiais. A zeólita ZSM-5 utilizada foi comercial com uma relação nominal Si/Al de 40. Os tratamentos alcalinos foram realizados utilizando soluções aquosas de 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,7 mol/L de Na_2CO_3 , empregando 30 ml de solução por grama de zeólita ZSM-5 calcinada. O aumento da mesoporosidade, também atenua a desativação do catalisador pela formação de coque. As amostras com concentração 0,5 e 0,7 mol/L apresentaram maior área de superfície externa e distribuição do tamanho dos poros estreita.

As zeólitas dessilicadas apresentam melhores propriedade de difusão, forte acidez e estabilidade hidrotérmica como avaliado por Sachse *et al.* (2017), por meio da atividade catalítica da zeólita USY. Os pesquisadores apresentaram um novo modelo de geração de mesoporos utilizando surfatantes. A modelagem para geração de mesoporos utilizando surfactante é uma técnica útil e versátil para incorporação de mesoporosidade em zeólitas microporosas. Tem o objetivo de permitir o processamento de moléculas volumosas e melhorar a difusão para dentro e fora dos sítios ativos, aumentando assim a atividade catalítica evitando reações indesejáveis (PRASOMSRI *et al.*, 2015), enquanto mantém as principais propriedades da zeólita, como cristalinidade, acidez e estabilidade hidrotérmica.

O mecanismo para o rearranjo do cristal da zeólita utiliza surfactantes catiônicos (como brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto (CTAC)) em soluções básicas diluídas (como NaOH, NH_3OH , Na_2CO_3 ou hidróxido de tetrapropilamônio). As ligações Si-O-Si, tornam-se espécies de Si-O⁻ com carga negativa, produzidas por clivagem pela base e pelo surfactante carregados positivamente. A difusão dos surfactantes é conduzida pelas interações eletrostáticas entre as espécies citadas e o próprio surfactante carregado positivamente. A formação dos mesoporos é então ordenada em torno das micelas, que é impulsionada pela interação eletrostática e pelo efeito hidrofóbico. O *template* é removido por calcinação ou extração para liberar os poros da mesoporosidade introduzida (PRASOMSRI *et al.*, 2015).

O diâmetro dos mesoporos são direcionados pelos tamanhos das cadeias dos surfactantes usados, e têm distribuições de tamanho de poro muito estreitas em comparação com as obtidas em um processo de dessilicação convencional (SACHSE *et al.*, 2017). As vantagens da modelagem por surfactante é preservar amplamente suas propriedades-chave, como forte acidez, cristalinidade e estabilidade hidrotérmica. A mesoporosidade intracristalina produzida por este método gera, o que pode ser chamada, zeólitas hierárquicas.

Segundo Prasomsri *et al.* (2015) e Peng *et al.* (2016), o tratamento pós-síntese de zeólitas na presença de surfactantes em pH básico possui dois diferentes tipos de estratégias, a modelagem surfactante e a dissolução-remontagem, o que diferencia os dois métodos é evitar (primeiro caso) ou permitir (segundo caso) a dissolução parcial da zeólita antes da adição do surfactante.

O tratamento de "etapa única" (*surfactant-templating*), produz mesoporos intracristalinos conectados a microporos. A utilização de surfactantes catiônicos em condições básicas moderadas, permite o rearranjo estrutural necessário para a formação da mesoporosidade sem dessilicação severa. A razão Si/Al das zeólitas tratadas permanece inalterada e o rendimento de recuperação do produto próximo a 100%, sugerindo que nenhuma dessilicação significativa ocorreu durante o processo de síntese quando a solução básica diluída foi utilizada.

Tratamento em "duas etapas" (*dissolution-reassembly*), também chamada de recristalização zeolítica, envolve: (1) dissolução parcial ou total de zeólitas em solução básica, seguido por (2) tratamento hidrotérmico na presença do surfactante catiônico, como mostra a Figura 9. Na primeira etapa são gerados mesoporos pelo processo de dessilicação e ao mesmo tempo dissolução parcial dos cristais. Após a adição dos surfactantes na segunda etapa, as espécies de zeólita dissolvidas da dissolução na primeira etapa são reprecipitadas em torno da superfície da micela para formar a segunda fase de sílica mesoporosa e, eventualmente, depositadas de volta na superfície externa dos cristais de zeólita.

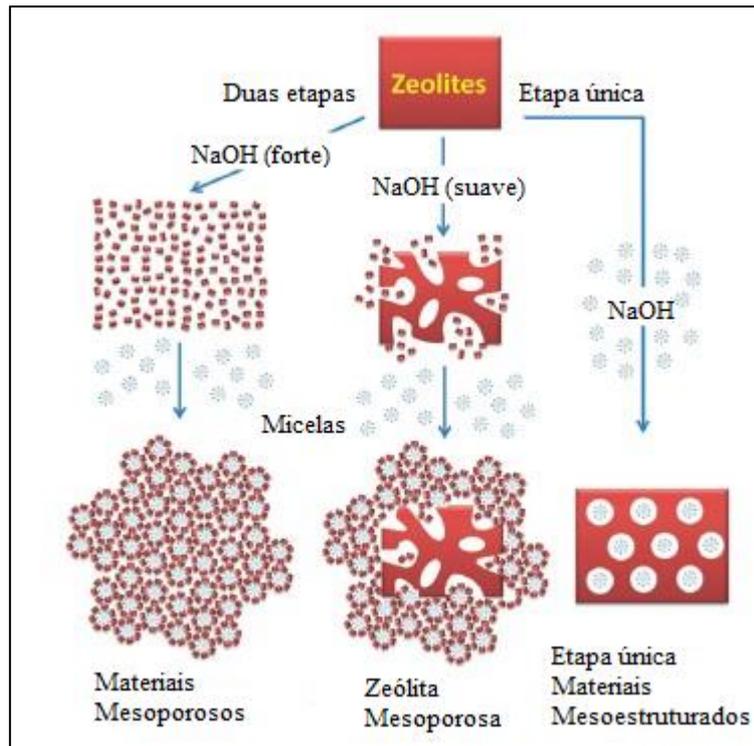


Figura 9 - Etapas da formação de mesoporos utilizando surfactante

Fonte: Adaptado de PRASOMSRI *et al.* (2015)

Schmidt *et al.* (2013) utilizaram o método *top-down* para tratamento da zeólita ZSM-5 em meio alcalino na presença de surfactantes de alquilamônio de cadeia longa, o brometo o cetiltrimetilamônio (CTAB), o desenvolvimento da mesoporosidade e a preservação paralela da microporosidade foram garantidos. Os materiais obtidos apresentaram alta área específica externa de até 536 m²/g e distribuições estreitas de tamanho de poro, na faixa de 3-10 nm. A estrutura zeolítica e a morfologia dos materiais tratados não foram destruídas no processo de dessilicação,

Liu *et al.* (2016) sintetizaram zeólitas ZSM-11 com tratamento alcalino de dessilicação utilizando uma mistura de NaOH e CTAB. As propriedades físico-químicas mostraram que as zeólitas tinham maior razão Si/Al, mesoporosidade uniforme e microporosidade bem protegida em comparação com as zeólitas puras tratadas apenas com NaOH.

Segundo Possato *et al.* (2017), o método de dessilicação pode apresentar uma desvantagem durante o processo de tratamento da zeólita. Os átomos de sílcio são

removidos da estrutura, assim como os átomos de alumínio; os primeiros encontram-se na fase líquida alcalina, já os segundos podem formar espécies oligoméricas insolúveis que podem precipitar na superfície do material como átomos de alumínio extra-rede (ALER). Esse processo de aluminação da superfície externa dos cristais pode obstruir os mesoporos criados e mudar a natureza dos sítios ácidos, que pode mudar de Brønsted para sítios ácidos de Lewis. O alumínio extra-rede pode ser removido da estrutura por de lixiviação ácida.

2.4.5 Influência da zeólita ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol

Na produção de acroleína são investigados os desempenhos de catalisadores do tipo zeólita ZSM-5 para a desidratação do glicerol. Trabalhos recentes com diferentes métodos têm apresentado resultados promissores e alguns deles serão abordados a seguir.

Zou, Ren e Ye (2016) realizaram a desidratação do glicerol para acroleína catalisada pela zeólita ZSM-5 em meio de dióxido de carbono supercrítico. O objetivo dos pesquisadores foi analisar a vida útil do catalisador nesta reação, visto que sua rápida desativação continua sendo um grande problema técnico para a produção comercial de acroleína a partir do glicerol. Para isso, a reação foi conduzida em um reator de leito fixo a uma pressão de 8 MPa e temperatura de 320°C usando a zeólita ZSM-5 comercial em sua forma ácida (HZSM-5). Os experimentos foram conduzidos em longa duração, focando na estabilidade catalítica. A desidratação de glicerol em dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂), incluiu uma execução preliminar (Run-P) de 528 horas, Run-1 de 414 horas, e Run-2 de 506 horas, mostrando boa repetibilidade durante um longo período de tempo em fluxo (TOS). Para comparação adicional, foi conduzida também uma desidratação de glicerol em fase gasosa convencional ao longo de 68 horas sob condições semelhantes, mas com CO₂ atmosférico como meio de reação em vez de SC-CO₂. Para os três experimentos em condições supercríticas a conversão do glicerol variou entre 78,7 % e 82,6 % e rendimento a acroleína de 39,2 % a 47,4%, visto que para o método convencional, a conversão do glicerol foi de 67,9% e rendimento a acroleína de 30,6 %. O sistema de reação SC-CO₂ mostrou uma grande estabilidade do catalisador e além disso, as emissões de dióxido de carbono são reduzidas à medida que o período de

operação permite uma necessidade menos frequente de queima de coque e fornece uma alternativa para o CO₂, especialmente quando o processo pode reutilizar CO₂ produzido pelas usinas, levando a uma diminuição indireta nas emissões.

Zhang *et al.* (2018) pesquisaram uma forma de aumentar o rendimento de acroleína e a capacidade de resistência ao coque na reação de desidratação do glicerol à acroleína por meio da síntese de fosfato metálico suportado no catalisador HZSM-5. Os catalisadores foram preparados e caracterizados por técnicas de XRD, SEM, EDS, BET, NH₃-TPD, CO₂-TPD e Py-IR. A zeólita HZSM-5 comercial foi utilizada com suporte. A amostra padrão sofreu apenas um tratamento alcalino com NaOH, já as amostras para fins de comparação foram preparadas com diferentes hidrofosfatos de metais de transição (Sn, Cr, Mn, Mo). Essas espécies de fosfato metálico foram incorporadas na estrutura porosa da zeólita HZSM-5, para influenciar as propriedades físico-químicas superficiais e texturais. A quantidade de acidez forte foi melhorada pela adição de diferentes hidrofosfatos de metais e os catalisadores apresentaram alta atividade catalítica. O catalisador Sn1/4H₂PO₄/HZSM-5 exibiu bom desempenho na atividade catalítica e capacidade de resistência ao coque, o que resultou em um alto rendimento em acroleína de 83% inicialmente e rendimento em acroleína de 68% após 30h. Dessa forma, concentração total de ácido, especialmente a acidez forte, foi melhorada pela introdução de espécies de hidrofosfato de metal.

A zeólita H-ZSM-5 modificada por tratamento alcalino foi estudada por Lago *et al.* (2018) para a desidratação do glicerol em acroleína em fase gasosa. As modificações foram feitas utilizando soluções de Na₂CO₃ em diferentes concentrações, seguido por trocas iônicas consecutivas com solução de NH₄NO₃ para recuperar a forma ácida dos materiais. Este tipo de tratamento tem vantagens, como alta seletividade para remover silício em vez de alumínio, aumento do rendimento provocados pelos incrementos na mesoporosidade e área externa, além de mudanças na natureza e acessibilidade aos sítios ativos ácidos. A zeólita ZSM-5 utilizada foi comercial com uma relação nominal Si/Al de 40. Os tratamentos alcalinos foram realizados utilizando soluções aquosas de 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,7 mol/L de Na₂CO₃, empregando 30 mL de solução por grama de zeólita ZSM-5 calcinada. Os catalisadores foram caracterizados por isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio, difração de raios X (DRX), espectroscopia de emissão indutiva

de plasma atômico acoplado (ICP-OES), fluorescência de raios X por dispersão de energia (XRF), microscopia eletrônica de varredura (SEM), ressonância magnética nuclear (RMN), dessorção de piridina a temperatura programada (TPD), adsorção de piridina seguida de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e oxidação à temperatura programada (TPO). A desidratação do glicerol foi realizada na pressão atmosférica em um reator contínuo de aço inoxidável de leito fixo. Após 7 horas, a conversão obtida com a zeólita HZSM-5 foi abaixo de 50 %. A estabilidade das amostras com tratamento alcalino foi muito melhor, sendo a conversão perto para 70 %. A maior conversão alcançada está associada à maior acessibilidade aos sítios ácidos obtidos nestes sólidos. A disponibilidade de mais sítios ativos permite conversões de praticamente 100% até TOS de 3h, enquanto, ao mesmo tempo, a conversão para a zeólita não tratada estava abaixo de 80%. O aumento da mesoporosidade também atenua a desativação do catalisador pela formação de coque. As amostras H-AT (0,5) e H-AT (0,7) apresentaram maior área de específica externa e distribuição do tamanho dos poros estreita, mostrando a melhor estabilidade na reação (70 % de conversão a TOS = 7 h). As menores desativações relativas também foram para H-AT (0,5) e H-AT (0,7), 30,2 % e 31,1 % respectivamente. Seletividades iniciais (TOS = 1h) cerca de 75 % foram obtidos, bem acima dos 50% alcançados para o material não tratado.

Ren *et al.* (2018) avaliaram a desidratação em fase gasosa do glicerol para acroleína catalisada por sítios ácidos híbridos derivados de hidrogenofosfatos de metal de transição e meso-HZSM-5. Para isso, foram testados diferentes catalisadores: HZSM-5 comercial; HZSM-5 comercial com tratamento alcalino (NaOH), para a introdução de mesoporosidade; catalisadores preparados com mono-hidrogênio fosfatos (CuHPO₄, Mo_{1/3}HPO₄, ZnHPO₄, NiHPO₄, MnHPO₄) suportados em meso - HZSM-5. Os catalisadores ácidos sólidos híbridos são compostos por duas fontes de sítios ácidos: de Brønsted / Lewis: os hidrogenofosfatos de metal de transição; e os meso - HZSM-5. A introdução de outro componente ácido possui duas vantagens: melhorar a acidez de Brønsted; e o fornecer mais sítios ácidos disponíveis. Deste modo, o rendimento em acroleína e do tempo de vida do catalisador pode ser melhorado controlando as vias reacionais e reduzindo a formação de coque. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção-dessorção de N₂, difração de raios X (XRD), dessorção a temperatura

programada de amônia (NH₃ - TPD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e FTIR da adsorção de piridina. A desidratação em fase gasosa do glicerol foi realizada num reator de leito fixo vertical e a conversão de glicerol é 100 % para todas as reações. A zeólita HZSM-5 comercial exibiu a menor atividade catalítica entre todos os catalisadores com 53,2 % de rendimento em acroleína. A meso-HZSM-5 apresenta maior rendimento em acroleína de 57,9 % do que o comercial HZSM-5, indicando que o tratamento com álcali é uma maneira efetiva de promover a atividade. Com a introdução de hidrogenofosfatos de metal, o rendimento aumenta continuamente de 69,6 % para 84,7 %. O efeito catalítico de MnHPO₄ suportado em meso-HZSM-5 dá o maior rendimento de acroleína (84,7 %) e os outros catalisadores com metais diferentes são da ordem de MnHPO₄ > NiHPO₄ > ZnHPO₄ > / 3HPO₄ > CuHPO₄, com relação ao rendimento em acroleína. A deposição de carbono variou nos diferentes catalisadores e a quantidade de coque de MnHPO₄ / meso-HZSM-5 foi a menor (1,4 %).

Neves *et al.* (2019) sintetizaram zeólitas ZSM-5 micro e mesoporosas com diferentes relações Si/Al utilizando um método de uma única etapa para a desidratação de glicerol a acroleína. Os pesquisadores avaliaram o efeito de diferentes relações Si/Al nas propriedades texturais, na acidez dos catalisadores e na conversão de glicerol para produtos de alto valor agregado. Dessa forma, foram sintetizados as zeólitas ZSM-5 na forma alcalina com proporções de Si/Al de 25, 50 e 75. Essas amostras foram denominadas YZ25, YZ50 e YZ75, respectivamente, em que o Y representa a zeólita na forma sódica (Y = Na) ou ácida (Y = H). Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), adsorção-dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétricas (TGA) e dessorção de amônia a temperatura programada (NH₃-TPD). A desidratação do glicerol em fase gasosa foi realizada a 573 K sob pressão atmosférica e o desempenho catalítico das zeólitas foi avaliado durante 4 h. A temperatura de 573 K foi escolhida, pois a reação de desidratação do glicerol para produzir acroleína é favorecida em torno desse valor, um aumento na temperatura favorece a produção de produtos gasosos, como CO e CO₂, enquanto uma diminuição na temperatura resulta na produção de oligômeros de glicerol. As zeólitas HZ25, HZ50 e HZ75 apresentaram valores de formação de coque de 6,3; 6,10

e 9,8 %, respectivamente. A menor perda de massa para HZ25 e HZ50 pode estar relacionada ao maior volume de mesoporos para estas zeólitas. Um maior volume de mesoporos favorece uma transferência de massa mais rápida nesses catalisadores e uma diminuição da deposição de coque no material. A amostra HZ25 apresentou a maior quantidade de sítios ácidos e sob um valor de WHSV de $38,47 \text{ h}^{-1}$, alcançou 99 % de conversão de glicerol e cerca de 80% de seletividade de acroleína.

2.5 SBA-15

A peneira molecular SBA-15 é um material mesoporoso com poros uniformes e ordenados hexagonalmente 2D (p6 nm - 4-14 nm). A parede microporosa deste material (3-6 nm) é responsável pela estabilidade hidrotérmica quando comparado a outros materiais mesoporosos como MCM-41 e MCM-48 (ZONES; YUEN, 2016). Com área específica que varia entre $690 - 1040 \text{ m}^2$, tamanho de poros entre 4,6 nm - 30,0 nm e grande volume de poros de até $2,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, esse material facilita a adsorção e conversão catalítica de moléculas volumosas. De forma geral, essa sílica mesoporosa é sintetizada em meio ácido com uso de copolímeros em bloco e uma fonte de sílica.

2.5.1 Mecanismo de formação

A primeira etapa para a síntese de uma sílica mesoporosa consiste na formação de um composto híbrido, em que as micelas do surfactante são estruturadas por uma fonte de sílica policondensada. Os surfactantes podem ser aniônicos, catiônicos ou neutros. A SBA-15 é preparada com um surfactante não-iônico (copolímero em bloco) $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$ (Pluronic P123) de baixo custo, biodegradável e não tóxico e por organosilicatos (MESA; SIERRA; GUTH, 2008).

Os surfactantes não iônicos são bons agentes direcionadores de estrutura que formam a SBA-15 por meio de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Oferecem importantes vantagens comerciais em comparação aos surfactantes iônicos. Estes são facilmente removíveis, não tóxicos, biodegradáveis e relativamente baratos (SINGH et al., 2018).

Utilizando as técnicas de Espalhamento de Luz Dinâmica (*Dynamic Light Scattering*, DLS), Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Mesa; Sierra; Guth (2008) observaram três etapas envolvidas no mecanismo de formação de partículas do tipo SBA-16 e SBA-15 em meio aquoso:

- Primeira etapa: Consiste no recobrimento de sílica na superfície das micelas do surfactante. A fonte de sílica monomérica (comumente Ortosilicato de Tetraetila, TEOS) adsorvida nas micelas do surfactante, sofre hidrólise. A natureza hidrofílica das espécies siliciosas resultantes favorece sua migração na superfície das micelas, onde começam a policondensar. Existem, dessa forma, dois processos resultantes: o aumento no tamanho das micelas; e uma mudança na forma passando de esférica para cilíndricas, principalmente abaixo de 70°C;
- Segunda etapa: ocorre a formação de micro “partículas líquidas” por agregação e fusão dos coloides compostos (micelas revestidas com sílica). A uma determinada temperatura, os coloides compostos se agregam e se fundem;
- Terceira etapa: consiste na solidificação das “partículas líquidas” e transformação da estrutura da sílica mesoporosa. O número de ligações entre siloxano (Si-O-Si) e compostos coloidais agregados aumenta (taxa de policondensação aumenta com a temperatura e acidez) e transforma as “partículas líquidas” em partículas sólidas. As características estruturais e morfológicas finais do sólido são fortemente dependentes dos parâmetros que definem a mistura de reação durante aquele período e de sua duração.

Na Figura 10 é apresentado o mecanismo de formação da SBA-15, em que é mostrado uma última etapa para a formação da sílica mesoporosa. A quarta etapa inclui a remoção do surfactante para liberação da estrutura porosa. A remoção pode ser feita por extração com um solvente a alta temperatura, técnicas de microondas e, o mais comum para o copolímero em bloco P123, por calcinação ($T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) com um tempo pré-definido ($t > 4\text{ h}$) (SINGH *et al.*, 2018).

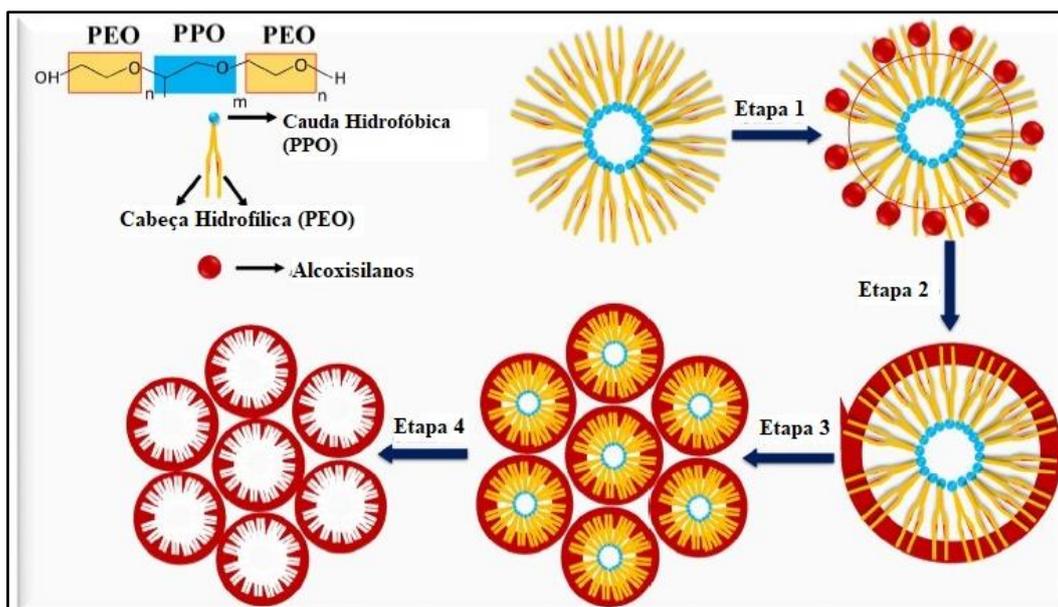


Figura 10 - Mecanismo de formação da sílica mesoporosa

Fonte: Adaptado de Singh *et al.* (2018)

2.5.2 Incorporação de sítios ácidos

Ao contrário das zeólitas que são cristalinas, a parede dos materiais mesoporos é amorfa. Sendo assim, a acidez desses materiais é mais fraca do que a das zeólitas ácidas. Para ajustar e melhorar as propriedades físico-químicas da SBA-15, uma alternativa é a dopagem com heteroátomos para alterar as propriedades ácido-base e redox. A incorporação de íons metálicos como Al, Fe, Ti, Ga e Zr na estrutura da SBA-15 foi considerada eficaz para a criação de sítios ácidos preservando a área específica e volume de poros da estrutura. A estrutura formada em torno das micelas pode se alterar devido aos tamanhos das unidades tetraédricas (MeO_4), o comprimento médio da ligação Me-O em tetraedros diminui na ordem $\text{Zr} > \text{Ti} > \text{Al} > \text{Si}$ (SZCZODROWSKI *et al.*, 2009; CECILIA *et al.*, 2017; SOCCI *et al.*, 2019).

Existem duas formas de inserir heteroátomos na estrutura da sílica mesoporosa, por síntese direta ou síntese indireta (LIN *et al.*, 2011). Na síntese direta, a adição de alumínio é feita durante a síntese da SBA-15. Esse procedimento é considerado vantajoso em relação aos métodos de funcionalização pós-síntese, pois há uma maior dispersão dos sítios ativos e evita formação de espécies extra-rede (SZCZODROWSKI *et al.*, 2009). Na

síntese indireta ou pós-síntese o alumínio é adicionado à estrutura já previamente preparada.

Cecilia *et al.* (2017) sintetizaram SBA-15 incorporando Al na estrutura com diferentes razões molares Si/Al para ajustar acidez, estrutura e textura que foram testados como catalisadores na reação de desidratação em fase gasosa do glicerol em acroleína. A amostra com maior teor Al (Si/Al = 2,5) apresentou maior rendimento a acroleína. Foi observado que uma grande quantidade de alumínio provoca o aumento de alumínio octaédrico (extra-rede), o que modifica as propriedades ácidas dos catalisadores.

Gómez-Cazalilla *et al.* (2007) também sintetizaram SBA-15 incorporando diferentes quantidades de Al à estrutura por modificação pós-síntese. As amostras apresentaram razão Si/Al de até 5,5 sem perdas significativas em suas propriedades texturais. Foi observado que as amostras de Al-SBA-15 sintetizadas contêm sítios ácidos de Brønsted e Lewis com acidez média, o que as torna apropriadas para serem usadas como catalisadores ácidos, suportes catalíticos e adsorventes.

A relação entre a concentração de sítios ácidos e a quantidade de alumínio incorporado na estrutura dos materiais mesoporosos foi analisada por Singh *et al.* (2018). Os pesquisadores sintetizaram Al-SBA-15 utilizando silicato de sódio e um copolímero tribloco (Pluronic P123) como agente direcionador de estrutura não iônico. Com razão Si/Al até 5,5 as amostras obtiveram boa integridade estrutural. A utilização do gel síntese altamente ácido para a formação da SBA-15 limita a incorporação direta de uma maior quantidade de íons metálicos trivalentes na estrutura da sílica neutra, sendo necessário um tratamento pós-síntese para a remoção do alumínio octaédrico (BHANGE *et al.*, 2011). Dessa forma, alguns trabalhos relataram a síntese da SBA-15 sem utilização de um meio ácido.

Lin *et al.* (2011) sintetizaram a peneira molecular SBA-15 mesoporosa com a incorporação de alumínio por síntese direta sem adição de ácido. Os resultados mostraram que o alumínio auxiliou na formação das mesoestruturas, podendo ser introduzido em locais tetraedricamente coordenados permitindo a obtenção de materiais com alto ordenamento estrutural e estabilidade hidrotérmica. Os pesquisadores afirmam que os silicatos ricos em alumínio na superfície externa das micelas funcionam como uma

camada protetora para a formação de mesoestruturas até altas temperaturas de envelhecimento.

Amostras de Al-SBA-15 com alto ordenamento estrutural e estabilidade hidrotérmica foram também preparadas por síntese direta e sem adição de ácido por *Shi et al.* (2013). A obtenção desses materiais foi feita por síntese direta e sem adição de ácido. A razão molar P123/Si causa influência nas propriedades estruturais e na morfologia dos materiais resultantes.

Durante o processo de desenvolvimento deste trabalho foram encontradas lacunas em relação a diferença dos catalisadores mesoporosos e aqueles com mesoposidade induzida na reação de desidratação do glicerol. Esse processo de pesquisa visa, dessa forma, indicar a partir das análises de caracterização, qual tipo de catalisador, será o ideal para a reação de desidratação do glicerol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve todos os procedimentos e metodologias experimentais utilizados na execução deste trabalho, que pode ser dividido em duas etapas: Síntese das amostras, SBA-15 e ZSM-5, cujo objetivo é comparar o comportamento dos dois tipos de materiais na reação de desidratação do glicerol e caracterização, por meio de técnicas como difração de raios X, adsorção de N₂, Espectroscopia de absorção no infra-vermelho (FTIR), Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5

No preparo das amostras de ZSM-5 utilizaram-se os reagentes cujas informações encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese da ZSM-5.

Nome	Massa Molar (g/gmol)	Fabricante
Ácido Silícico	60,08	Merk
Aluminato de Sódio	81,97	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	40,00	Vetec
Hidróxido de Tetrapropilamônio 20%	203,36	Sigma-Aldrich
Sílica Amorfa Pirolisada (Aerosil 200)	60,00	Degussa

A síntese da zeólita ZSM-5 foi adaptada e baseada no procedimento proposto por Kleinwort *et al.* (2019), apresentando composição molar de 3,25 Na₂O : Al₂O₃ : 30 SiO₂ : 958 H₂O.

Inicialmente foi preparado um gel semente adicionando 13,80g de NaOH em 710,3g de água deionizada, e a solução foi agitada até total dissolução, e em seguida foram adicionados 117,0g de TPA-OH (20%). Essa mistura foi levada a agitação mecânica por 10 minutos. Após essa etapa foram adicionados, aos poucos, 158,9g de SiO₂:0,5 H₂O. Após 1 hora de agitação em temperatura ambiente, o gel semente foi

colocado em recipientes de Teflon[®] que foram inseridos em autoclaves de aço inox. O conjunto foi levado a estufa a 100°C por 16 horas. Ao final, o gel foi retirado dos recipientes e reservado. A síntese está esquematizada na Figura 11.

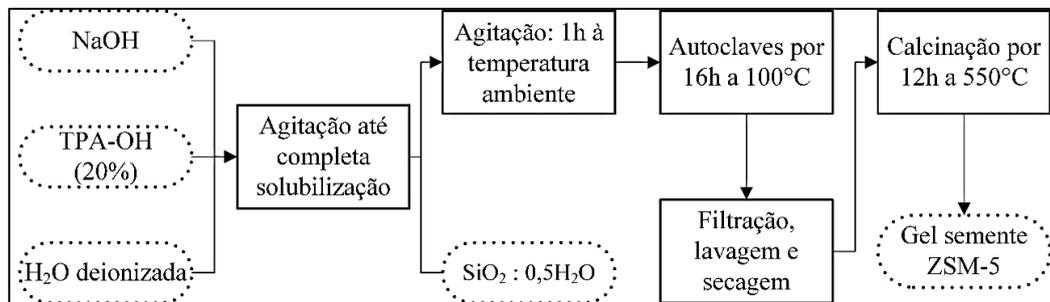


Figura 11 - Esquema da Síntese do gel semente da ZSM-5.

Para preparar o gel de síntese, foram adicionados 8,8g de NaOH e 10,3g de NaAlO₂ em 884,77g de água deionizada, essa solução foi agitada até completa dissolução. Em seguida, foi adicionado, aos poucos, 96,14g de SiO₂ e essa mistura foi levada a agitação mecânica por 1 hora a temperatura ambiente. Por fim, 50g do gel semente preparado anteriormente, foi adicionado a mistura que ficou em agitação por 1 hora em temperatura ambiente. Após esse tempo, o gel foi colocado em recipientes de Teflon[®] que foram inseridos em autoclaves de aço inox para nucleação e crescimento dos cristais. O conjunto foi levado à estufa a 180°C por 72 horas. Os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo e colocados em estufa a 100°C por 24 horas para secagem. Após esse procedimento, as amostras foram calcinadas de forma a liberar os poros. Na Figura 12 é mostrado o esquema de síntese.

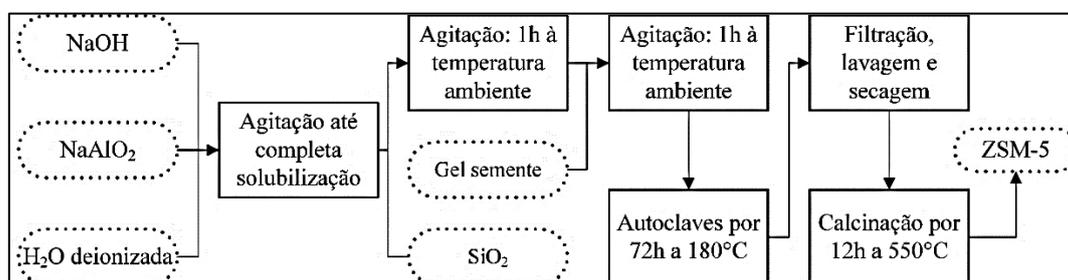


Figura 12 - Fluxograma de preparação do gel de síntese da ZSM-5

3.1.1 Tratamento Pós-Síntese de Dessilicação

O tratamento pós-síntese de dessilicação foi realizado utilizando dois tipos soluções alcalinas, NaOH e Na₂CO₃. Algumas amostras receberam adição do surfactante catiônico CTABr, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Nomenclatura das amostras e suas respectivas concentrações de soluções alcalinas e o surfactante.

Amostra	Concentração da solução alcalina (mol/L)	CTABr (g)
ZSM-5	-	-
Z1-0,5	NaCO ₃	-
ZC1-0,5		0,5
Z1-0,7	NaCO ₃	-
ZC1-0,7		0,7
Z2-0,5	NaOH	-
ZC2-0,5		0,5
Z2-0,7		-
ZC2-0,7		0,7

3.2 SÍNTESE DA SBA-15

Para o preparo das amostras de SBA-15 utilizaram-se os reagentes cujas informações encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes utilizados na Síntese da SBA-15.

Nome	Massa Molar (g/gmol)	Fabricante
Ortosilicato de Tetraetila - TEOS	208,33	Sigma-Aldrich
Pluronic® P-123	5800	Sigma-Aldrich
Sulfato de Alumínio Hidratado	630,31	Vetec

A síntese da sílica mesoporosa Al-SBA-15 foi baseada no procedimento de Lin et al. (2011), apresentando composição molar igual a 1 TEOS : 0,02 – 0,1 Al₂O₃ : 0,016 P₁₂₃ : 127 H₂O. A quantidade de alumínio adicionada foi de 0,02, 0,05 e 0,10 mol resultando em razão sílcio/ alumínio de 10, 20 e 50, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Composição molar do gel de síntese das amostras de SBA-15.

Nome da amostra	Composição molar do gel
AlSBA15-10	1 TEOS : 0,10 Al ₂ O ₃ : 0,016 P-123 : 127 H ₂ O
AlSBA15-20	1 TEOS : 0,05 Al ₂ O ₃ : 0,016 P-123 : 127 H ₂ O
AlSBA15-50	1 TEOS : 0,02 Al ₂ O ₃ : 0,016 P-123 : 127 H ₂ O

Para preparar 600g de gel de síntese com razão SiO₂ / Al₂O₃ igual a 10 foram dissolvidos 21g de Pluronic P-123 em 523,82g de água deionizada, e a mistura foi agitada por cerca de 30 minutos até a completa dissolução. A esta solução foram adicionados 14,26g de Al₂(SO₄)₃.16H₂O e levada a agitação mecânica por 1 hora. Após esse tempo, foram adicionados 47,14g de TEOS e a solução foi levada novamente a agitação mecânica por 15 horas a temperatura ambiente. Para as demais amostras com razões SiO₂ / Al₂O₃ igual a 20 e 50 foram utilizadas as massas que se encontram no Anexo 1.

Finalizada a agitação, o gel de síntese foi transferido para tubos de Teflon[®] e estes inseridos em autoclaves de aço inox. Esse conjunto foi colocado em estufa para a síntese hidrotérmica por 24 horas a 40 °C e logo após a temperatura foi elevada para 100 °C, permanecendo em estufa por mais 48 horas.

Após esse período de cristalização, as amostras foram retiradas do conjunto de autoclaves e os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo e colocados em estufa a 100 °C por 24 horas para secagem. Após esse procedimento, as amostras foram calcinadas para dessa forma liberar os poros. A Figura 13 é mostrado o esquema de síntese.

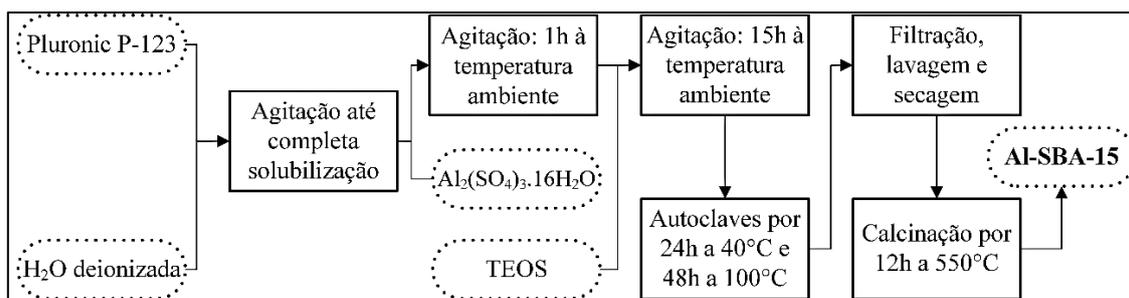


Figura 13 - Esquema da Síntese da SBA-15

3.2.1 Troca Iônica

Todas as amostras que sofreram um tratamento alcalino foram submetidas a troca iônica para substituir os cátions Na^+ pelo amônio (NH_4^+). Para isso, 5% de sólidos foram colocados em contato com uma solução aquosa de acetato de amônio com uma razão molar $\text{NH}_4^+ / \text{Al}$ igual a 10. Essa suspensão foi agitada por 2,5 horas a 100°C sob refluxo. Em seguida os sólidos foram recuperados por filtração a vácuo, seguidas de uma lavagem com a mesma solução (2ª troca iônica) e, em seguida, foram lavadas com água deionizada até pH neutro e secas a 100°C por 24 horas. Por fim, as amostras foram calcinadas.

3.3 CALCINAÇÃO

Todas as amostras foram submetidas à calcinação para a remoção do surfactante e assim ocorrer a liberação dos poros. A calcinação foi realizada em três diferentes temperaturas, sendo 150°C por 1 (uma) hora, 350°C por 1 (uma) hora e a 550°C por 12 horas a uma taxa de aquecimento de $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$, conforme Figura 14. O equipamento utilizado é uma mufla microprocessada Quimis – Q318M.

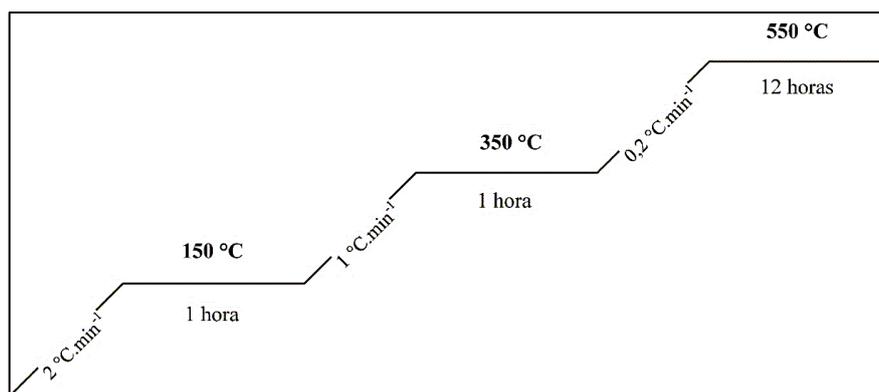


Figura 14 - Rampa de aquecimento aplicada a calcinação de todas as amostras.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização físico-química dos catalisadores permite elucidar a importante relação entre estrutura, propriedade e desempenho. Os resultados das técnicas utilizadas neste trabalho, incluindo difratometria de raios X (DRX), Adsorção / Dessorção de nitrogênio, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de raios-X (FRX), são determinantes para a avaliação de catalisadores.

3.4.1 Difração de raios X

A difratometria de raios X permite a determinação de parâmetros cristalográficos, como dimensões unitárias das células e simetria da rede, coordenadas atômicas e parâmetros térmicos. Fornece também dados quantitativos que pode determinar características físicas e morfológicas de sólidos, como tamanho de cristalito, cristalinidade e identificação e quantificação de fases cristalinas (PEREGO, 1998).

Um das técnicas utilizadas para a análise catalisadores heterogêneos é a difratometria de raios X pelo método do pó. O procedimento é realizado pulverizando e espalhando a amostra em um suporte que é exposta a um feixe de raios-x monocromático (de uma só frequência); os comprimentos de onda dos raios X são relacionados com as distâncias interplanares e, portanto, os feixes de raios X irão interagir construtivamente ou destrutivamente de acordo com a distância interplanar. A difração é, então, medida

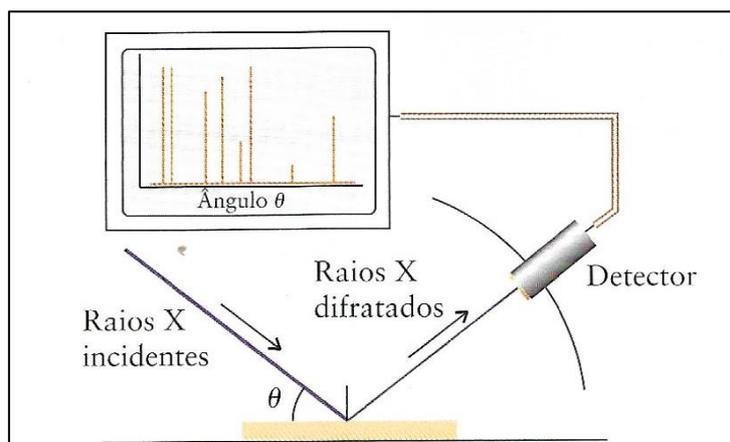
pelo movimento do detector em diferentes ângulos, como mostrado na Figura 15 - Técnica de difração em pó. A amostra, suspensa em uma placa, recebe o feixe de luz monocromático. Na Figura 16 é mostrado um padrão característico do material que pode ser comparado com outros padrões de uma base dados da literatura (ATKINS e JONES, 2006; MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

A equação básica usada na análise dos resultados de um experimento de difração de pó é a *Equação de Bragg*, como mostra a Equação 2:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2)$$

Em que relaciona os ângulos, θ (teta), nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda λ , com o espaçamento, d , das camadas de átomos da amostra.

Figura 15 - Técnica de difração em pó. A amostra, suspensa em uma placa, recebe o feixe de luz monocromático.



Fonte: Adaptado de ATKINS; JONES (2006)

O padrão de difração da zeólita ZSM-5 (TREACY; HIGGINS, 2007), apresenta picos intensos nas posições grau dois teta (2θ) = $8,01^\circ$, $8,80^\circ$, $8,90^\circ$, $23,10^\circ$, $23,98^\circ$, $24,61^\circ$ e $29,93^\circ$, os quais correspondem aos planos $[1\ 0\ 1]$, $[0\ 2\ 0]$, $[2\ 0\ 0]$, $[0\ 5\ 1]$, $[0\ 3\ 3]$, $[3\ 1\ 3]$ e $[0\ 5\ 3]$, respectivamente, como apresentado na Figura 16.

A Cristalinidade Relativa (CR(%)) das amostras foi obtida por meio da Equação 3 (WANG *et al.*, 2017) :

$$CR(\%) = \left(\frac{\sum \text{área}_{amostra}}{\sum \text{área}_{padrão}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Em que:

- $\text{área}_{amostra}$ = Área dos picos de difração da amostra em análise, obtidos pelo somatório das intensidades dos picos dos difratogramas (grau dois teta (2θ) = 8,01°, 8,90°, 23,10°, 23,98°, 24,61°);
- $\text{área}_{padrão}$ = Área dos picos de difração da amostra com maior área.

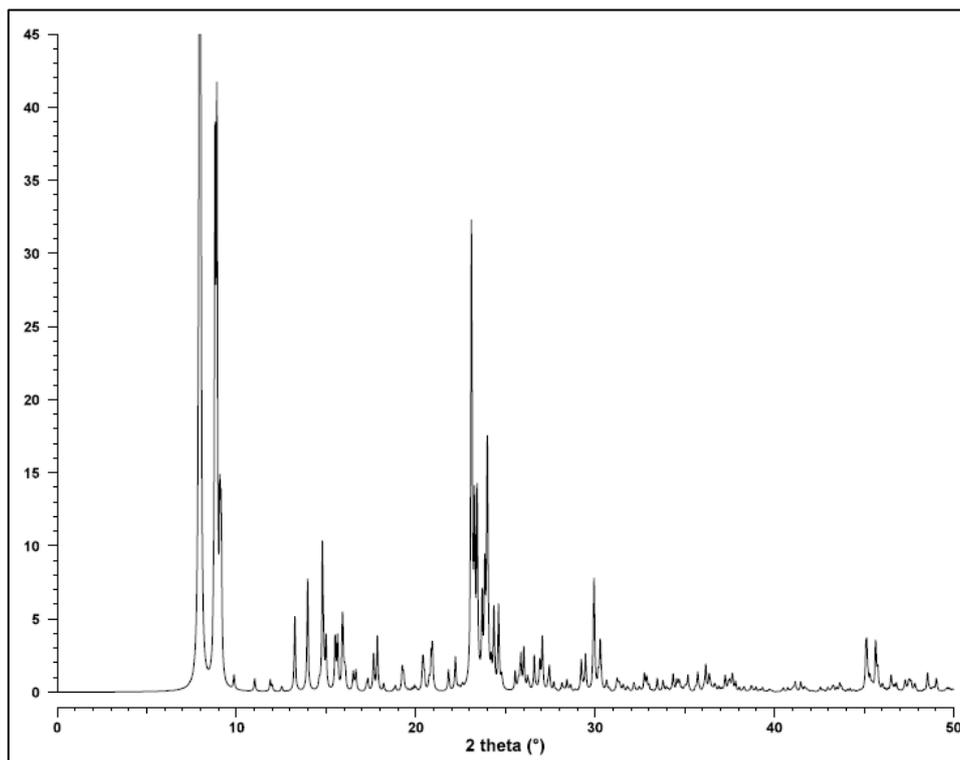


Figura 16 - Difratograma padrão da zeólita ZSM-5.

Fonte: Adaptado de TREACY; HIGGINS, 2007.

O padrão da SBA-15 revela poros 2D estruturados hexagonalmente (grupo espacial de $p6mm$) em ângulos baixos, porém, em ângulos altos nenhum padrão é observado devido a característica amorfa da parede dos poros, conforme mostra a Figura 17

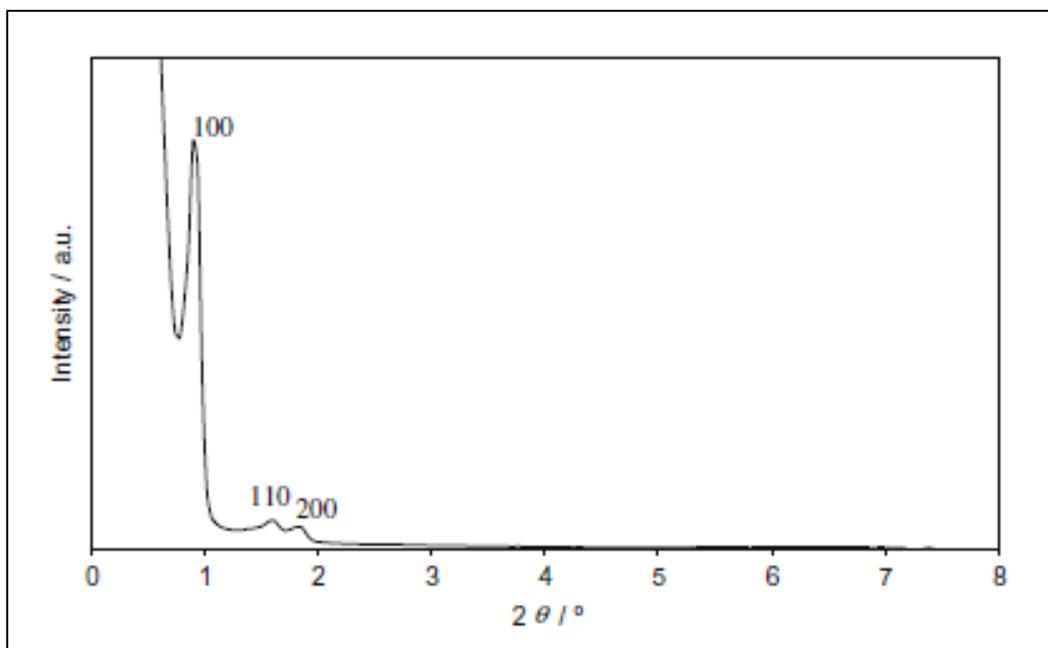


Figura 17 - Padrão DRX típico para materiais SBA-15 com índices dos planos de difração.

Fonte: Adaptado de MEYNEN; COOL; VANSANT (2009)

O difratômetro utilizado para as análises não é capaz de fazer varreduras em ângulos inferiores a 1 grau dois teta (2θ). Assim, o pico principal característico da estrutura hexagonal (grupo espacial de $p6mm$) da SBA-15 referente ao plano (100) foi apresentado de forma parcial juntamente com os planos secundários (100 e 200).

As análises foram obtidas em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex II utilizando a radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) dotado de filtro de Ni, operando a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 1 a 50 graus dois teta (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 segundos para as amostras de zeólita ZSM-5 e para as amostras de SBA-15 a varredura foi realizada de 1 a 10 grau dois teta (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 segundos.

3.4.2 Adsorção / Dessorção de Nitrogênio

A análise das propriedades texturais de sólidos porosos é útil para verificar o sucesso do processo de síntese e identificar a rede porosa, que permite a compreensão do comportamento do material em uma futura aplicação.

Área específica e porosidade são algumas das propriedades mais importantes da catálise heterogênea. A partir dos dados de área específica total é possível determinar a acessibilidade dos sítios ativos, que estão intrinsecamente relacionados a atividade catalítica. Da mesma forma, tamanho de poros, distribuição do tamanho dos poros e volume de poros são fatores que afetam os fenômenos de transporte e controla a seletividade nas reações catalisadas (THOMMES, 2007). Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) os poros são classificados pela largura interna (definido pelo diâmetro em poros cilíndricos e pela distância entre paredes opostas em poros da forma de fenda) (ROUQUEROL, *et al.*, 1994), e podem ser:

- Microporo: poro de largura interna inferior a 2 nm;
- Mesoporo: poro de largura interna entre 2 e 50 nm;
- Macroporo: poro de largura interna superior a 50 nm.

A adsorção física (fisissorção) é um dos métodos disponíveis para a caracterização de materiais porosos. Este fenômeno ocorre quando um gás (adsorbato) entra em contato com a superfície do sólido (adsorvente), o processo é então conduzido por forças de interações parede-fluido e fluido-fluido e a quantidade adsorvida está diretamente relacionada a temperatura, pressão e potencial de interação entre o adsorbato e o adsorvente (LOWELL *et al.*, 2004).

Neste contexto, as isotermas de adsorção sofrem modificações na forma ou no tipo e podem ser classificadas, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (SING, *et al.*, 1985), em seis tipos: I, II, III, IV, V e VI. A IUPAC publicou recentemente recomendações atualizadas sobre a caracterização de adsorção física de materiais, que inclui a classificação de isotermas, como são mostradas na Figura 18. Os materiais microporosos possuem isotermas do Tipo I; adsorventes não porosos ou

macroporosos produzem isotermas do Tipo II; as isotermas do tipo III e do tipo V representam casos em que não há formação de multicamadas, o que significa que há interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas; materiais mesoporosos fornecem isotermas do Tipo IV; e as isotermas do Tipo VI representam a adsorção camada por camada em uma superfície lisa não porosa.

Segundo Meynen; Cool; Vansant, 2009; Sing *et al.*, 1985 e Lowell *et al.*, 2004:

- A isoterma do tipo I é côncava ao eixo P/P_0 com quantidade adsorvida que se aproxima do limite $P/P_0 \sim 1$. Este tipo é obtido em materiais microporosos com superfícies externas pequenas, como por exemplo, carvão ativado, zeólitas e alguns óxidos porosos, onde a adsorção é limitada a algumas camadas moleculares;
- A isoterma do tipo II é normalmente obtida em materiais não porosos ou macroporosos, podendo ocorrer adsorção absoluta da monocamada e multicamada. Como pode ser observado na Figura 18, o ponto de inflexão, ponto B, indica o estágio em que a cobertura da monocamada é completa e a adsorção de multicamadas começa a ocorrer;
- A isoterma do tipo III é convexa ao eixo P/P_0 em todo o intervalo e, portanto, não apresenta um ponto de inflexão, o ponto B. Este tipo não é comum, mas existem alguns sistemas como nitrogênio e polietileno que possuem uma curvatura gradual e um ponto B. A tipo III é comum na adsorção de água devido a forte interação (ligação de hidrogênio) entre suas moléculas. A inflexão, ponto B, surge devido a diferença de interação para formar a 1ª camada e para formar as demais. Quanto maior a diferença, mais nítido ponto B.
- A isoterma do tipo IV é característica de materiais mesoporosos. Apresenta loop de histerese que está associada a condensação capilar dos poros e a adsorção limitante ocorre em altas faixas de P/P_0 . A parte inicial

é atribuída a adsorção da monocamada e multicamada, que corresponde a isoterma do tipo II. O aumento da quantidade adsorvida para P/P_0 intermediários (0,4 – 0,8), ocorre devido a condensação capilar.

- A isoterma do tipo V, também característica de materiais mesoporosos, apresenta condensação dos poros e histerese. É um tipo incomum e está relacionada a isoterma do tipo III, indicando interações relativamente fracas entre adsorvato e adsorvente.

Nos tipos III e V temos interações fortes adsorvato-adsorbato, de forma que a diferença para a interação adsorbato – adsorvente seja pequena.

- A isotérmica do tipo VI é um caso especial, que representa a adsorção multicamada por etapas em uma superfície uniforme e não. A nitidez das etapas depende do sistema e da temperatura assim como da homogeneidade da superfície adsorvente. Este tipo de isoterma pode ser obtida, por exemplo, com argônio e criptônio em carbonos grafitados, à temperatura de nitrogênio líquido.

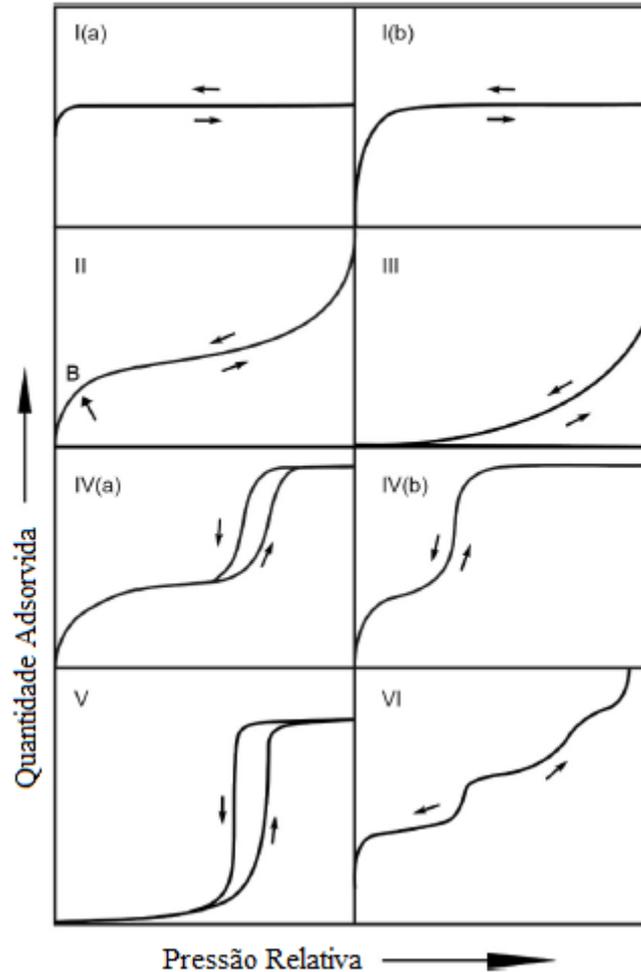


Figura 18 – Nova classificação IUPAC para as isothermas de adsorção.

Fonte: Adaptado de Cychosz; Thommes (2018)

As isothermas dos tipos IV e V possuem histereses que aparecem na faixa multicamada (ocorre em pressão relativa média) de materiais micro-mesoporosos, resultante da condensação capilar gerada pelos diferentes caminhos em que a adsorção e dessorção percorrem. É importante salientar que a ausência de histerese em algumas isothermas não está diretamente relacionada a inexistência de porosidade, visto que em alguns formatos de poros a condensação e evaporação do gás adsorvido, pode ocorrer nos mesmos valores de pressão relativa.

Segundo Thommes (2007), existe uma correlação entre os loops de histerese e a textura do adsorvente. Dessa forma, a IUPAC (SING *et al.*, 1985) classificou as histereses em H1, H2, H3 e H4, conforme Figura 19. A histerese do tipo H1 é normalmente

associada a materiais porosos que possuem canais de poros bem definidos de forma cilíndrica ou ainda a aglomerados de esferas compactas e uniformes. As isotermas que revelam histereses do tipo H2, origina-se de materiais possivelmente desordenados, em que a distribuição de tamanho e o formato dos poros não são bem definidos. As do tipo H3 não mostram adsorção limitante a altas faixas de P/P_0 , e pode ser observado agregados de partículas semelhantes a placas que originam poros em forma de fenda. O quarto tipo de histerese, H4, é associado frequentemente a poros estreitos em forma de fenda, que podem incluir microporos.

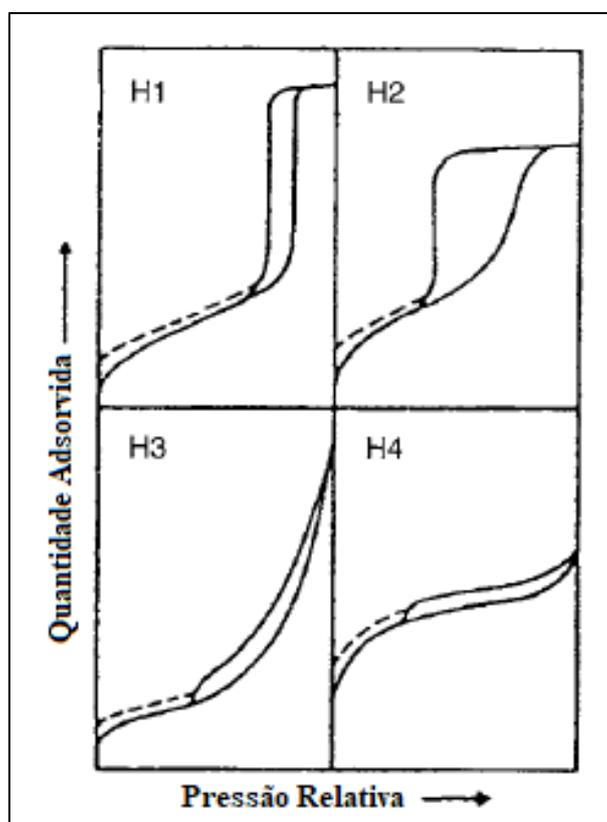


Figura 19 - Classificação IUPAC dos Loops de Histerese

Fonte: Adaptado de SING et al. (1985)

A análise por adsorção / dessorção de nitrogênio a 77,3 K foi realizada em um analisador de adsorção física de nitrogênio ASAP2020 da Micromeritics, para a determinação da área específica e volume dos poros das amostras. Para cada análise foram utilizados aproximadamente 0,12 g de amostra que passou por um pré-tratamento sob

vácuo a 300°C por 12 horas. A área específica das amostras foi determinada pelo método de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET), que consiste em obter a capacidade da manocamada a partir das isotermas de adsorção. O volume de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método de *Barett, Joyner e Halenda* (BJH). Para avaliar o volume de microporos e área específica externa foi utilizado o método t-plot, que necessita de medições em baixos valores de pressões relativas diferentemente do método BET.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura é utilizada para estudo de superfície e morfologia de materiais sólidos em uma escala de até cerca de 10 nm. A análise pode apresentar aglomeração de partículas, diferenças na composição e na estrutura do material (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR/CAIPE) da Universidade Federal Fluminense. O equipamento utilizado foi JEOL JSM 7100F com detector EDS SSD.

3.4.4 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi empregada de modo a observar a presença de vibrações relacionadas aos grupos presentes na estrutura dos materiais como unidades tetraédricas TO_4 , grupos hidroxilas e silanóis. A identificação das bandas associadas aos grupos hidroxila pode ser dificultada pela presença de água adsorvida nas zeólitas, portanto, é fundamental que as amostras estejam completamente secas e a análise seja realizada sob vácuo.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução 4 cm^{-1} . Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 100°C por 2 horas e homogeneizadas com KBr em cerca de 1% em massa da

amostra. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Nicolet 6700 Alum presente nas instalações do Laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química da UFRRJ.

Para este trabalho foi possível somente determinar o espectro na região de 400 a 1200 cm^{-1} , que é a região estrutural.

3.4.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva é uma análise simples e econômica que permite a determinação da composição química de muitos materiais. Essa técnica detecta átomos que estão na faixa de números atômicos $Z=11$, sódio, e $Z=92$, urânio.

As amostras encontravam-se em forma de pó e foram submetidas a vácuo por 320 segundos. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Polímerização IMA/UFRRJ. A composição química das amostras foi determinada por um Espectrômetro Shimadzu EDX-720.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes as amostras sintetizadas. A discussão engloba a eficácia do tratamento de dessilicação na obtenção de mesoposidade e a influência da presença do surfactante utilizado nas zeólitas ZSM-5. Com relação à sílica mesoporosa SBA-15, as observações são relacionadas a diferentes razões Si/Al utilizadas na síntese. O estudo foi realizado por meio das análises de caracterização de ambos materiais.

4.1 ZSM-5

4.1.1 Difractometria de Raios X

Todas as amostras sintetizadas para a realização deste trabalho foram submetidas a difratometria de raios X. Inicialmente foram realizados testes variando o tempo de cristalização em 40 horas (como proposto por Kleinwort *et al.* (2019)), 72 horas e 144 horas.

A análise foi realizada pela comparação dos difratogramas obtidos com o difratograma padrão, pertencente à base de dados da *International Zeolite Association* (IZA), evidenciado na Figura 16, apresentada na seção anterior.

Na

Figura 20 são apresentados os difratogramas obtidos para os diferentes tempos de cristalização. É possível observar que a amostra sintetizada com 40 horas,

Figura 20 (a), não apresentou ordenamento da rede, formando material amorfo. As amostras sintetizadas com 72 horas e 144 horas,

Figura 20 (b) e

Figura 20 (c), contém a presença de picos característicos da zeólita ZSM-5, confirmando que a cristalização da zeólita ocorre de forma completa com 72 horas.

Todas as amostras resultantes do tratamento pós-síntese, dessilicadas tanto com carbonato de sódio quanto com hidróxido de sódio, partiram da mesma amostra precursora (ZSM-5) sintetizada com 72 horas de cristalização.

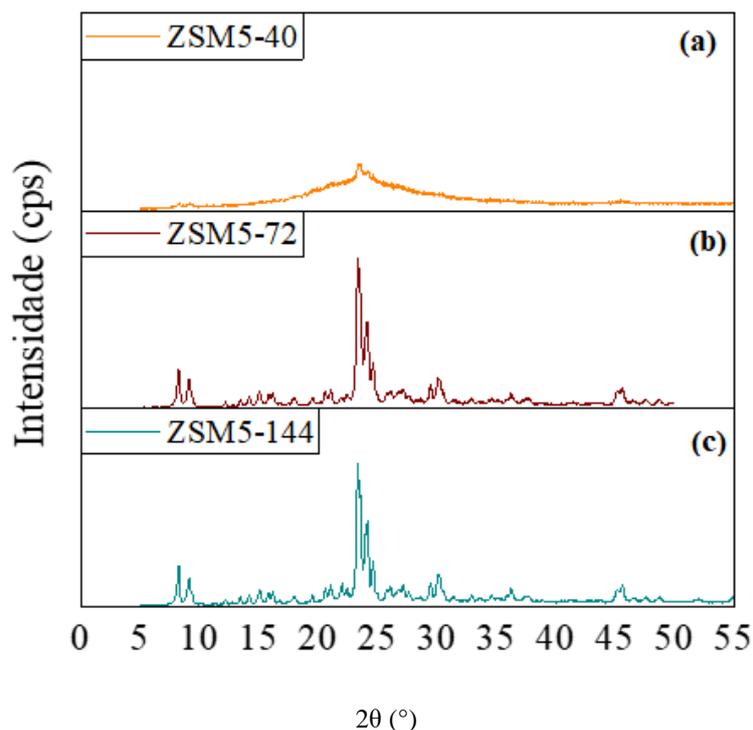


Figura 20 - Difração de raios X das amostras de ZSM-5 antes da calcinação.

Uma vez evidenciada a formação estrutural dessa zeólita, as amostras passaram pelo tratamento alcalino de dessilicação na ausência ou presença de CTABr, formando amostras em sua forma sódica (Na^+). E em seguida, foi realizada troca iônica e logo após, a calcinação para a remoção do *template*. Ao final desse processo uma nova análise de DRX foi realizada, visto que a intensidade e a posição dos picos de difração podem mudar com alterações na composição da zeólita. As amostras que não se mostraram adequadas ao objetivo proposto, que apresentaram fase amorfa, não foram submetidas às técnicas de caracterização subsequentes.

Na Figura 21 é mostrada a amostra precursora e as amostras tratadas com Na_2CO_3 na presença ou ausência de surfactante. Todos os perfis apresentados contêm picos acentuados nos planos cristalinos correspondentes ao padrão de difração das zeólitas com estrutura MFI e a presença de outras fases não foi identificada. Lago *et al.* (2018) também observaram ordenamento cristalino mesmo após o tratamento com Na_2CO_3 . Dessa forma, é possível concluir que o procedimento de síntese da zeólita ZSM-5 foi bem sucedido para esse tipo de ensaio.

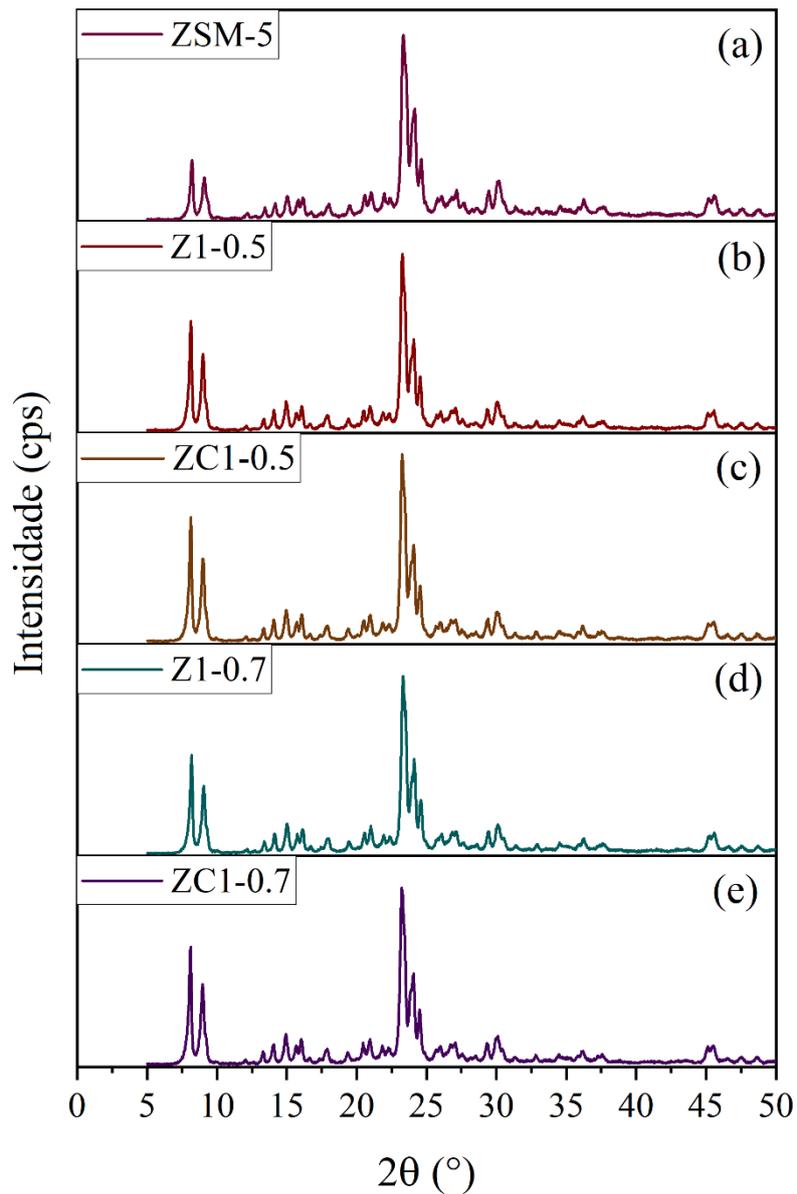


Figura 21 - Difração de raios X das amostras de ZSM-5 com tratamento de dessilicação utilizando Na_2CO_3 .

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas referentes à amostra precursora e às amostras tratadas com NaOH na ausência ou presença de surfactante. Mesmo após a dessilicação e troca iônica, a estrutura das amostras foi mantida. Yoo *et al.* (2012) e Schmidt *et al.* (2013) constataram que a cristalinidade das amostras ZSM-5 tratadas com hidróxido de sódio e CTABr também foram preservadas.

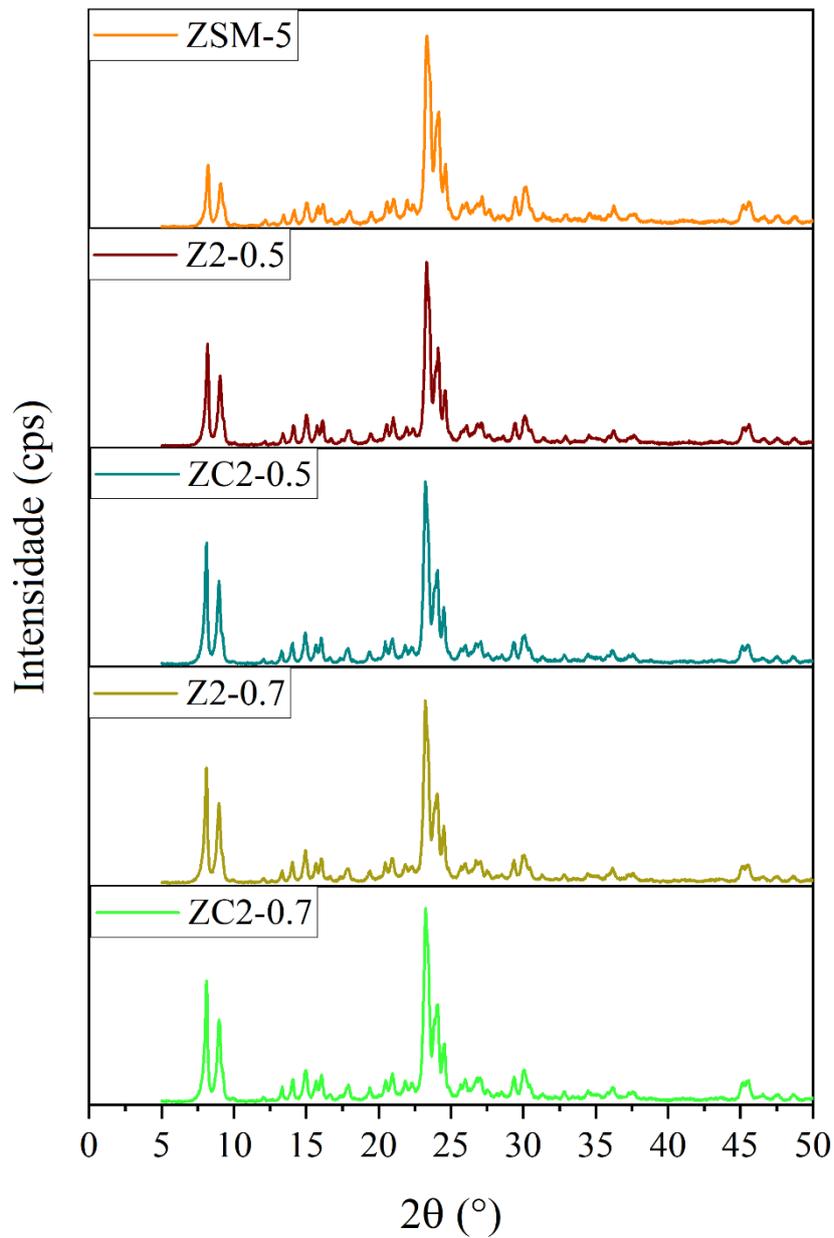


Figura 22 - Difração de raios X das amostras de ZSM-5 com tratamento de dessilicação utilizando NaOH.

Na Tabela 6 são apresentados os dados da cristalinidade relativa das amostras sintetizadas obtidos por análise de DRX, tomando como base a amostra de referência aquela que possui maior área cristalina. Todas as zeólitas apresentaram alta cristalinidade, exceto a amostra precursora.

Observa-se um aumento na intensidade dos picos nas posições entre 8,0 – 9,0 grau dois teta das amostras dessilicadas, como também analisado por Ogura *et al.* (2001), que pode ser atribuído a dissolução de materiais amorfos presentes na zeólita precursora.

Tabela 6 - Cristalinidade relativa das zeólitas sintetizadas.

Amostras	Cristalinidade Relativa (%)
ZSM-5	79
Z1-0,5	99
ZC1-0,5	91
Z1-0,7	91
ZC1-0,7*	100
Z2-0,5	86
ZC2-0,5	86
Z2-0,7	93
ZC2-0,7	94

*Amostra referência (maior área).

4.1.2 Adsorção / Dessorção de Nitrogênio

Nas Figuras 23 e 24 encontram-se as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as zeólitas precursora e para as tratadas com Na₂CO₃ e NaOH, respectivamente, na ausência ou presença do CTABr. Todas as amostras apresentaram isotermas I e IV, classificadas de acordo com a IUPAC (SING, *et al.*, 1985).

Para Schmidt *et al.* (2013) essa combinação de isotermas caracteriza a presença de micro e mesoporos no material. Há a presença de histerese do tipo H3 em P/P₀ de 0,40-0,99 e um aumento na adsorção em pressões intermediárias causado pela condensação capilar que está relacionado aos agregados de partículas que originam poros em forma de fenda.

Na região de alta pressão relativa, houve um aumento mais acentuado relativo à adsorção e dessorção (histerese). Segundo Yoo *et al.* (2012) e Schmidt *et al.* (2013) esse

comportamento sugere que mesoporos de maior tamanho estão presentes nas amostras tratadas apenas com solução alcalina na ausência de surfactante.

Na Figura 23 observa-se que em pressões relativas mais baixas, o volume de nitrogênio adsorvido aumentou nas amostras com alta concentração da solução alcalina.

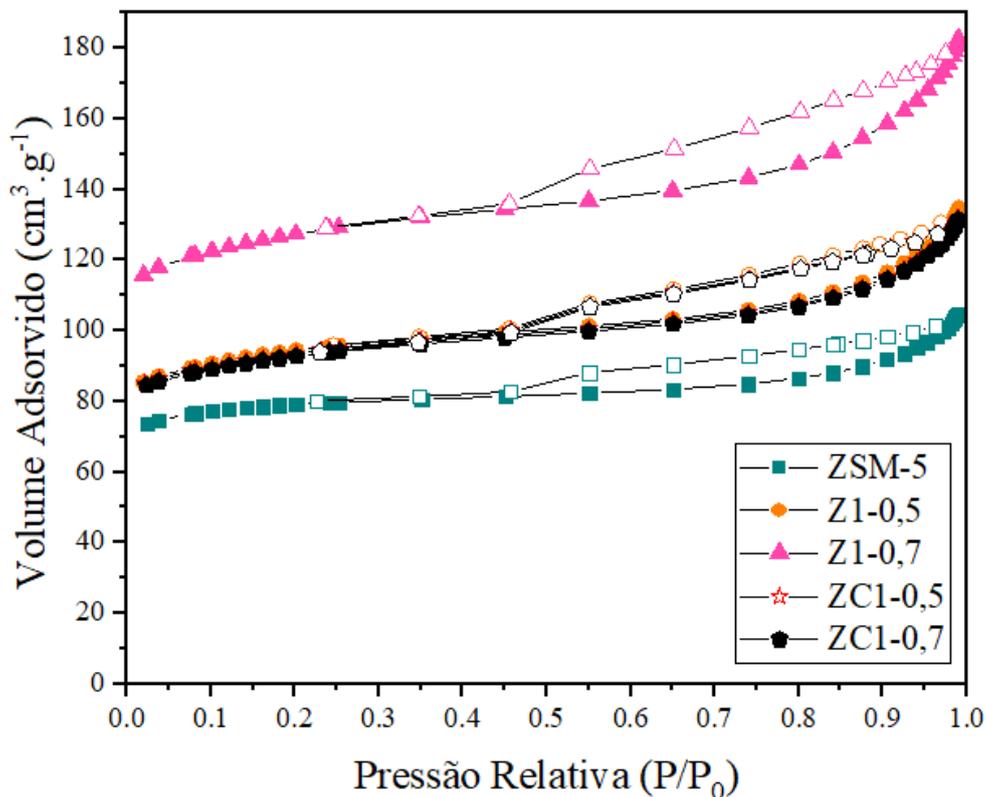


Figura 23 - Isotermas de adsorção/dessorção da amostra ZSM-5 não tratada e das amostras tratadas com Na₂CO₃ na presença e ausência de CTABr

Na Figura 24 nota-se que quantidade de nitrogênio adsorvido a uma pressão relativamente baixa não foi alterada significativamente, indicando que a estrutura microporosa permanece inalterada durante o processo de tratamento alcalino.

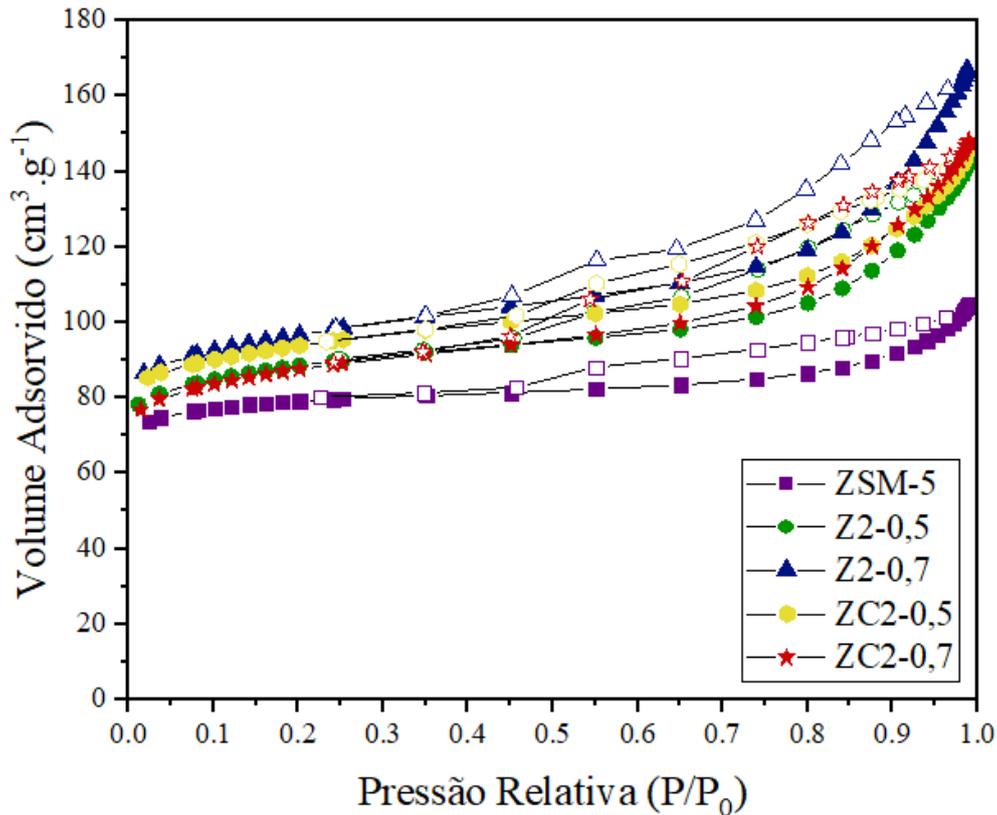


Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção da amostra ZSM-5 não tratada e das amostras tratadas com NaOH na presença e ausência de CTABr.

As curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH, para as amostras tratadas com carbonato de sódio (Figura 25) e para as amostras tratadas com hidróxido de sódio (Figura 26), mostram uma ampla faixa de tamanho de poros variando entre 15 e 400 Å, confirmando a formação da estrutura hierárquica pela geração de mesoporosidade adicional resultante da dessilicação. Observa-se também um maior volume de mesoporos para as amostras tratadas com NaOH, que foram confirmadas pelas isotermas de adsorção e dessorção de N₂.

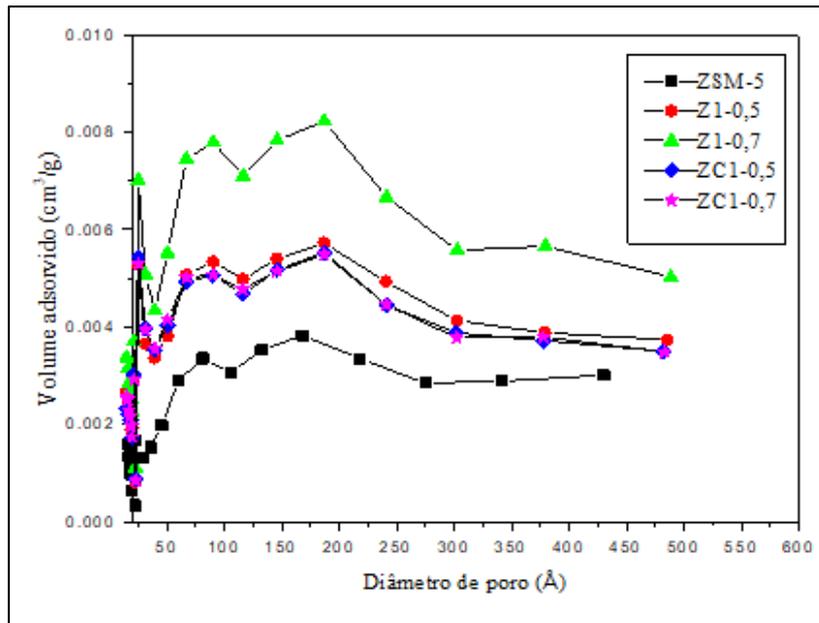


Figura 25 - Curva de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas tratadas com Na_2CO_3 .

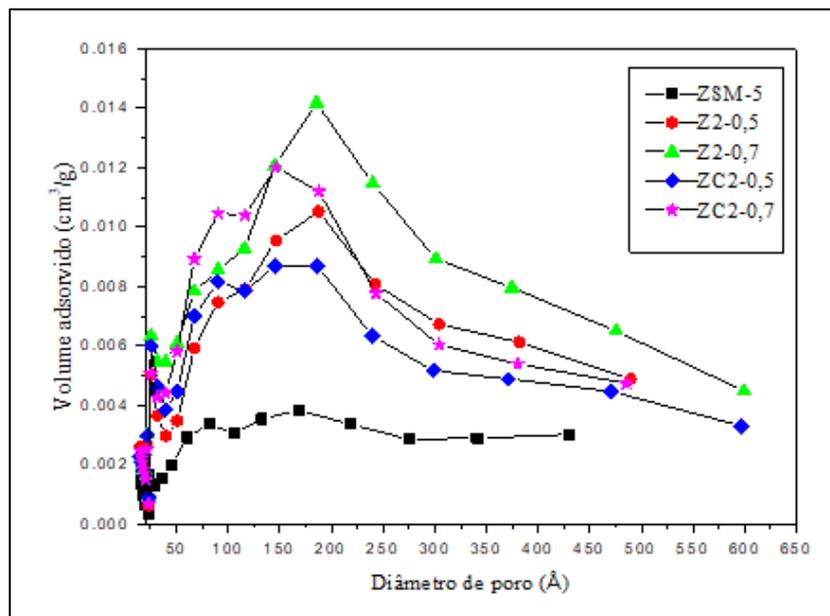


Figura 26 - Curva de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as zeólitas tratadas com NaOH

As propriedades texturais da amostra precursora (ZSM-5), das amostras tratadas com Na_2CO_3 (Z1-0,5, Z1-0,7, ZC1-0,5 e ZC1-0,7) e das amostras tratadas com NaOH (Z2-0,5, Z2-0,7, ZC2-0,5 e ZC2-0,7) encontram-se na Tabela 7.

A área específica, determinada pelo método BET, e a área externa apresentaram maiores valores para amostras tratadas com maiores concentrações de solução alcalina (0,7 mol/L). A amostra tratada com Na₂CO₃ apresentou valores mais expressivos, pois altas concentrações de CO₃²⁻ pode ocasionar hidrólise gerando íons OH⁻ que são capazes de remover o silício evitando precipitação e bloqueio dos poros (LAGO *et al.*, 2018).

O volume dos microporos aumentou ligeiramente em comparação com a zeólita não tratada, mas seus valores pouco se alteraram entre as diferentes concentrações de soluções alcalinas. Isso ocorreu exceto para a amostras Z1-0,7, que obteve um aumento relativamente maior em relação as demais amostras.

Com o aumento da concentração das soluções alcalinas, observa-se o aumento do volume dos mesoporos. Mochizuki *et al.* (2012) também observaram que a concentração mais elevada de NaOH acarreta em maiores quantidades de mesoporos, porém, a estrutura pode colapsar quando utilizada soluções mais concentradas.

Tabela 7 - Propriedades texturais das amostras ZSM-5 caracterizadas pela adsorção e dessorção de N₂

Amostras	Área Específica (m ² /g)		Volume Específico (cm ³ /g)	
	BET	Externa (t-plot)	Microporos (t-plot)	Mesoporos (BJH)
ZSM-5	263	39	0,104	0,044
Z1-0,5	317	76	0,112	0,077
ZC1-0,5	313	74	0,111	0,075
Z1-0,7	427	99	0,153	0,105
ZC1-0,7	311	75	0,110	0,075
Z2-0,5	297	76	0,103	0,098
ZC2-0,5	315	79	0,110	0,099
Z2-0,7	325	89	0,110	0,130
ZC2-0,7	295	82	0,099	0,111

4.1.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 27 e 28 são apresentados os espectros no infravermelho na região estrutural, entre 400 e 1200 cm^{-1} . A análise não foi realizada sob vácuo, dessa forma a região do espectro referente às hidroxilas, 3500 a 4000 cm^{-1} , sofre interferência vibracional das moléculas de água que pode causar erro de análise. As bandas características referem-se a (JIN *et al.*, 2014; YARIPOUR *et al.*, 2015):

- 450 cm^{-1} - vibração T-O das unidades tetraédricas SiO_4 e AlO_4 ;
- 550 cm^{-1} - características dos anéis duplos de cinco membros;
- 800 cm^{-1} - vibração de alongamento simétrico externo das ligações TO_4 (T = Si ou Al);
- 950 cm^{-1} - vibração de alongamento simétrico das ligações Si-OH;
- 1100 cm^{-1} - são atribuídas à vibração de alongamento simétrico interno das ligações TO_4 (T = Si ou Al).

Todas as bandas apresentaram o mesmo perfil com alta intensidade. A presença da banda em 550 cm^{-1} referentes aos anéis duplos de cinco membros, típicos das zeólitas do tipo MFI, confirmam a estrutura da ZSM-5 em todas as amostras sintetizadas.

A banda 950 cm^{-1} é mais evidente na amostra Z1-0,7, que indica maior concentração de grupos Si-OH, isso pode ser explicado pois mais alumínio pode ter se incorporado em rede zeolítica, enquanto que o silício pode ter permanecido solubilizado no sobrenadante durante a síntese hidrotérmica, devido a maior solubilidade do Si em relação ao Al em meio alcalino.

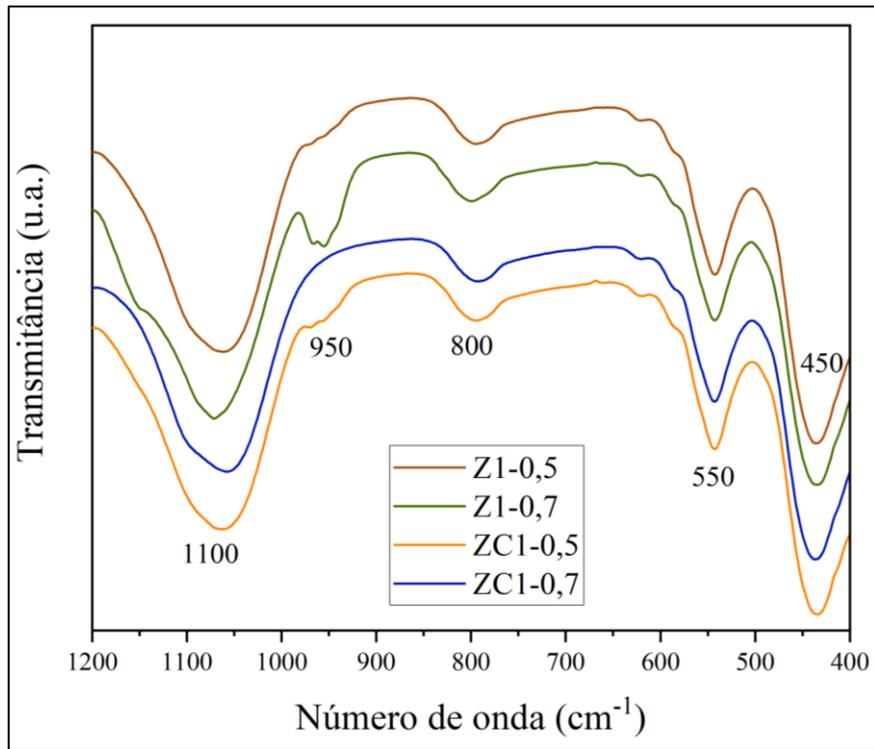


Figura 27 - Espectros no IV para as amostras tratadas com Na₂CO₃

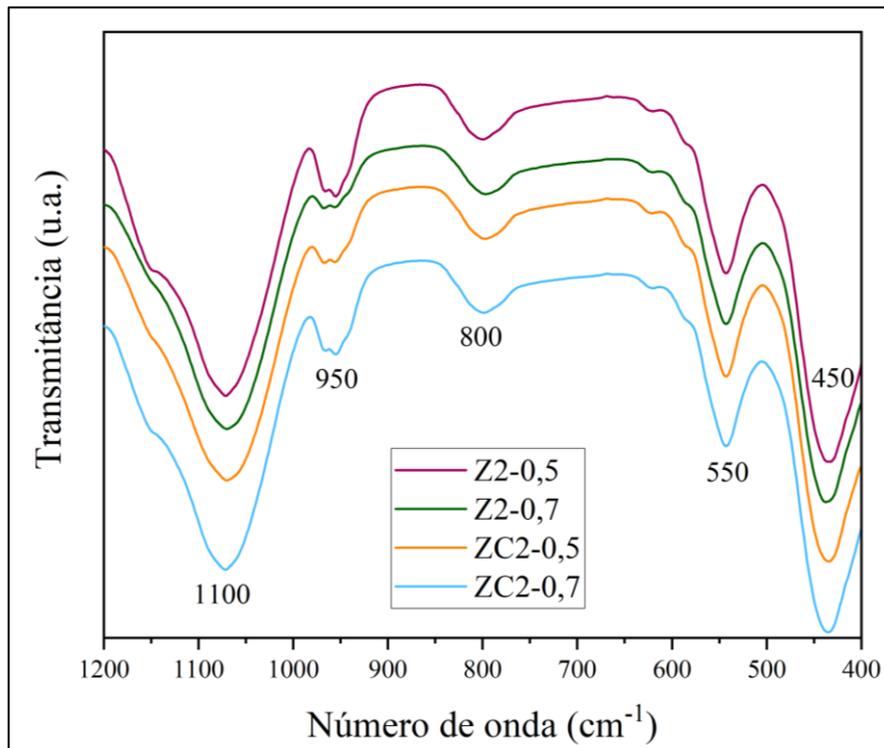


Figura 28 - Espectros no IV para as amostras tratadas com NaOH

4.1.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise de EDX possibilitou a identificação da composição química das zeólitas sintetizadas. Os dados encontram-se na Tabela 8. A concentração de sítios ácidos teóricos, determinada pela concentração de alumínio na rede, não obteve uma variação significativa.

As amostras obtiveram valores da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferior ao proposto na literatura (KLEINWORT *et al.*, 2019). O tratamento alcalino tanto na ausência quanto na presença de surfactante causou uma ligeira diminuição na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com relação a amostra não tratada. Isso indica que pode haver um excesso de Al, na forma octaédrica (alumínio extra rede), que protege o silício na superfície impedindo assim, o ataque da hidroxila (SADOWSKA *et al.*, 2013), o que poderia ser confirmado por meio de outras análises de caracterização como Microscopia Eletrônica de Transmissão e Ressonância Magnética Nuclear. Os mesmos resultados foram obtidos utilizando o CTABr como um surfactante durante o tratamento alcalino, independentemente da composição da estrutura. De acordo com Zhang *et al.* (2013), a SAR decresce no gel de síntese conforme aumenta-se a concentração de aluminato de sódio. A concentração de sítios ácidos teóricos, determinada pela concentração de alumínio na rede, não obteve uma variação significativa.

Tabela 8 - Composição química das amostras ZSM-5 determinadas por EDX

Amostra	Si/Al	Concentração de Al ($\mu\text{mol/g}$)
ZSM-5	9,74	2908
Z1-0,5	9,42	2991
ZC1-0,5	9,55	2958
Z1-0,7	9,42	2994
ZC1-0,7	9,69	2923
Z2-0,5	9,23	3047
ZC2-0,5	9,44	2988
Z2-0,7	9,07	3092
ZC2-0,7	10,16	2808

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos cristais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas confirmam a morfologia das partículas da zeólita ZSM-5, esféricas e uniformes que são características desse tipo de material (SVELLE *et al.*, 2011), como mostrada nas Figuras 27 – 35.

Nas amostras que sofreram dessilicação é mais nítida a morfologia em forma de placas, resultantes da agregação de cristais menores. Isso pode ter ocorrido devido a uma remoção de material amorfo da superfície externa desses agregados. Segundo Svelle *et al.* (2011), essa é a morfologia ideal para uma dessilicação eficiente. Com o aumento da concentração alcalina, essa estrutura fica mais evidente, como pode ser observado nas Figuras 29, 33 e 35.

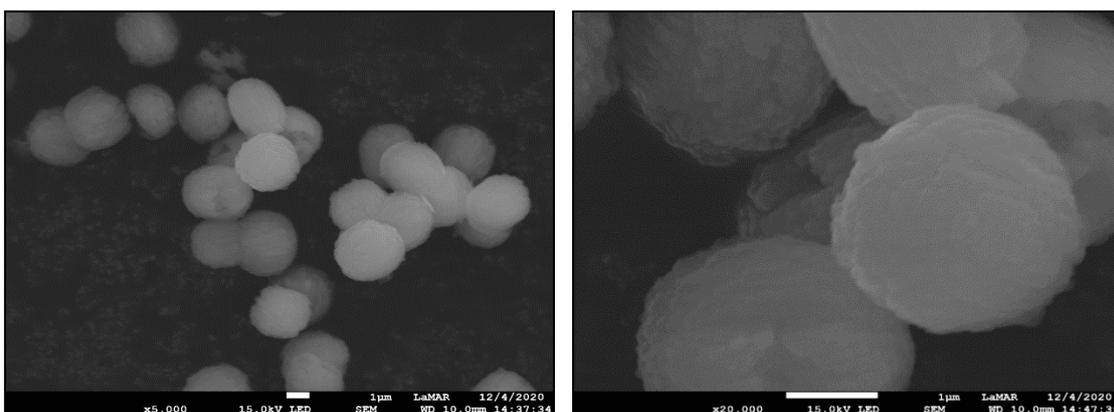


Figura 29 - Micrografias da amostra precursora (ZSM-5).

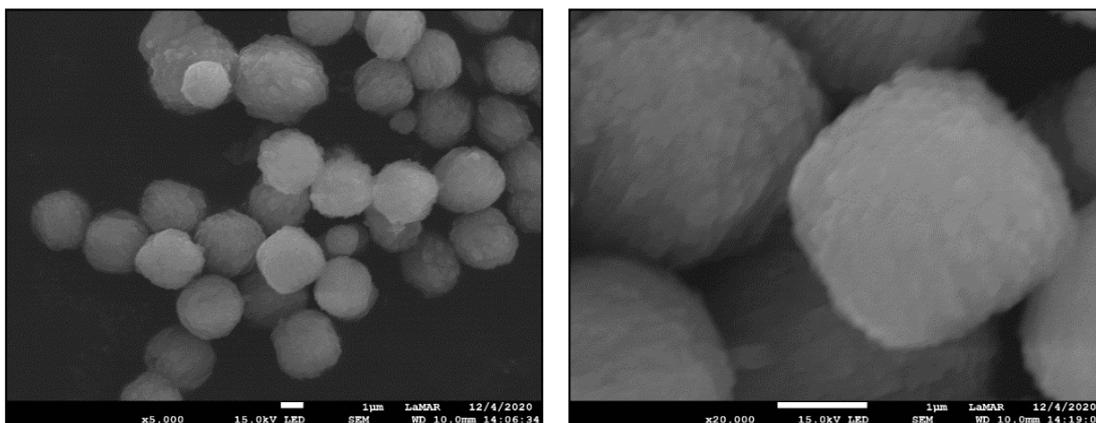


Figura 30 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,5 mol/L Na_2CO_3 (Z1-0,5).

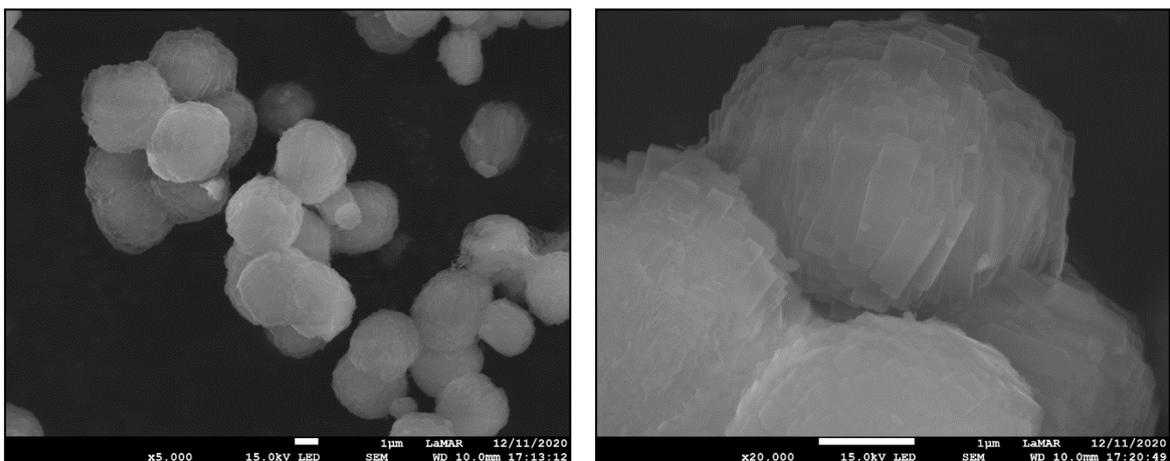


Figura 31 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,7 mol/L Na_2CO_3 (Z1-0,7).

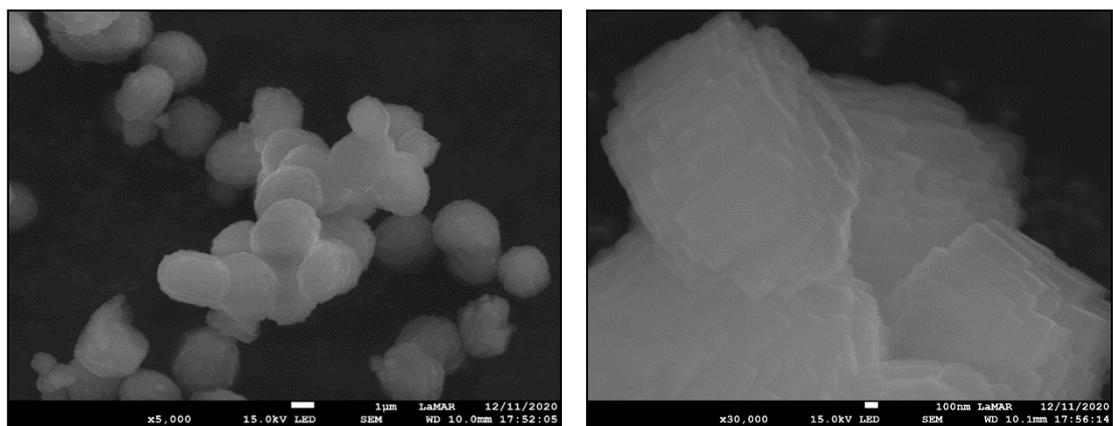


Figura 32 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,5 mol/L Na_2CO_3 e CTABr (ZC1-0,5).

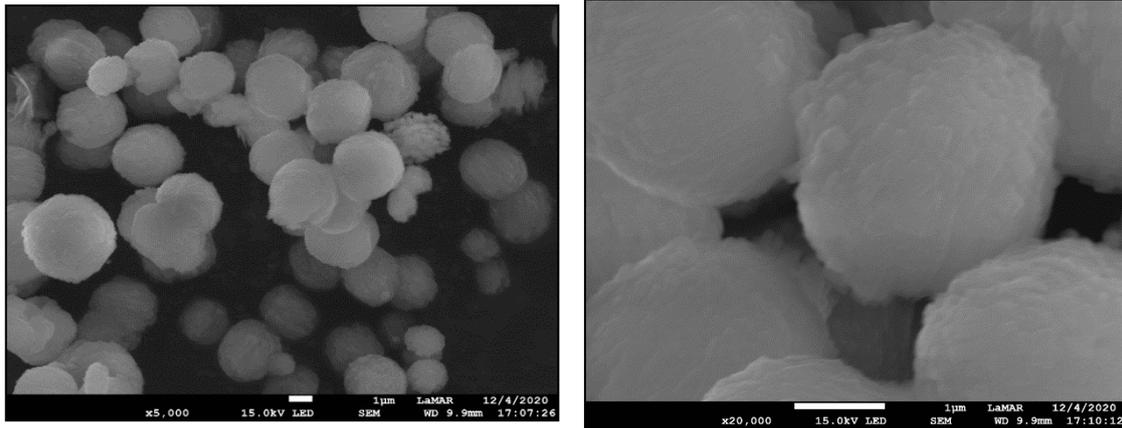


Figura 33 – Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,7 mol/L Na_2CO_3 e CTABr (ZC1-0,7).

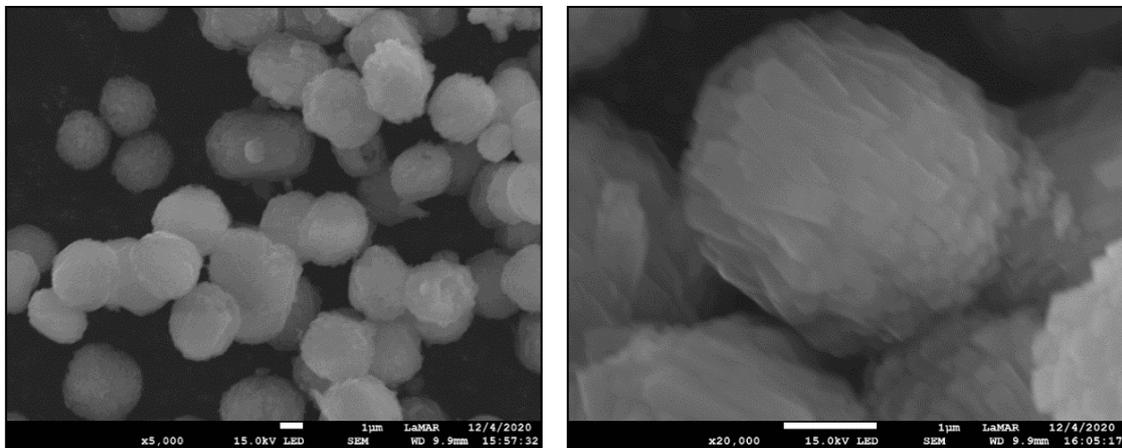


Figura 34 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,5 mol/L NaOH (Z2-0,5).

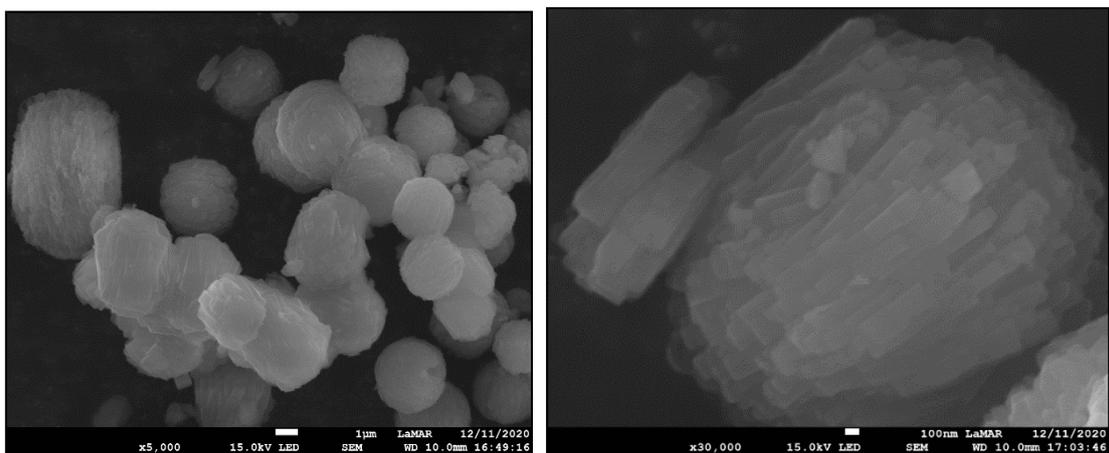


Figura 35 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,7 mol/L NaOH (Z2-0,7).

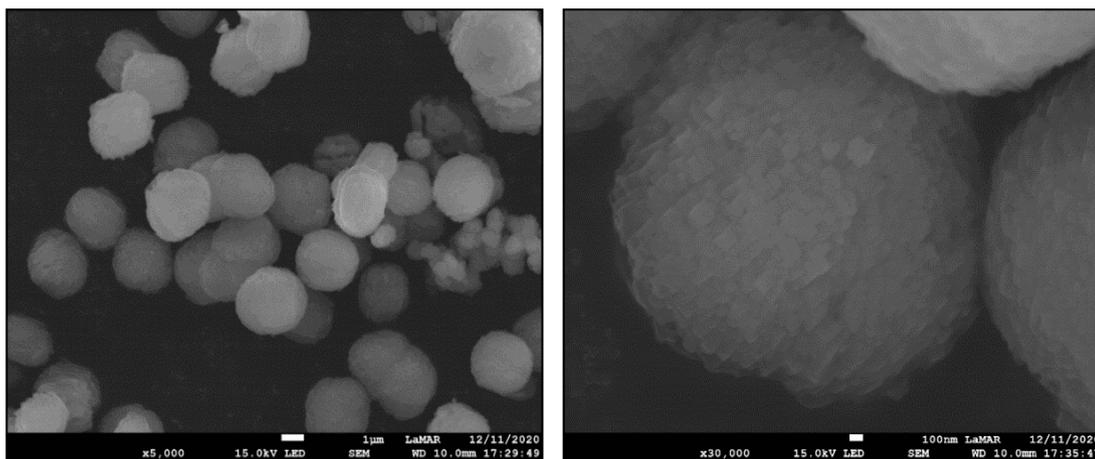


Figura 36 - Micrografias da amostra ZSM-5 tratada com 0,5 mol/L NaOH e CTABr (ZC2-0,5).

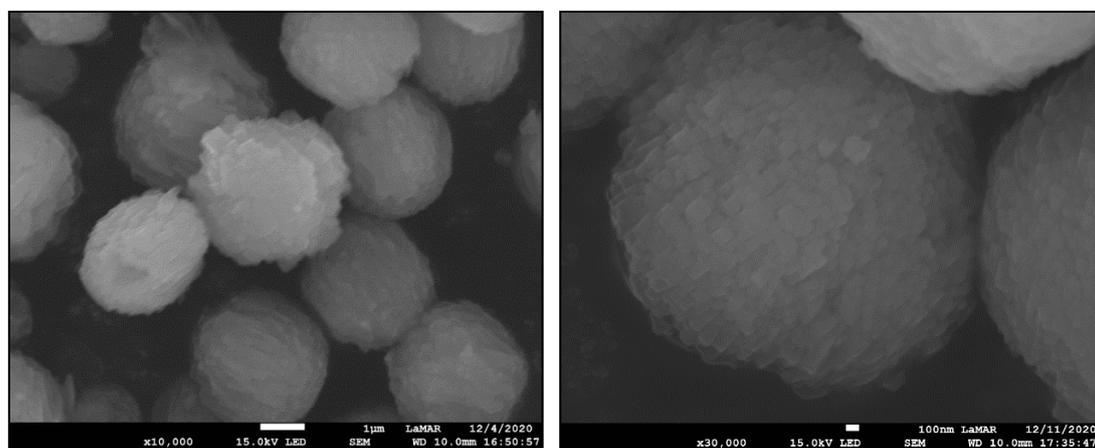


Figura 37 - Micrografia da amostra ZSM-5 tratada com 0,7 mol/L NaOH e CTABr (ZC2-0,7).

4.2 SBA-15

4.2.1 Difractometria de Raios-X

Na Figura 38 é apresentado o difratograma de materiais do tipo SBA-15. O padrão de raios X revela, em ângulos baixos, a estrutura 2D hexagonal (grupo espacial $p6m$) dos poros e devido à natureza amorfa das paredes desses poros, nota-se a inexistência de picos em ângulos maiores (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009). O equipamento utilizado para a realização da análise de DRX não foi capaz de fazer varreduras em

ângulos menores que 1° (2θ), excluindo o pico pertencente ao plano primário (100) = 9,80 nm. Dessa forma, apenas os planos secundários (110) = 5,45 nm e (200) = 4,74 nm, foram apresentados neste trabalho.

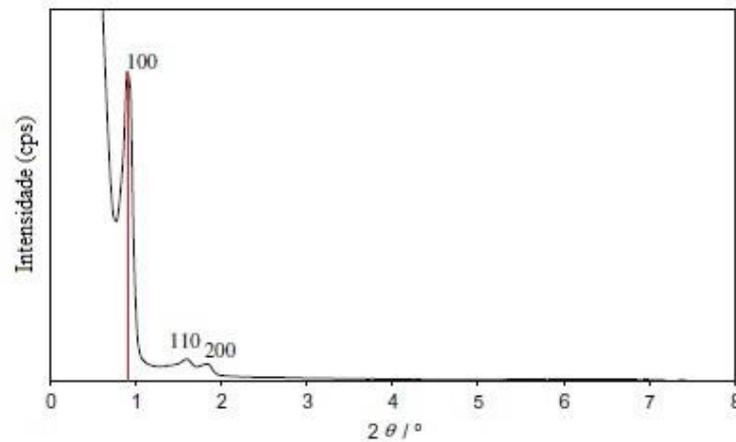


Figura 38 - Difratograma padrão de materiais tipo SBA-15.

Fonte: Adaptado de Meynen; Cool; Vansant (2009)

Os difratogramas de raios-x das amostras de AISBA-15 com diferentes razões Si/Al (10,20 e 50), estão apresentados na Figura 39. É possível observar que as amostras sintetizadas com razão Si/Al = 10 e 20 apresentam os dois picos que podem ser atribuídos ao índice de Miller (110) e (200), ao contrário da amostra Al-SBA15-50.

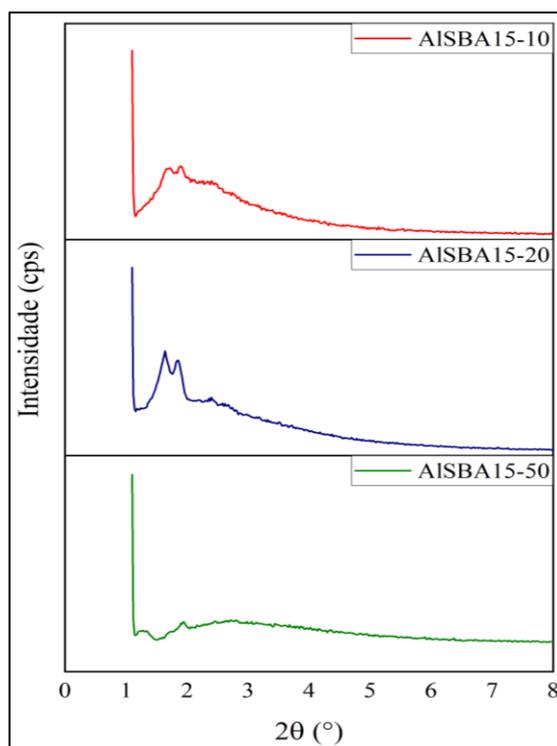


Figura 39- Difração de raios-x das amostras Al-SBA-15.

4.2.2 Adsorção / Dessorção de Nitrogênio

Na Figura 40 são apresentadas as isotermas de adsorção das amostras AISBA-15 com diferentes relações Si/Al (10, 20 e 50). Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV com loop de histerese do tipo H1, características de sólidos dos mesoporosos com poros cilíndricos e distribuição estreita de tamanho, como também identificada por Cecilia *et al.* (2017).

O volume adsorvido para amostra com menor teor de alumínio (AISBA15-50) é maior em pressão relativa acima de 0,6, indicando maior quantidade de mesoporos, corroborando com as informações indicadas na Tabela 9.

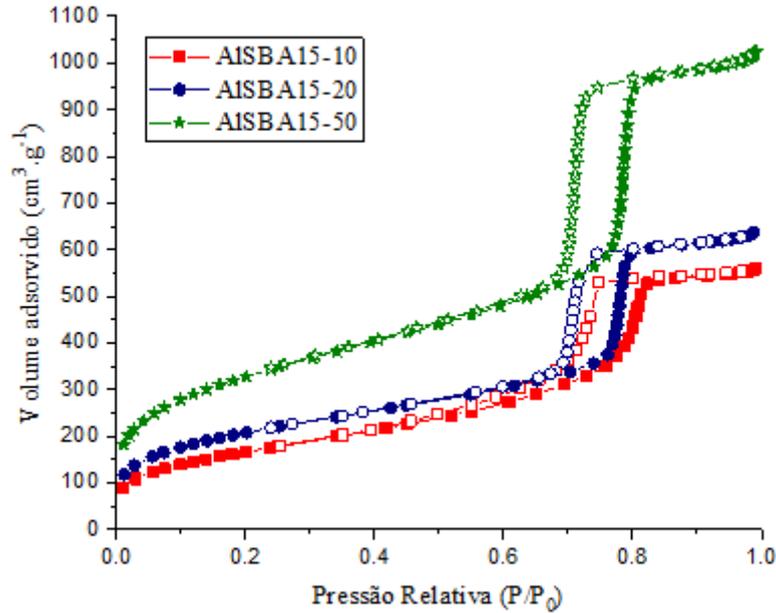


Figura 40 - Isotermas de adsorção/Dessorção das amostras Al-SBA-15.

As curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH para as amostras AISBA-15 com diferentes razões Si/Al, apresentadas na Figura 41, mostram uma ampla faixa de tamanho de poros variando entre 16 e 600 Å, confirmando a formação da estrutura mesoporosa de materiais do tipo SBA-15. A amostra AISBA15-50 apresentou maior volume de poros, como já confirmado pelas isotermas de adsorção pelas análises de DRX, que indica o primeiro pico próximo de 0,2 - 0,3 grau dois teta, mostrando que a abertura de poros são, provavelmente, maiores do que 9 nm (90 Å).

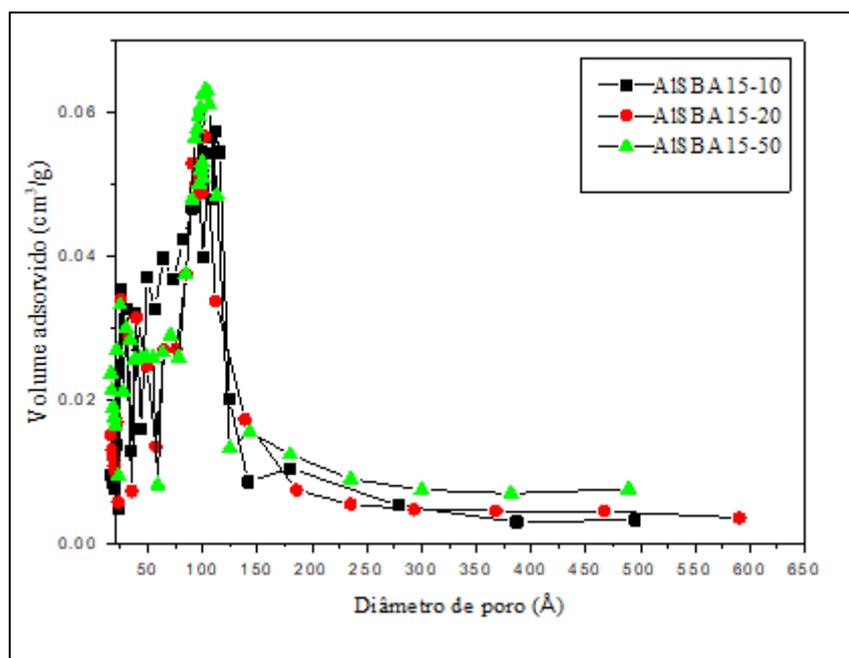


Figura 41 - Curva de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH para as amostras AISBA-15 com diferentes razões Si/Al

A influência da quantidade de alumínio incorporada na rede mesoporosa fica evidente ao analisar as propriedades texturais, como mostrado na Tabela 9.

As áreas específicas BET e externa diminuíram com o aumento de alumínio na rede mesoporosa. Segundo Cecilia *et al.* (2017), isso ocorre devido a retração associada à condensação dos grupos Al-OH e Si-OH nas paredes da sílica.

Tabela 9 - Propriedades texturais das amostras Al-SBA-15 caracterizadas pela adsorção e dessorção de N₂

Amostras	Área (m ² /g)		Volume (cm ³ /g)	
	BET	Externa (<i>t-plot</i>)	Microporos (<i>t-plot</i>)	Mesoporos (BJH)
SBA15-10	608	578	0,003	0,832
SBA15-20	755	624	0,045	0,905
SBA15-50	1192	1040	0,046	1,449

4.2.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR)

Na Figura 42 são apresentados os espectros no infravermelho na região estrutural, entre 400 e 1200 cm^{-1} . A análise foi realizada através da formação de uma pastilha de KBr e não sob vácuo, dessa forma, a região do espectro referente às hidroxilas, 3500 a 4000 cm^{-1} , sofre interferência vibracional das moléculas de água que pode causar erro de análise. As bandas características referem-se a (GÓMEZ-CAZALILLA *et al.*, 2007):

- 458 cm^{-1} – vibração das ligações Si-O-Si;
- 800 cm^{-1} - vibração de alongamento simétrico das ligações Si-O-Si;
- 950 cm^{-1} - vibração de deformação das ligações Si-OH;
- 1080 cm^{-1} - vibração de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si;

A presença de alumínio provoca uma diminuição na intensidade da banda em 950 cm^{-1} , indicando uma diminuição dos grupos silanóis livres (GÓMEZ-CAZALILLA *et al.*, 2007; XING *et al.*, 2017). Este comportamento está evidente na amostra SBA15-50 que possui menor Si/Al.

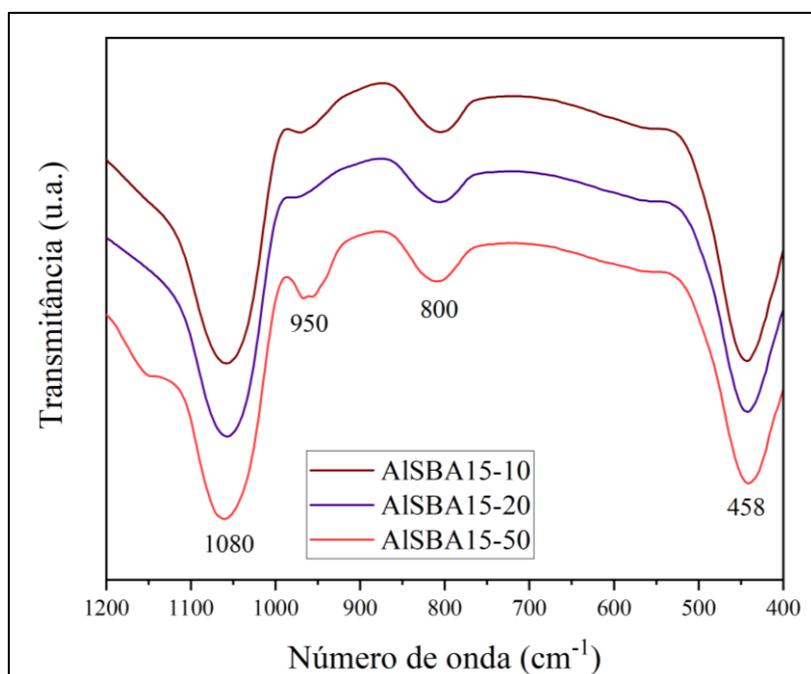


Figura 42 - Espectros no IV para as amostras Al-SBA-15.

4.2.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Por meio das análises de EDX foi possível identificar a composição química da amostra, como apresentados na Tabela 9. As razões Si/Al obtidas para todas amostras foram maiores que as razões Si/Al do gel de síntese, exceto para amostra ALSBA15-50, resultado também encontrado por Gómez-Cazalilla *et al.* (2007).

A densidade de sítios ácidos, dada pela concentração de alumínio na rede, diminuiu com o aumento da razão Si/Al. O volume de mesoporos também está diretamente relacionada com a quantidade de alumínio na estrutura, como visto no tópico anterior. Quanto maior a razão Si/Al menor será a quantidade de mesoporos na estrutura.

Tabela 10 - Composição química das amostras Al-SBA-15.

Amostra	Si/Al	Concentração de Al ($\mu\text{mol/g}$)
Al-SBA-15_10	21,27	1449
Al-SBA-15_20	25,30	1197
Al-SBA-15_50	32,53	973

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras da sílica mesoporosa foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, como mostrado nas Figuras 43 - 45. As imagens obtidas confirmam a forma mais comum das partículas de SBA-15, aglomerados compostos por pequenos cilindros, como também observado por Zheng *et al.* (2013).

A presença desses aglomerados se intensifica com a menor razão Si/Al, indicando que as morfologias dependem da evolução das formas das micelas que interagem com os silicatos. Resultados semelhantes foram observados por Shi *et al.* (2013).

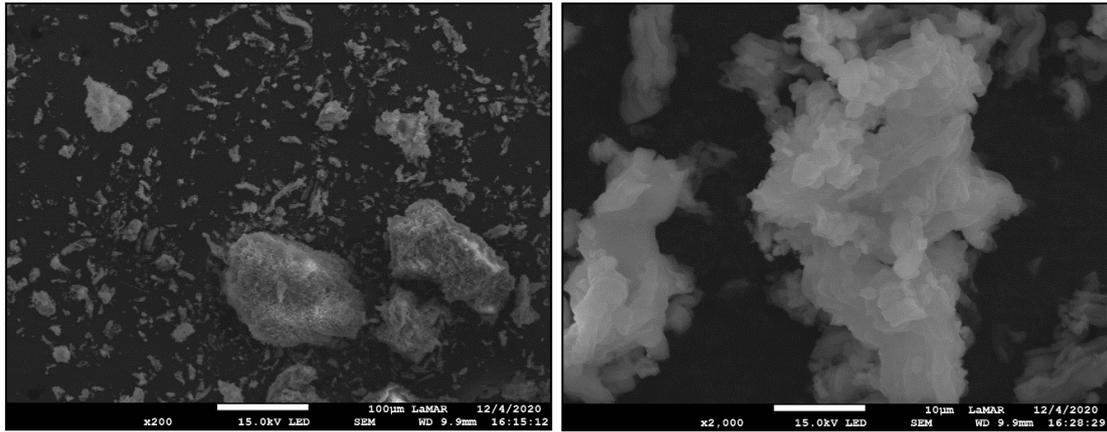


Figura 43 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Al-SBA-15 com Si/Al = 10

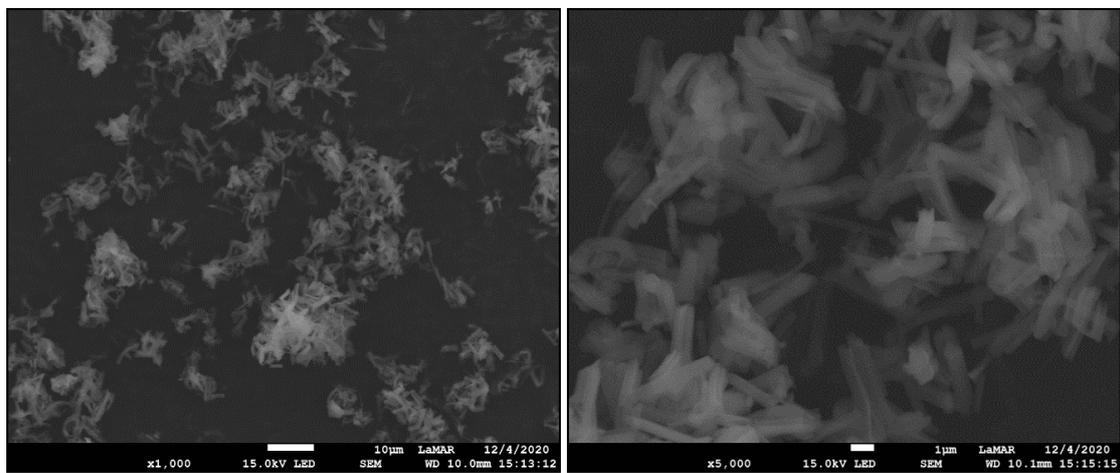


Figura 44 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Al-SBA-15 com Si/Al = 20

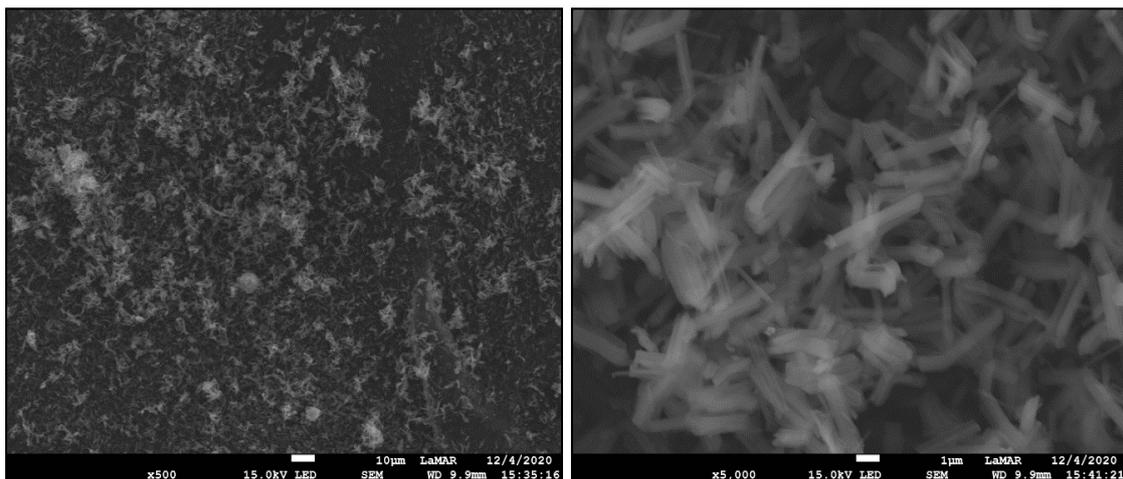


Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Al-SBA-15 com Si/Al = 50

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo estudar dois tipos de materiais a serem aplicados na reação de desidratação do glicerol. A zeólita ZSM-5 com estrutura hierárquica de poros em sua forma ácida e a sílica mesoporosa SBA-15, com incorporação de alumínio por síntese direta para geração de centros ácidos.

A síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5 com tratamento pós-síntese na ausência ou presença de *template* utilizou de surfactantes catiônicos e condições básicas suaves que permitiram o rearranjo estrutural necessário para a formação da mesoporosidade sem dessilicação severa. A estrutura cristalina foi confirmada por meio das técnicas de DRX e FTIR, em que o tempo de nucleação para formação da fase cristalina ocorre acima de 72 horas.

As análises de adsorção de N₂ mostraram que o tratamento alcalino na zeólita ZSM-5 leva a uma combinação de material poroso com mesoporosidade aumentada e microporosidade preservada. As amostras tratadas com maiores concentrações de hidróxido de sódio e carbonato de sódio, na ausência de surfactante, obtiveram os melhores resultados para área BET e volume de mesoporos. A partir das micrografias é possível observar os aglomerados de cristais com maior nitidez para essas amostras.

A metodologia de estudo proposta para a síntese direta da Al-SBA-15 resultaram em amostras com alto grau de ordenamento. Ainda que não apresentado os picos referentes aos planos secundários, a amostra com menor razão Si/Al obteve maiores valores para área BET, externa e volume de mesoporos, porém, a acidez teórica foi a menor dentre as demais amostras, visto que a densidade de sítios está diretamente ligada à concentração de alumínio tetraédrico na rede.

Diante dos parâmetros avaliados e dos resultados apresentados, foi possível concluir que os materiais sintetizados e caracterizados são catalisadores promissores para a reação de desidratação do glicerol. O método adotado para geração de mesoporos nas amostras ZSM-5 foi eficaz, visto que houve um aumento no volume de mesoporos em relação à amostra padrão, também confirmado pela alta cristalinidade das amostras tratadas que podem, desta forma, melhorar as propriedades de difusão e adsorção reduzindo a formação de coque, aumentando a atividade catalítica e o rendimento da

reação. Isso também ocorre com as amostras Al-SBA-15, visto que a incorporação de Al na estrutura via síntese direta, pode aumentar a estabilidade hidrotérmica do material.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Síntese dos materiais:

Para a ZSM-5, produzir novas amostras com diferentes concentrações de soluções alcalinas e diferentes concentrações de surfactante;

Para a SBA-15 obter novas amostras com diferentes razões Si/Al.

- Caracterização:

Obter informações qualitativas e quantitativas sobre os sítios ácidos dos materiais a partir da análise de dessorção a temperatura programada (TPD-NH₃);

Verificar a coordenação do ²⁷Al por ressonância magnética nuclear (RMN);

Avaliar a porcentagem de perda de massa de componentes das amostras antes e após a reação por meio da análise de termogravimetria (TG/DTG);

-Reação:

Estudar a influência efetiva dos materiais na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa;

Regenerar os catalisadores e reavaliá-los na mesma reação;

Avaliar diferentes parâmetros, como temperatura, velocidade e tempo espacial, massa de catalisador.

7 REFERÊNCIAS

- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119–130, 2016.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente** Bookman, 2006.
- BEN, B. E. N. Relatório Síntese: BEN 2020 - ano base 2019. p. 73, 2020.
- BHANGE, P.; BHANGE, D. S.; PRADHAN, S.; RAMASWAMY, V. Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1–2, p. 176–184, 2011.
- CATUZO, G. L.; MARTINS, L. Estudo da desativação de zeólitas ZSM-5 na desidratação do glicerol. p. 5–10, 2014.
- CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. Aluminum doped mesoporous silica SBA-15 for glycerol dehydration to value-added chemicals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 83, n. 2, p. 342–354, 2017.
- CH. BAERLOCHER AND L.B. MCCUSKER. **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>.
- CHIEREGATO, A.; SORIANO, M. D.; BASILE, F.; LIOSI, G.; ZAMORA, S.; CONCEPCIÓN, P.; CAVANI, F.; LÓPEZ NIETO, J. M. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 37–46, 2014.
- 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.
- CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. **Engineering**, v. 4, n. 4, p. 559–566, 2018.
- EPE. Analysis Of Biofuels' Current Outlook 2019. p. 79, 2020.
- GALADIMA, A.; MURAZA, O. A review on glycerol valorization to acrolein over solid acid catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 29–44, 2016.
- GÓMEZ-CAZALILLA, M.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; GURBANI, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered

mesoporous silica. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 3, p. 1130–1140, 2007.

GONZALEZ-ARELLANO, C.; DE, S.; LUQUE, R. Selective glycerol transformations to high value-added products catalysed by aluminosilicate-supported iron oxide nanoparticles. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 12, p. 4242–4249, 2014.

HE, Q. (SOPHIA); MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. December 2016, p. 63–76, 2017.

JIA, X.; KHAN, W.; WU, Z.; CHOI, J.; YIP, A. C. K. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. **Advanced Powder Technology**, v. 30, n. 3, p. 467–484, 2019.

JIANG, X. C.; ZHOU, C. H.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; TONG, D. S.; ZHANG, J. R. Coking of Catalysts in Catalytic Glycerol Dehydration to Acrolein. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 32, p. 10736–10753, 2018.

JIN, L.; LIU, S.; XIE, T.; WANG, Y.; GUO, X.; HU, H. Synthesis of hierarchical ZSM-5 by cetyltrimethylammonium bromide assisted self-assembly of zeolite seeds and its catalytic performances. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 113, n. 2, p. 575–584, 2014.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079–2098, 2010.

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, 2013.

KLEINWORT, R.; KESSLER, H.; KLEINWORT, R.; PEREGO, G.; CARATI, A.; GOMARO, U.; FATORE, V.; GROBET, P. J.; MEYER, A. MFI High-Al ZSM-5. v. 24, n. 93, p. 7–8, 2019.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p. 533–555, 2016.

LAGO, C. D.; DECOLATTI, H. P.; TONUTTI, L. G.; DALLA COSTA, B. O.; QUERINI, C. A. Gas phase glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite modified by alkaline treatment with Na₂CO₃. **Journal of Catalysis**, v. 366, p. 16–27, 2018.

LI, H.; FANG, Z.; SMITH, R. L.; YANG, S. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 55, p. 98–194, 2016.

- LI, S.; LI, J.; DONG, M.; FAN, S.; ZHAO, T.; WANG, J.; FAN, W. Strategies to control zeolite particle morphology. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 3, p. 885–907, 2019.
- LIN, S.; SHI, L.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; CARROTT, P. J. M.; ROCHA, J.; LI, M. R.; ZOU, X. D. Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 2–3, p. 526–534, 2011.
- LIU, H.; XIE, S.; XIN, W.; LIU, S.; XU, L. Hierarchical ZSM-11 zeolite prepared by alkaline treatment with mixed solution of NaOH and CTAB: Characterization and application for alkylation of benzene with dimethyl ether. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 5, p. 1328–1342, 2016.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 2004.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- MARTINUZZI, I.; AZIZI, Y.; ZAHRAA, O.; LECLERC, J. P. Deactivation study of a heteropolyacid catalyst for glycerol dehydration to form acrolein. **Chemical Engineering Science**, v. 134, p. 663–670, 2015.
- MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. **Atlas of Zeolite Framework Types**. [s.l.: s.n.].
- MESA, M.; SIERRA, L.; GUTH, J. L. Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 1–3, p. 338–350, 2008.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009.
- MINER, C.; DALTON NN. Glycerine: An Overview. **Chem Soc Monogr**. 1953, v. 117, n. 212, p. 1–27, 1953.
- MOCHIZUKI, H.; YOKOI, T.; IMAI, H.; NAMBA, S.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 188–197, 2012.
- MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; DA SILVA CÉSAR, A. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. November 2016, p. 109–122, 2018.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Glycerochemistry: New Products and Processes from Glycerin of Biodiesel Production. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

NEVES, T. M.; FERNANDES, J. O.; LIÃO, L. M.; DEISE DA SILVA, E.; AUGUSTO DA ROSA, C.; MORTOLA, V. B. Glycerol dehydration over micro- and mesoporous ZSM-5 synthesized from a one-step method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 275, n. May 2018, p. 244–252, 2019.

OGURA, M.; SHINOMIYA, S. Y.; TATENO, J.; NARA, Y.; NOMURA, M.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Alkali-treatment technique - New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, n. 1–2, p. 33–43, 2001.

OPANASENKO, M. Zeolite constructor kit: Design for catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 304, n. July 2017, p. 2–11, 2018.

OTT, L.; BICKER, M.; VOGEL, H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: A new chemical process for acrolein production. **Green Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 214–220, 2006.

PENG, P.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; QIAO, K.; LIU, X.; YAN, Z.; SUBHAN, F.; KOMARNENI, S. ZSM-5-based mesostructures by combined alkali dissolution and re-assembly: Process controlling and scale-up. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 323–333, 2016.

PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. **Catalysis Today**, v. 41, p. 251–259, 1998.

POSSATO, L. G.; CHAVES, T. F.; CASSINELLI, W. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites. **Catalysis Today**, v. 289, p. 20–28, 2017.

PRASOMSRI, T.; JIAO, W.; WENG, S. Z.; GARCIA MARTINEZ, J. Mesostructured zeolites: Bridging the gap between zeolites and MCM-41. **Chemical Communications**, v. 51, n. 43, p. 8900–8911, 2015.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

ROUQUEROLT, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; UNGER, K. S. W. SING; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

SACHSE, A.; GRAU-ATIENZA, A.; JARDIM, E. O.; LINARES, N.; THOMMES, M.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating. **Crystal Growth and Design**, v. 17, n. 8, p. 4289–4305, 2017.

SADOWSKA, K.; WACH, A.; OLEJNICZAK, Z.; KUŚTROWSKI, P.; DATKA, J. Hierarchic zeolites: Zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 82–88, 2013.

SCHMIDT, F.; LOHE, M. R.; BÜCHNER, B.; GIORDANINO, F.; BONINO, F.; KASKEL, S. Improved catalytic performance of hierarchical ZSM-5 synthesized by desilication with surfactants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 148–157, 2013.

SHAH, M.; DAI, J. J.; GUO, Q. X.; FU, Y. Products and production routes for the catalytic conversion of seed oil into fuel and chemicals: A comprehensive review. **Science China Chemistry**, v. 58, n. 7, p. 1110–1121, 2015.

SHAO, J.; FU, T.; MA, Q.; MA, Z.; ZHANG, C.; LI, Z. Controllable synthesis of nano-ZSM-5 catalysts with large amount and high strength of acid sites for conversion of methanol to hydrocarbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, n. June 2018, p. 122–132, 2019.

SHI, L.; XU, Y.; ZHANG, N.; LIN, S.; LI, X.; GUO, P.; LI, X. Direct synthesis of Al-SBA-15 containing aluminosilicate species plugs in an acid-free medium and structural adjustment by hydrothermal post-treatment. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 203, p. 281–290, 2013.

SILAGHI, M. C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, p. 82–96, 2014.

SILVESTRE-ALBERO, A.; GRAU-ATIENZA, A.; SERRANO, E.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; SILVESTRE-ALBERO, J. Desilication of TS-1 zeolite for the oxidation of bulky molecules. **Catalysis Communications**, v. 44, p. 35–39, 2014.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SINGH, S.; KUMAR, R.; SETIABUDI, H. D.; NANDA, S.; VO, D. V. N. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review. **Applied Catalysis A: General**, v. 559, n. April, p. 57–74, 2018.

SOCCI, J.; OSATIASHTIANI, A.; KYRIAKOU, G.; BRIDGWATER, T. The catalytic cracking of sterically challenging plastic feedstocks over high acid density Al-SBA-15 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 570, n. November 2018, p. 218–227, 2019.

SUÁREZ, N.; PÉREZ-PARIENTE, J.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, A. Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the

cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 280, n. January, p. 144–150, 2019.

SUDARSANAM, P.; ZHONG, R.; VAN DEN BOSCH, S.; COMAN, S. M.; PARVULESCU, V. I.; SELS, B. F. Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 22, p. 8349–8402, 2018.

SVELLE, S.; SOMMER, L.; BARBERA, K.; VENNESTRØM, P. N. R.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K. P.; BORDIGA, S.; PAN, Y. H.; BEATO, P. How defects and crystal morphology control the effects of desilication. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 38–47, 2011.

SZCZODROWSKI, K.; PRÉLOT, B.; LANTENOIS, S.; DOUILLARD, J. M.; ZAJAC, J. Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 124, n. 1–3, p. 84–93, 2009.

TALEBIAN-KIAKALAEH, 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.

TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118–127, 2013.

THOMMES, M. **Chapter 15 Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption**. [s.l.] Elsevier B.V., 2007. v. 168
TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. [s.l.] Elsevier, 2007.

TSUKUDA, E.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 9, p. 1349–1353, 2007.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Glycerochemistry and glycerol valorization. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 106–116, 2013.

VELUTURLA, S.; ARCHNA, N.; SUBBA RAO, D.; HEZIL, N.; INDRAJA, I. S.; SPOORTHI, S. Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review. **Biofuels**, v. 9, n. 3, p. 305–314, 2018.

WANG, Y.; SONG, J.; BAXTER, N. C.; KUO, G. T.; WANG, S. Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites by solid-state crystallization and their catalytic properties. **Journal of Catalysis**, v. 349, p. 53–65, 2017.

WRIGHT, P. A.; LOZINSKA, M. **Zeolites and Ordered Porous Solids: Fundamentals**

and Applications. [s.l: s.n.].

XING, S.; LV, P.; FU, J.; WANG, J.; FAN, P.; YANG, L.; YUAN, Z. Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 316–327, 2017.

YANG, R. T. Zeolites and Molecular Sieves. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**, v. 1862, p. 157–190, 2003.

YARIPOUR, F.; SHARIATINIA, Z.; SAHEBDELFAR, S.; IRANDOUKHT, A. Conventional hydrothermal synthesis of nanostructured H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 260–269, 2015.

YOO, W. C.; ZHANG, X.; TSAPATSI, M.; STEIN, A. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, n. 1, p. 147–157, 2012.

YU, D. K.; FU, M. L.; YUAN, Y. H.; SONG, Y. B.; CHEN, J. Y.; FANG, Y. W. One-step synthesis of hierarchical-structured ZSM-5 zeolite. **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 44, n. 11, p. 1363–1369, 2016.

ZHANG, J.; LI, X.; LIU, J.; WANG, C. A comparative study of MFI zeolite derived from different silica sources: Synthesis, characterization and catalytic performance. **Catalysts**, v. 9, n. 1, 2019.

ZHANG, K.; OSTRAAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3–15, 2016.

ZHENG, X.; DONG, B.; YUAN, C.; ZHANG, K.; WANG, X. Direct synthesis, characterization and catalytic performance of Al-SBA-15 mesoporous catalysts with varying Si/Al molar ratios. **Journal of Porous Materials**, v. 20, n. 3, p. 539–546, 2013.

ZONES, S. I.; YUEN, L. T. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials.** [s.l: s.n.].

ZOU, B.; REN, S.; YE, X. P. Glycerol Dehydration to Acrolein Catalyzed by ZSM-5 Zeolite in Supercritical Carbon Dioxide Medium. **ChemSusChem**, v. 9, n. 23, p. 3268–3271, 2016.

ZOUBIDA, L.; HICHEM, B. The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5. In: **Nanocrystals and Nanostructures.** [s.l.] InTech, 2018. v. 32p. 137–144.

ANEXO I

Na Tabela 11 abaixo encontram-se as massas dos reagentes para os diferentes teores de alumínio utilizados.

Tabela 11 – Reagentes e suas respectivas massas utilizadas na síntese das amostras de AISBA-15.

Razão Si/Al	Pluronic® P-123 (g)	Al₂(SO₄)₃.16H₂O (g)	TEOS (g)	Água deionizada (g)
AISBA15-10	21	14,26	47,14	517,59
AISBA15-20	21	7,22	47,71	523,82
AISBA15-50	21	2,91	48,06	527,63