



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTERIFICAÇÃO DE GLICEROL COM ÁCIDO BENZOICO SOBRE ZEÓLITAS
H-ZSM-5 HIERÁRQUICAS INCORPORADAS COM Zr OU Nb**

DOUTORANDO: VINÍCIUS DE MACEDO
ORIENTADOR: PROF. DR. ERNESTO ANTONIO URQUIETA-GONZÁLEZ

SÃO CARLOS – SP

2020

VINÍCIUS DE MACEDO

**ESTERIFICAÇÃO DE GLICEROL COM ÁCIDO BENZOICO SOBRE ZEÓLITAS
H-ZSM-5 HIERÁRQUICAS INCORPORADAS COM Zr OU Nb**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González.

SÃO CARLOS - SP

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Folha de aprovação

Membros da banca examinadora da Defesa de Tese de Vinícius de Macedo apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, em 19 de março de 2020:

Banca Examinadora:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



Dilson Cardoso
UFSCar



Leandro Martins
UNESP

P/ 

Thiago de Melo Lima
UFF



Diógenes Honorato Piva
UFSCar

Dedicatória

Dedico esta Tese aos meus pais,
Eurico Borges de Macedo e Claire Concatto
de Macedo e a minha irmã Melissa de
Macedo.

A memória de João Alberto
Berthier Vieira.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio incondicional para a continuidade de meus estudos.

Ao professor Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez pelo apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão de bolsa de doutorado.

À Professora Dra. Patrícia Moreira Lima pelas contribuições realizadas nas bancas de acompanhamento e qualificação de tese de doutorado.

Ao Professor Dr. Marcio Weber Paixão pelas contribuições realizadas na banca de acompanhamento de tese de doutorado.

Ao Dr. Diógenes Honorato Piva pelas contribuições, discussões e pelas participações nas bancas de acompanhamento, qualificação e defesa de tese de doutorado.

Ao Professor Dr. Leandro Martins pelas participações nas bancas de qualificação e defesa de tese de doutorado.

Ao Professor Dr. Dilson Cardoso pela participação na banca de defesa de tese de doutorado.

Ao Professor Dr. Thiago de Melo Lima pela participação na banca de defesa de tese de doutorado.

À Dra. Cristiane Alves Pereira pela paciência, incentivo e treinamento nos diversos equipamentos do Centro de Pesquisas em Matérias avançadas e Energia (CPqMAE).

À pesquisadora do Laboratório de Catálise Aplicada (LACAP) do CPqMAE, Dra. Edilene Deise da Silva pelo auxílio nas caracterizações por difratometria de raios X, fisissorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas de laboratório Domingos Sergio Araújo da Silva, Diógenes Honorato Piva, Ricardo José Passini, Rafael Luiz Temóteo, Monize Picinini, Juliana Floriano, Lucas Bosco, Genoveva Celia Cahui Aduviri, Rafael Oliveira Paes de Lima, William Nova Castelblanco, Igor Marafon Rodegheri pela troca de experiências, discussão de resultados e incentivo durante a realização do trabalho.

À Genoveva Celia Cahui Aduviri e Rafael Oliveira Paes de Lima pelas análises de difratometria de raios X.

Ao Professor Dr. Nerilso Bocchi pela permissão da utilização da caixa seca do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica no Departamento de Química.

À doutoranda Juliana Bruneli Falcheto pela ajuda, treinamento e paciência durante as atividades na caixa seca no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica no Departamento de Química.

Ao Dr. Bruno Henrique Ramos de Lima pela permissão, treinamento e paciência no uso da caixa seca do laboratório do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) no CPqMAE.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, especialmente ao técnico de microscopia Vitor A. S. Mendes.

À técnica de laboratório do DEQ da UFSCar Dra. Alexandra M. Gonçalves pelos ensinamentos de cromatografia e digestão de amostras para análise química.

À Universidade Federal de São Carlos, ao Departamento de Engenharia Química e ao Centro de Pesquisa em Materiais Avançados e Energia pela infraestrutura disponibilizada.

Ao Centro de Excelência para Pesquisa em Química Sustentável (CERSusChem).

A todos que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

RESUMO

Zeólitas ácidas são aluminossilicatos microporosos cristalinos formados por tetraedros de Si e Al cujos AlO_4^- são balanceados por prótons (H^+), gerando acidez de Brønsted. A acidez de Lewis é atribuída a presença de espécies de alumínio extrarrede e heteroátomos tipo Zr^{4+} e Nb^{5+} tetracoordenados em sua estrutura. Os sítios ácidos desses heteroátomos são considerados como tolerantes a água. Já foi demonstrado que pelo ajuste das propriedades texturais e ácidas de zeólitas H-ZSM-5 e H-mordenita pela remoção parcial de Si, Al e ou pela incorporação dos átomos supracitados melhorou-se a atividade desses catalisadores em reações de esterificação. Neste contexto, propõem-se a utilização de zeólitas ácidas, modificadas por tratamentos pós-síntese de dessilicalização e incorporação de Zr ou Nb, para serem utilizadas na esterificação direta entre glicerol e ácido benzoico sem a utilização de solventes para a síntese de α -monobenzoato de glicerol (α -MBG). O α -MBG é uma importante molécula utilizada como plataforma no desenvolvimento de fármacos como o carvedilol e propranolol. Porém, sua síntese é pouco estudada, sua formação é lenta e ele pode ser degradado em meios ácidos, o que estimula estudos para melhorar a sua obtenção. Para este fim, esta tese apresenta a incorporação de diferentes teores de Zr ou Nb em zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas utilizando abordagem de incorporação no estado sólido. Os resultados obtidos nos difratogramas de DRX das zeólitas incorporadas identificaram a formação da fase tetragonal de zircônia em teores elevados de Zr e da fase pseudo-hexagonal da nióbia em todos os teores de Nb. As imagens de mapeamento químico obtido por EDX mostraram que em elevados teores ocorreu elevada aglomeração dos átomos de Zr incorporados, principalmente nas bordas dos cristais das zeólitas, enquanto que o Nb aglomerou formando partículas. As bandas dos espectros de DRIFTS referentes as vibrações de hidroxilas (νOH) de grupos silanóis apresentaram aumento de intensidade após dessilicalização, indicando aumento na população dessas espécies. Após incorporação de Zr ou Nb, essas intensidades diminuíram indicando a formação de ligações Si-O-Zr ou Si-O-Nb e efetiva incorporação desses átomos à estrutura das zeólitas. Os DRIFTS obtidos após adsorção/dessorção de piridina identificaram que relação entre sítios ácidos de Lewis e de Brønsted (LAS/BAS) das zeólitas incorporadas diminuiu. Porém, somente com as amostras incorporadas com Zr, conforme o aumento no teor desse átomo, a LAS/BAS também aumentava. Observou-se que a seletividade da reação utilizando as zeólitas foi de 100% ao α -MBG e a zeólita dessilicalizada com uma concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH incorporada com o teor máximo de Zr obteve o maior rendimento absoluto registrado de $350 \mu\text{mol}$ nas condições empregadas nesta tese.

Palavras-chave: glicerol, zirconoceno, nioboceno, mesoporos, sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

ABSTRACT

Acid zeolites are microporous aluminosilicates, which exhibit negative charged AlO_4^- tetrahedrons in its lattice balanced by protons (H^+), generating Brønsted acid sites (BAS). The Lewis acidity of zeolites is commonly accepted as caused by the presence of extraframework Al species (Al_{ef}) and also by heteroatoms, such as Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} or Nb^{5+} tetra-coordinated in its framework. The acidic sites of these heteroatoms are considered to be water tolerant. It has been shown that by adjusting the textural and acidic properties of H-ZSM-5 and H-mordenite zeolites by partially removing Si, Al and or by incorporating the aforementioned atoms, the activity of these catalysts in esterification reactions has been improved. In this context, it is proposed to use acid zeolites, modified by post-synthesis treatments of desilication and Zr or Nb incorporation, to be used in the direct esterification between glycerol and benzoic acid without the use of solvents for the synthesis of α -glycerol monobenzoate (α -MBG). The α -MBG is an important molecule used as a platform in the development of drugs such as carvedilol and propranolol. However, its synthesis is poorly studied, its formation is slow and it can be degraded in acidic media, which stimulates studies to improve its synthesis. So, this thesis presents the incorporation of different levels of Zr or Nb in desilicated ZSM-5 zeolites using the solid state incorporation approach. The results obtained in the XRD diffractograms of the incorporated zeolites identified the formation of the tetragonal phase of zirconia at high Zr contents and the pseudohexagonal phase of niobium in all Nb contents. The chemical mapping images obtained by EDX showed that at high Zr contents there was a high agglomeration of this atom, mainly at the edges of the zeolite crystals, while the Nb agglomerated forming particles. The bands of the DRIFTS spectra referring to the hydroxyl vibrations (νOH) of silanol groups showed an increase in intensity after desilication, indicating an increase in the population of these species. After incorporating Zr or Nb, these intensities decreased, indicating the formation of Si-O-Zr or Si-O-Nb bonds and effective incorporation of these atoms into the structure of zeolites. The DRIFTS obtained after adsorption/desorption of pyridine identified that the relationship between Lewis and Brønsted acid sites (LAS/BAS) of the incorporated zeolites decreased. However, only with samples incorporated with Zr, as the increase in its content, the LAS/BAS also increased. It was observed that the selectivity of the reaction using the zeolites was 100% to α -MBG and the sample desilicated by a concentration of 0.2 mol L^{-1} of NaOH incorporated with the maximum content of Zr reached the highest absolute yield registered of $350 \mu\text{mol}$ under the conditions used in this thesis.

Keywords: glycerol, zirconocene, niobocene, mesopores, Lewis and Brønsted acid sites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do glicerol.....	31
Figura 2 – Produção e comercialização mundial de biodiesel entre os anos de 2008 e 2016 e projeções para 2017 a 2025.	32
Figura 3 – Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel entre os anos de 2013-2015 e projeção para o ano de 2025.	33
Figura 4 – Esterificação entre glicerol e ABe para obtenção de α -MBG, DBG e TBG. Outros isômeros constitucionais foram omitidos pois o grupo aromático pode estar posicionado nas posições α ou β do glicerol.	34
Figura 5 – Mecanismo proposto de reação de esterificação catalisada por um ácido de Brønsted entre ABe e metanol. a) Mecanismo simplificado da reação de esterificação e b) Mecanismo completo da reação de esterificação.....	35
Figura 6 – Mecanismo genérico da reação de esterificação sobre catalisador heterogêneo com presença exclusiva de LAS.....	36
Figura 7 – Difratoograma típico de zeólita H-ZSM-5 com estrutura MFI. Os números indicam os índices de Miller dos respectivos planos que satisfazem a equação de Bragg..	42
Figura 8 – Representação dos diferentes tipos de seletividade da reação impostos pelos sistemas de poros de zeólitas.....	43
Figura 9 – a) Célula unitária e b) Sistema tridimensional de poros da zeólita ZSM-5.	44
Figura 10 – Mecanismo proposto de reação de esterificação de AFe e etanol sobre zeólita H-faujasita com presença exclusiva de BAS. As moléculas dos reagentes não estão representadas como adsorvidas nos sítios catalíticos para diminuir espaço da figura e melhorar visualização. Assim, supõem-se que as moléculas estejam adsorvidas nos BAS da zeólita faujasita.	45
Figura 11 – Mecanismo proposto do procedimento de incorporação de cátions M^{4+} na estrutura de zeólitas. a) Procedimento em duas etapas com a desaluminização e posterior incorporação em uma zeólita beta, b) Procedimento utilizando uma etapa; dessilicalização e incorporação simultânea. Em ambos os casos, M é referente ao cátion metálico que se deseja incorporar.	51
Figura 12 – Estrutura química dos reagentes precursores de Zr e Nb: a) cloreto de zirconoceno e b) cloreto de nioboceno.....	57
Figura 13 – Fluxograma de obtenção das zeólitas HZ, DS02 e DS04 incorporadas com Zr ou Nb.	58

Figura 14 – a) Difratoogramas de raios X das amostras HZ, DS02 e DS04 e b) Difratoogramas de raios X na região entre 22,5° e 25,0° (2θ).	69
Figura 15 – Micrografias obtidas por MEV dos cristais da amostra precursora e das amostras dessilicalizadas: a) HZ, b)DS02 e c)DS04.	71
Figura 16 – a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a -196 °C. Os gráficos foram deslocados em 100 cm ³ g ⁻¹ verticalmente para melhor visualização. Os símbolos cheios nas isotermas representam a adsorção e os símbolos vazios representam a dessorção de N ₂ . b) Curva de distribuição de diâmetros de poros obtida pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) na adsorção de N ₂ . Ambos os gráficos são das amostras HZ, DS02 e DS04.	72
Figura 17 – Espectros de infravermelho das amostras HZ, DS02 e DS04.....	75
Figura 18 – Gráfico de interação para as médias da razão entre as áreas cromatográficas do α -MBG e do MBe em função da razão molar Gli:ABe em diferentes temperaturas.	82
Figura 19 – Rendimento absoluto de α -MBG e conversão de ABe sobre as zeólitas HZ, DS02 e DS04. Condições da reação: temperatura de 95 °C, 5 h, razão molar Gli:ABe = 4:1 e 0,079 g de catalisador. O branco foi obtido nas mesmas condições reacionais do que as zeólitas.	84
Figura 20 – Reação entre glicerol e ácido benzoico formando o composto α -MBG e água nas condições experimentais aplicadas neste estudo.	85
Figura 21 – a) Difratoogramas de raios X das amostras HZZRs, b) Difratoogramas de raios X das amostras HZZRs mostrando a região entre 28° e 65° (2θ) e c) Difratoogramas de raios X das amostras HZZRs mostrando a região entre 22° e 26° (2θ).	87
Figura 22 – a) Difratoogramas de raios X das amostras DS02ZRs, b) Difratoogramas de raios X das amostras DS02ZRs mostrando a região entre 28° e 65° (2θ) e c) Difratoogramas de raios X das amostras DS04ZRs mostrando a região entre 22° e 26° (2θ).	88
Figura 23 – a) Difratoogramas de raios X das amostras DS04ZRs, b) Difratoogramas de raios X das amostras DS04ZRs mostrando a região entre 28° e 65° (2θ) e c) Difratoogramas de raios X das amostras DS04ZRs mostrando a região entre 22° e 26° (2θ).	89
Figura 24 – Espectros de DRIFTS dos grupos de amostras: a) HZZRs, b) DS02ZRs e c) DS04ZRs.	93
Figura 25 – Espectros de DRS-UV-Vis das amostras: a) HZZRs, b) DS02ZRs e c)DS04ZRs.	95

Figura 26 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a -196 °C das amostras: a) HZZRs, b) DS02ZR _s e c) DS04ZR _s . Os gráficos foram deslocados em 100 cm ³ g ⁻¹ verticalmente para melhor visualização. Os símbolos cheios representam a adsorção e os símbolos vazios representam a dessorção de N ₂	97
Figura 27 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra HZZR1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	99
Figura 28 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra HZZR4. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	100
Figura 29 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra HZZR15. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	101
Figura 30 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02ZR1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	101
Figura 31 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02ZR4. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	102
Figura 32 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02ZR15. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	103
Figura 33 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04ZR1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	103
Figura 34 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04ZR4. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	104
Figura 35 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04ZR15. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.	105
Figura 36 – Evolução da relação LAS/BAS conforme aumento no teor de Zr.	107
Figura 37 – Representação esquemática da Incorporação de Zr por reação no estado sólido após geração de grupos silanóis por dessilicalização da zeólita HZ.	110

Figura 38 – Rendimento absoluto de α -MBG e conversão de ABe sobre as zeólitas a) HZZRs, b) DS02ZR e c) DS04ZR. Condições da reação: temperatura de 95 °C, 5 h, razão molar Gli:ABe = 4:1 e 0,079 mg de catalisador. O branco foi obtido nas mesmas condições reacionais do que as zeólitas.....	112
Figura 39 – a) Difrátogramas de raios X das amostras DS02NBs, b) Difrátogramas de raios X das amostras DS02NBs ampliado entre 20° e 30° (2 θ), c) Difrátogramas de raios X das amostras DS02NBs ampliado entre 35° e 60° (2 θ) e d) Difrátogramas de raios X das amostras DS02NBs ampliada entre 22° e 26° (2 θ) ampliada. Os asteriscos indicam os picos de difração pertencentes a fase cristalina da nióbia.....	114
Figura 40 – a) Difrátogramas de raios X das amostras DS04NBs, b) Difrátogramas de raios X das amostras DS04NBs ampliado entre 20° e 30° (2 θ), c) Difrátogramas de raios X das amostras DS04NBs ampliado entre 35° e 60° (2 θ) e d) Difrátogramas de raios X das amostras DS04NBs ampliada entre 22° e 26° (2 θ) ampliada. Os asteriscos indicam os picos de difração pertencentes a fase cristalina da nióbia.....	116
Figura 41 – Espectros de infravermelho das amostras DS02NBs e DS04NBs.....	120
Figura 42 – Espectros de DRS-UV-Vis das amostras DS02NBs e DS04NBs.....	121
Figura 43 – a) Imagens no modo HAADF – STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02NB1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.....	123
Figura 44 – a) Imagens no modo HAADF – STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02NB15. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.....	124
Figura 45 – a) Imagens no modo HAADF – STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04NB1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.....	125
Figura 46 – a) Imagens no modo HAADF – STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04NB4. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.....	125
Figura 47 – Rendimento absoluto de α -MBG e conversão de ABe sobre as zeólitas a) DS02NBs e b) DS04NBs. Condições da reação: temperatura de 95 °C, 5 h, razão molar Gli:ABe = 4:1 e 0,079 mg de catalisador. O branco foi obtido nas mesmas condições reacionais do que as zeólitas.....	128

Figura A1 – Difractogramas de raios X da amostra HZ coletados em diferentes datas.....	151
Figura B1– Área integrada dos picos de difração entre 22,5° e 25,0° (2θ) das amostras HZ, DS02 e DS04.	152
Figura B2– Difractogramas de DRX do sólido desconhecido formado na base do reator de quartzo durante a calcinação das amostras e do dicloreto de zirconoceno.....	152
Figura C1 – Curva de calibração da concentração de α -MBG em função da razão entre as áreas do α -MBG e do MBe obtidas pela análise cromatográfica. A partir deste gráfico foi obtida a Equação 3 para o cálculo de $C_{\alpha\text{-MBG}}$	153
Figura D1 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras HZ, DS02 e DS04. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm^{-1} -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm^{-1} – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm^{-1} – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R^2 superiores a 0,99.	154
Figura D 2 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras HZZRs. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm^{-1} -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm^{-1} – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm^{-1} – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R^2 superiores a 0,99.	155
Figura D3 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras DS02ZRs. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm^{-1} -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm^{-1} – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm^{-1} – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R^2 superiores a 0,99.	156
Figura D4 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras DS04ZRs. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm^{-1} -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm^{-1} – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm^{-1} – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R^2 superiores a 0,99.	157

Figura D 5 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras DS02NBs, DS02NB4, DS02NB15 e DS04NB4. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm ⁻¹ -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm ⁻¹ – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm ⁻¹ – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R2 superiores a 0,99.....	158
Figura F1– Imagem em HAADF – STEM e linha de varredura das amostras a) HZZR1, b) HZZR4, c) HZZR15, d) DS02ZR1, e) DS02ZR4, f) DS02ZR15, g) DS04ZR1, h) DS04ZR4 e i) DS04ZR15.....	161
Figura F2 – Imagem em HAADF – STEM e linha de varredura das amostras a) DS02NB1, DS02NB15, c) DS04NB1 e d) DS04NB4.	161
Figura G1 – Cromatograma da alíquota da reação utilizando a amostra DS02ZR15 como catalisador.....	162
Figura G2 – t-plot das amostras HZ, DS02 e DS04.	162
Figura Anexo B1 – Mecanismo de incorporação de Nb na estrutura de uma sílica mesoporosa MCM-41 em etapas utilizando dicloreto de nioboceno. As sílicas sofreram pré-tratamento térmico com ar seco a 500 °C durante 1h.....	164
Figura Anexo B2 – a) Zeólita H-ZSM-5 (Si/Al = 15,7) dessilicalizada por solução de NaOH 0,5 mol L ⁻¹ ; 4 h, 70 °C; obtidas por YUAN et al., 2014. b) e c) o número 1 é referente à zeólita H-ZSM-5 (Si/Al = 35) precursora e o número 2 indica a amostra dessilicalizada por solução de NaOH 0,2 mol L ⁻¹ . Os demais números referem-se a outros tipos de tratamento pós-síntese que não serão discutidos neste texto; obtidas por GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006. Apesar das imagens serem de fontes diferentes, a totalidade da imagem tem o objetivo de mostrar algumas das consequências do tratamento de dessilicalização de amostras de zeólitas H-ZSM-5.	164
Figura Anexo B3 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de três zeólitas ZSM-5 comerciais. Cada gráfico apresenta duas isotermas; uma da amostra precursora e outra da amostra após tratamento de dessilicalização. Condições do tratamento (NaOH 0,2 mol L ⁻¹ , temperatura de 65 °C e tempo de 30 min). Símbolos vazios	

indicam a adsorção de N₂ e símbolos cheios indicam a dessorção. O número entre parênteses indica a razão Si/Al de cada uma das zeólitas antes da dessilicalização.

..... 165

Figura Anexo B4 – DRS-UV-VIS e DRIFTS de zeólitas beta obtidas por incorporação de Zr após tratamento de desaluminização e incorporação no estado sólido (Zr-Beta) e desaluminização parcial, dessilicalização e desaluminização total (Meso-Zr-Beta) utilizando Cp₂ZrCl₂ como precursor metálico. H-Beta se refere à amostra precursora, Meso-Beta a amostra precursora dessilicalizada após desaluminização parcial e Meso-Si-Beta se refere a amostra precursora após desaluminização parcial, dessilicalização e desaluminização total..... 165

Figura Anexo B5 – DRS-UV-VIS e DRIFTS de zeólitas beta obtidas por incorporação de Nb após tratamento de desaluminização e incorporação com uma solução alcoólica (isopropanol) utilizando etóxido de nióbio..... 165

Figura Anexo B6 – FTIR utilizando piridina como molécula sonda. Em ambos os espectros está sendo demonstrado o efeito do aumento da temperatura de dessorção e a evolução das bandas referente à vibração da molécula de piridina adsorvida em SAB e em SAL. a) Incorporação de Zr em uma zeólita beta após desaluminização parcial por ácido oxálico, seguido de dessilicalização e posterior desaluminização total com ácido nítrico (SONG et al., 2017) e b) mesmo procedimento do que em a), no entanto comparando Ti, Zr e Sn em zeólita beta (TANG et al., 2015a)..... 166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura, quantidades de precursor metálico e percentual mássico teórico de Zr e Nb utilizados nas amostras submetidas ao processo de incorporação pós-síntese.	59
Tabela 2 – Quantidade mássica e molar de cada reagente e quantidade de zeólita utilizadas durante a reação catalítica de esterificação de glicerol e ABe.....	64
Tabela 3 – Programação de temperaturas utilizada no cromatógrafo para separação dos diversos compostos analisados.....	65
Tabela 4 – Quantidade utilizada de α -MBG no preparo de quatro soluções metanólicas padronizadas e suas respectivas concentrações molares, necessárias para montagem da curva de calibração utilizada para o cálculo do rendimento absoluto de α -MBG.	66
Tabela 5 – Cristalinidade relativa das amostras dessilicalizadas calculadas pela área dos picos entre 22,5 ° e 25,0° e razão molar Si/Al _{global}	70
Tabela 6 – Propriedades texturais das amostras HZ, DS02 e DS04.....	74
Tabela 7 – Propriedades ácidas das zeólitas HZ, DS02 e DS04.....	78
Tabela 8 – Percentual mássico de Zr experimental nas amostras submetidas ao tratamento de incorporação pós-síntese.....	91
Tabela 9 – Propriedades texturais das amostras HZ, DS02 e DS04 incorporadas com diferentes teores de Zr.	98
Tabela 10 – Propriedades ácidas das zeólitas HZZRs, DS02ZR _s e DS04ZR _s	106
Tabela 11 – Percentual mássico experimental de Nb (m/m) nas amostras submetidas ao tratamento de incorporação pós-síntese.....	119
Tabela 12 – Propriedades ácidas das amostras DS02NB _s e DS04NB _s	126
Tabela C1 – Dados para obtenção da curva de calibração da concentração de α -MBG utilizando MBe como padrão interno. Cada solução padrão preparada foi injeta três vezes e foram utilizados os resultados da razão entre as áreas do analito e do padrão interno para obtenção da curva de calibração e da equação.	153
Tabela E1 – Planilhas de cálculos utilizadas para obtenção do diâmetro cinético do glicerol.	159

Tabela E2– Planilhas de cálculos utilizadas para obtenção do diâmetro cinético do ABe. ...	159
Tabela E3 – Planilhas de cálculos utilizadas para obtenção do diâmetro cinético do α -MBG.	160

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Resumo dos doze princípios básicos de química verde.....	40
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$A_{\alpha\text{-MBG}}$ – Área integrada do α -MBG obtida no cromatograma

A_{MBe} – Área integrada do MBe obtida no cromatograma

$A_{\alpha\text{-MBG}}/A_{\text{MBe}}$ – Razão entre as áreas do α -MBG e MBe obtidas no cromatograma

α -MBG – Alfa monobenzoato de glicerol

AAc – Ácido acético

A_B - Área integrada do espectro de piridina referente a adsorção de piridina em BAS

ABe – Ácido benzoico

AFe – Ácido fenilacético

A_L – Área integrada do espectro de piridina referente a adsorção de piridina em LAS

ALa – Ácido láurico

ALe – Ácido levulínico

Al_{ef} – Alumínio presente fora da estrutura da zeólita (*extraframework aluminum*)

A_r – Área integrada dos picos de difração entre $22,5^\circ$ e 25° da amostra HZ

A_x – Área integrada dos picos de difração entre $22,5^\circ$ e 25° (2θ) das amostras DS02 ou DS04

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BAS – Sítio ácido de Brønsted

BJH – Método de Barret-Joyner-Halenda para obtenção da distribuição do tamanho de poros

$C_{\alpha\text{-MBG}}$ – Concentração de α -MBG na solução injetada no cromatógrafo

$C_{\alpha\text{-MBG(Reação)}}$ – Concentração de α -MBG presente no meio reacional diluído

CALB – *Candida Antarctica Lipaze B*

CAS# – Número de registro único de um composto químico, polímero, sequência biológica ou liga metálica no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, subdivisão da *Chemical American Society*.

CDTP – Curva de distribuição de tamanho de poros

Cp – Ciclopentadienila

Cp_2NbCl_2 – dicloreto de nioboceno

Cp_2ZrCl_2 – dicloreto de zirconoceno

CPqMAE – Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia

C_{Rel} – Cristalinidade relativa

DBG – Dibenzoato de glicerol

DEMa – Departamento de Engenharia de Materiais

DEQ – Departamento de Engenharia Química

DQ – Departamento de Química

DRIFTS – Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

DRS-UV-Vis – Espectroscopia de refletância difusa na região ultravioleta e visível

DRX – Difração de raios X

DS02 – Nomenclatura dada a amostra HZ após tratamento alcalino com 0,2 mol L⁻¹ de NaOH

DS02NBs – Nomenclatura dada ao grupo de amostras DS02 incorporadas com diferentes teores de Nb

DS02ZRs – Nomenclatura dada ao grupo de amostras DS incorporadas com diferentes teores de Zr

DS04 – Nomenclatura dada a amostra HZ após tratamento alcalino com 0,4 mol L⁻¹ de NaOH

DS04NBs – Nomenclatura dada ao grupo de amostras DS04 incorporadas com diferentes teores de Nb

DS04ZRs – Nomenclatura dada ao grupo de amostras DS04 incorporadas com diferentes teores de Zr

EA – Eficiência atômica

EDX – espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Fator E – Razão entre a massa total de resíduo gerado e a massa total de produto

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

GCMS - Cromatografia em fase gasosa com espectroscopia de massas

Gli – Glicerol

GSK – GlaxoSmithKlein – companhia farmacêutica multinacional britânica

H-beta – Zeólita beta na sua forma protônica (ácida)

H-faujasita – Zeólita faujasita na sua forma protônica (ácida)

H-mordenita – Zeólita mordenita na sua forma protônica (ácida)

H-USY – Zeólita faujasita ultra estável na sua forma protônica (ácida)

H-Y – Zeólita faujasita na sua forma protônica (ácida)

H-ZSM-5 – *Zeolite Socony Mobil number five*, zeólita pertencente à família MFI na sua forma protônica (ácida)

HAADF – STEM – Microscopia eletrônica de varredura por transmissão de campo escuro em alto ângulo

HZ – Nomenclatura dada a zeólita H-ZSM-5 precursora

HZZRs – Nomenclatura dada ao grupo de amostras HZ incorporadas com diferentes teores de Zr

IF – Infravermelho

IZA – Associação Internacional de Zeólitas

ICP-OES – Espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

JCPDS – Comissão Mista de Normas de Difração de Pós

KIT – 5 e KIT – 6 – Famílias de sílicas mesoporosas

LAS – Sítio ácido de Lewis

LAS/BAS – Razão entre as áreas dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural

MBe – Metil benzoato

MCT – Mercúrio Cadmio Telúrio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFI – Família de zeólitas com estrutura contendo unidades pentasil

Mols _{α -MBG} – Rendimento absoluto de α -MBG

MM _{α -MBG} – Massa molar do α -MBG

MM_M – Massa molar do Nb ou do Zr

MM_{MBe} – Massa molar do MBe

MM_p – Massa molar do Cp₂NbCl₂ ou Cp₂ZrCl₂

m_p – Massa de Cp₂NbCl₂ ou Cp₂ZrCl₂

m_z – Massa de zeólita

Na-ZSM-5 – *Zeolite Socony Mobil number five*, zeólita pertencente à família MFI na sua forma sódica

OECD-FAO – *Organization for Economic Co-operation and Development and the Food and Agriculture Organization of the United Nations*

PTFE – Politetrafluoretileno

R_{Teo}^{Eq} – Rendimento absoluto teórico no equilíbrio

R_{Teo}^{Max} – Rendimento absoluto teórico máximo

SBA-15 – Material mesoporoso a base de sílica com estrutura cúbica (*Santa Barbara Amorphous*, n° 15)

S_{ext} – Área externa das zeólitas

Si/Al – Razão molar entre átomos de silício e alumínio constituintes de uma zeólita

SSZ – 31 – Família de zeólitas com estrutura do tipo chabasita

TBG – Tribenzoato de glicerol

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TLL – *Thermomyces Lanuginosus*

TPD_{NH3} – Dessorção de amônia a temperatura programada

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UTD-1 – Zeólita com estrutura DON (*University of Texas at Dallas, number one*)

V_{aliquota} – Volume de alíquota retirada do meio reacional diluído

V_{meso} – Volume de mesoporos

V_{micro} – Volume de microporos

V_{Reação} – Volume total utilizado no reator de reação

V_{total} – Volume total de poros

V_{vial1,5mL} – Volume utilizado no *vial* de diluição de 1,5 mL

X_{ABe} – Conversão de ABe

%M_{Teo} – Percentual mássico teórico de M (Zr ou Nb)

%Nb_{Teo} – Percentual mássico teórico de Nb

%Zr_{Teo} – Percentual mássico teórico de Zr

%M_{exp} – Percentual mássico experimental de M (Zr ou Nb)

%Nb_{exp} – Percentual mássico experimental de Nb

%Zr_{exp} – Percentual mássico experimental de Zr

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
2 REVISÃO DA LITERATURA	31
2.1 REAÇÕES DE VALORIZAÇÃO DO GLICEROL	31
2.1.1 Mecanismos propostos de esterificação	35
2.1.2 Esterificação sobre catalisadores sólidos	36
2.2 QUÍMICA VERDE	39
2.3 ZEÓLITAS	41
2.3.1 Esterificação de glicerol sobre zeólitas	44
2.3.2 Zeólitas hierárquicas	46
2.3.2.1 Dessilicalização	47
2.3.3 Incorporação de metais em zeólitas	49
3 OBJETIVOS	55
3.1 OBJETIVO GERAL	55
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 ZEÓLITAS	56
4.2 MODIFICAÇÕES NAS ZEÓLITAS	56
4.2.1 Obtenção das zeólitas na forma ácida	56
4.2.2 Dessilicalização	56
4.2.3 Obtenção de zeólitas incorporados com zircônio ou nióbio	57
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	59
4.3.1 Difractometria de Raios X	59
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	60
4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão	60
4.3.4 Espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente	61
4.3.5 Fisissorção de nitrogênio	61
4.3.7 Espectroscopia por refletância difusa na região ultravioleta e visível	62
4.3.8 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier	63
4.3.9 Testes catalíticos	64

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE DE DESSILICALIZAÇÃO.....	69
5.1.1 Difratomia de raios X e análise química	69
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	71
5.1.3 Fisissorção de nitrogênio	72
5.1.4 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	75
5.1.5 Investigação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier	77
5.1.6 Atividade catalítica das amostras HZ, DS02 e DS04.....	80
5.2 INCORPORAÇÃO PÓS-SÍNTESE DE Zr NAS ZEÓLITAS HZ, DS02 E DS04	85
5.2.1 Difratomia de raios X	86
5.2.2 Espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente.....	91
5.2.3 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	92
5.2.4 Espectroscopia por refletância difusa na região ultravioleta e visível.....	94
5.2.5 Fisissorção de nitrogênio	97
5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão	99
5.2.7 Investigação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier	106
5.2.8 Atividade catalítica das amostras HZZRs, DS02ZZRs e DS04ZZRs.....	111
5.3 INCORPORAÇÃO PÓS-SÍNTESE DE Nb NAS ZEÓLITAS DS02 E DS04	113
5.3.1 Difratomia de raios X	113
5.3.2 Espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente.....	118
5.3.3 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	119
5.3.4 Espectroscopia por refletância difusa na região ultravioleta e visível.....	121
5.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão	123
5.3.6 Investigação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier	126
5.3.7 Atividade catalítica das amostras DS02NBs e DS04NBs.....	128
6. CONCLUSÃO.....	130
REFERÊNCIAS	132

APÊNDICE A	151
APÊNDICE B.....	152
APÊNDICE C	153
APÊNDICE D	154
APÊNDICE E.....	159
APÊNDICE F.....	161
APÊNDICE G.....	162
ANEXO A.....	163
ANEXO B.....	164

1 INTRODUÇÃO

Reações de esterificação possuem relevante importância em diferentes tipos de indústrias, tais quais as de cosméticos, alimentícia e farmacêutica e são geralmente catalisadas por ácidos fortes, tipo o H_2SO_4 e HCl , entre outros (HATTORI; ONO, 2015; KOSOVÁ et al., 2015; OTERA; NISHIKIDO, 2009). Uma importante classe de ésteres são os ésteres de glicerol e eles podem ser usados de diferentes formas, como emulsificantes, como molécula plataforma na síntese de fármacos e como aditivo para o diesel, biodiesel e gasolina, entre outras. O glicerol, reagente utilizado na síntese desses ésteres, é um coproduto da indústria do biodiesel e a cada 1 kg do biocombustível produzido por transesterificação de óleos vegetais são gerados em torno de 100 g de glicerol. Esse fato gera sua abundância e diminui seu valor de mercado e esforços de setores de pesquisa e desenvolvimento vem sendo realizados para realizar sua valorização (ARTAMONOV et al., 1999; FERREIRA et al., 2009; GUERRERO-PEREZ et al., 2009; KOSOVÁ et al., 2015; PAGLIARO; ROSSI, 2010; PALACIOS et al., 2014; YE et al., 2013; ZHOU et al., 2008).

Moléculas oriundas da biomassa, assim como o glicerol, possuem uma série de grupos funcionais formados por átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, e suas transformações geralmente são realizadas em fase líquida e em temperaturas moderadas. Esses cuidados possuem a finalidade de controlar sua reatividade e evitar sua decomposição térmica durante essas transformações. Além disso, a catálise tradicional, que utiliza ácidos homogêneos inorgânicos e conceitos descobertos no início do século XX, geram impactos negativos, tais como resíduos excessivos, baixa seletividade ao produto de interesse e degradação ácida de produtos (ALBINI; PROTTI, 2016; SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007). Uma das soluções encontradas para diminuir esses impactos é o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais seletivos, eficientes e menos agressivos. Neste sentido, catalisadores heterogêneos como as zeólitas ácidas, amplamente utilizadas nas indústrias de conversão de petróleo, possuem destaque como substitutos promissores aos catalisadores ácidos homogêneos convencionais. Este destaque está vinculado a algumas de suas características, como sua acidez, facilidade de separação do meio reacional, estabilidade, segurança durante a manipulação, segurança aos equipamentos, facilidade de transporte, habilidade de modificação de suas propriedades texturais e ácidas de forma relativamente simples, entre outras (DAPSENS; MONDELLI; PÉREZ-RAMÍREZ, 2015; POSSATO et al., 2013; SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a).

Zeólitas ácidas são aluminossilicatos microporosos os quais possuem tetraedros de AlO_4^- carregados negativamente em sua estrutura cristalina, os quais são balanceados por prótons (H^+), gerando assim sítios ácido de Brønsted (BAS). A acidez de Lewis, por outro lado, é comumente atribuída a presença de espécies de alumínio que ocupam posições fora da estrutura das zeólitas (Al_{ef}). Além disso, é aceito que a presença de heteroátomos, tipo Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} e Nb^{5+} , tetracoordenados nas estruturas das zeólitas, geram sítios ácidos de Lewis (LAS) estruturais ditos tolerantes a presença de água (CORMA et al., 2009; SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a; TIOZZO et al., 2013b; WOLF et al., 2014).

Entretanto, além dos grupos funcionais, as moléculas de fontes renováveis geralmente são volumosas e sua difusão pelo interior dos microporos das zeólitas é dificultada ou impossibilitada e as reações acabam ocorrendo na superfície desses catalisadores. Este fato diminui a eficiência da zeólita, pois um menor número de sítios ativos são acessados e a seletividade de forma imposta pelos microporos é perdida. Uma das soluções encontradas para diminuir esta desvantagem é a aplicação de tratamentos alcalinos que acabam gerando o desenvolvimento de estrutura hierárquica de poros nas zeólitas (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; MILINA et al., 2012; POSSATO et al., 2013; VERBOEKEND et al., 2011; VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2011). O controle de alguns parâmetros desse tratamento, como temperatura, concentração de NaOH, entre outras, permite a obtenção controlada de zeólitas hierárquicas com melhor acessibilidade de reagentes e saída de produtos aos sítios ativos (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

Estudos utilizando zeólitas do tipo H-beta, H-mordenita, H-Y e H-ZSM-5 mostraram que elas são ativas em reações de esterificação em fase líquida com a utilização de diferentes tipos de substratos e reagentes. Como exemplo temos: a esterificação entre álcool benzílico com ácido hexanóico, metanol com ácido palmítico, etanol com ácido fenilacético e benzoico, isopropanol, *t*-butanol, *p*-cresol e lactose com ácido láurico, resorcinol com ácido benzoico, glicerol com ácido acético, levulínico e láurico, entre outros. Porém, é discutido que zeólitas que possuem maiores razões Si/Al tendem a ser mais efetivas nesse tipo de reação pois quanto menor a quantidade de Al, maior a hidrofobicidade. Reações de esterificação geram água como subproduto e materiais hidrofóbicos tendem a removê-la deslocando o equilíbrio da reação para a formação de produtos. Além disso, zeólitas com sistemas tridimensionais de poros se mostraram mais ativas do que as bidimensionais apesar dessas últimas possuírem tamanhos de poros maiores (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2019; CORMA et al., 1989a; ENAYATI; GONG; ABBASPOURRAD, 2019; GONÇALVES et al., 2008;

HEYKANTS et al., 1997; HOEFNAGEL; VAN BEKKUM, 1993; MACHADO et al., 2000; MILINA et al., 2013; POPOVA et al., 2017; PRINSEN; LUQUE; GONZÁLEZ-ARELLANO, 2018; SHETTI et al., 2008; SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006). Apesar de serem ativas nessas reações, sua atividade pode ser aperfeiçoada, por exemplo, zeólitas H-ZSM-5 dessilicalizadas e H-mordenita desaluminizadas e incorporadas com Zr apresentaram maiores conversões e seletividades diferentes em relação as não tratadas. Elas foram empregadas como catalisadores nas reações de esterificação entre glicerol e ácido acético (AAc) e entre álcool benzílico e ácido hexanóico. O motivo desta maior atividade foi atribuído a melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos, aumento da força e da concentração de LAS e a otimização da relação entre sítios ácidos de Lewis e de Brønsted (LAS/BAS) (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2019; MILINA et al., 2013; POPOVA et al., 2017; SRIVASTAVA; CHOI; RYOO, 2006; ZHANG et al., 2019). Além disso, reações em cascata tipo a transformação de citral a mentol e furfural a γ -valerolactona, entre outras, necessitam de um controle muito sutil da força e da razão LAS/BAS. Zeólitas vem sendo modificadas/estudadas e vem sendo mostrado que as propriedades texturais e ácidas dessas zeólitas podem ser otimizadas para serem posteriormente utilizadas nestes tipos de reações (DIJKMANS et al., 2013; NIE; JAENICKE; CHUAH, 2009; POSSATO et al., 2013; SONG et al., 2017; TARACH et al., 2017; VAN DE VYVER et al., 2015).

Assim, a otimização das propriedades ácidas das zeólitas pelo balanço entre LAS e BAS pode ser alcançado por meio da remoção total ou parcial e/ou inserção de diferentes tores dos heteroátomos Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} e Nb^{5+} , entre outros, em sua estrutura (LIU et al., 2017; TANG et al., 2015a; WOLF et al., 2014). Em relação a forma que esses átomos são incorporados, por meio de reação em fase líquida, as zeólitas são suspensas em soluções aquosas, alcoólicas ou outras, com a finalidade de dissociar os reagentes utilizados como fontes dos átomos de interesse. Após, as zeólitas são separadas desse meio líquido em etapas subsequentes de filtração e/ou centrifugação e secagem (HERNANDO et al., 2018; HOU et al., 2018, 2019). Utilizando esta estratégia de incorporação, podem ser gerados resíduos ácidos que exigem estágios adicionais de neutralização, fazendo com que sejam geradas maiores quantidades de resíduos. Como resultado, esses procedimentos podem ser considerados como metodologias elaboradas, com alto consumo de tempo e energia. Por outro lado, utilizando uma estratégia de incorporação por reação no estado sólido, solventes não são utilizados e etapas subsequentes de separação não são necessárias (SONG et al., 2017; TANG et al., 2014a, 2014b, 2015a; WOLF et al., 2014; YANG et al., 2016a).

Recentemente, foi proposta uma estratégia em duas etapas para incorporação de Zr em zeólitas, que consiste em desaluminização e posterior incorporação por reação no estado sólido. Tipicamente, nesta abordagem, o primeiro estágio é a remoção de Al por soluções altamente concentradas de ácido oxálico ou nítrico. Esse pré-tratamento atua como promotor de vacâncias gerando grupos silanóis (Si-OH), identificadas por espectroscopia no infravermelho (IF) pelo aumento da intensidade da banda referente a esses grupos. Em seguida, essas zeólitas desaluminizadas são finamente misturadas e moídas com quantidades conhecidas de precursores de Zr e após etapa de calcinação, o precursor é decomposto e os átomos são inseridos na estrutura das zeólitas, ocupando as vacâncias geradas anteriormente, diminuindo a intensidade da banda dos silanóis no IF (SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a). Porém, o uso de soluções de ácido oxálico ou nítrico altamente concentradas pode contribuir para maiores quantidades de resíduos gerados. Uma alternativa ao tratamento ácido seria realizar o pré-tratamento utilizando soluções básicas menos concentradas, uma vez que os átomos de Si são facilmente extraídos da estrutura em comparação com o Al. Tratamentos alcalinos em zeólitas são utilizados para promover a geração de mesoporos, porém, também geram vacâncias de Si na estrutura e grupos Si-OH, o que pode ser interessante do ponto de vista da incorporação de heteroátomos e controle da porosidade e das propriedades ácidas das zeólitas.

No entanto, por mais recente que seja esse assunto, a literatura ainda é escassa sobre dessilicalização de zeólitas seguido da incorporação no estado sólido. Recentemente a dessilicalização foi aplicado em estudos que visavam a inserção de átomos de Ti^{4+} , Zr^{4+} e Sn^{4+} em zeólitas beta e ZSM-5, porém, realizados em fase líquida (DAPSENS et al., 2014; HERNANDO et al., 2018; WERNER et al., 2017). Consequentemente, este tópico surge como uma ferramenta promissora para um melhor desenho de zeólitas ácidas para serem usadas em reações de esterificação que necessitam sítios ácidos resistentes a água, utilizando metodologias menos elaboradas e nocivas ao meio ambiente e mais seguras para manipulação. Nesta tese foi realizada a incorporação pós-síntese de Zr ou Nb em um zeólita H-ZSM-5 dessilicalizada por reação no estado sólido. Foi concentrada a atenção no entendimento dos efeitos da combinação de diferentes condições de dessilicalização e teores de Zr^{4+} ou Nb^{5+} , metais de transição de valências diferentes, na estrutura e acidez dessa zeólita. Uma vez que foi mostrado que o Zr modificou a acidez e a atividade de uma zeólita H-mordenita em uma reação de esterificação e também zeólitas beta em outros tipos de reações (POPOVA et al., 2017; SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a), este átomo foi escolhido para ser investigado. No caso do Nb, ele se mostrou ser um sítio tolerante a água em uma zeólita beta de acordo com os resultados de Corma et al., 2009 sendo possível comparar os efeitos entre esses dois heteroátomos e verificar

se ambos podem ser utilizados para melhorar a atividade da zeólita H-ZSM-5. Ambos os metais, de forma inédita, foram inseridos em uma zeólita H-ZSM-5 após tratamento alcalino usando NaOH por meio de reação no estado sólido utilizando zirconoceno ou nioboceno como fontes de Zr e Nb, respectivamente. A caracterização das zeólitas após os procedimentos pós-síntese foi realizada por uma combinação de várias técnicas, incluindo difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura por transmissão de campo escuro em alto ângulo (HAADF-STEM), mapeamento químico de elementos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES), fisissorção de nitrogênio, espectroscopia por refletância difusa na região ultravioleta e visível (DRS-UV-Vis) e espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). A razão relativa dos LAS e BAS foi obtida quantitativamente em estudos de IF com sorção de piridina. Os testes catalíticos foram realizados na esterificação direta, sem solvente, entre glicerol e ácido benzoico (ABe) para obtenção de α -monobenzoato de glicerol (α -MBG). Esta molécula é utilizada como plataforma com ampla aplicabilidade no desenvolvimento de fármacos como o carvedilol e propranolol, entre outras (CENI et al., 2010b; GUAJARDO et al., 2015). Além disso, no decorrer da reação não foram utilizados *water-trap* ou solventes orgânicos para remoção da água formada e as moléculas reagentes/produtos sendo compostos aromáticos formaram um cenário promissor, porém, rigoroso para avaliação catalítica em fase líquida das diferentes zeólitas obtidas.

Os resultados obtidos nesta tese foram divididos em três partes. Na primeira parte foram discutidas as modificações das propriedades da zeólita proporcionadas pelos tratamentos de dessilicalização. Na segunda e terceira parte foram discutidos as alterações nas propriedades da zeólita H-ZSM-5 convencional e dessilicalizadas devido à presença de Zr ou Nb, respectivamente.

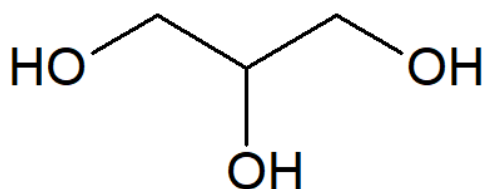
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 REAÇÕES DE VALORIZAÇÃO DO GLICEROL

O glicerol é uma molécula orgânica pertencente ao grupo dos álcoois sendo classificado como um poli álcool por possuir três grupos hidroxilas, conforme visualizado na Figura 1. Este composto é um líquido incolor de gosto adocicado, inodoro de elevada viscosidade a temperatura ambiente. Ele pode ser sintetizado através da epícloridrina obtida a partir do propileno oriundo do craqueamento do petróleo ou pode ser obtido por fontes renováveis, pois é encontrado em células vegetais e animais (PAGLIARO; ROSSI, 2010).

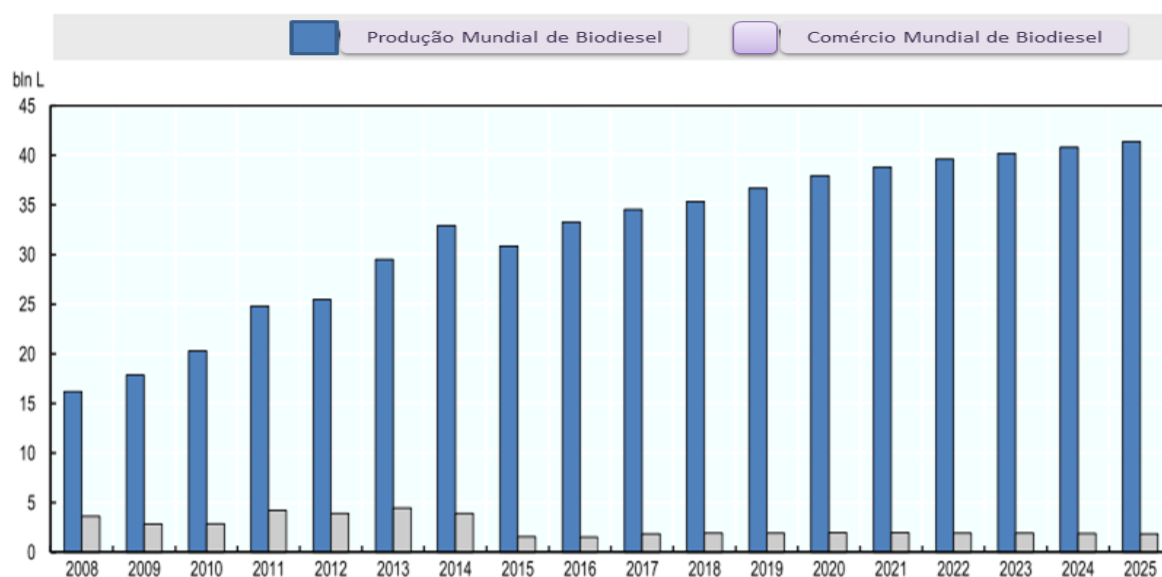
O nome oficial da molécula do glicerol é 1,2,3-propanotriol, mas usualmente é chamado de glicerol ou glicerina de maneira intercambiável. Sem que haja um consenso, a nomenclatura glicerol geralmente se refere a sua forma pura ou com teores superiores a 85% em água; e glicerina se refere ao glicerol diluído em concentrações inferiores a 85% (OREJUELA, 2014; PAGLIARO et al., 2007; PAGLIARO; ROSSI, 2010). Devido a suas hidroxilas, o glicerol é higroscópico e completamente solúvel em água e álcoois, levemente solúvel em éter e dioxano e praticamente insolúvel em hidrocarbonetos (KATO; FUJIWARA; ASANO, 1999; PAGLIARO; ROSSI, 2010).

Figura 1 – Estrutura do glicerol



Uma forma renovável de obtenção de glicerol se dá por meio de reações de transesterificação entre óleos vegetais, triglicerídeos, e álcoois como metanol ou etanol e o produto principal desta reação é o biodiesel o glicerol, por outro lado, é considerado um coproduto desta reação. Na estequiometria desta reação, a cada quilo de biodiesel produzido, são gerados aproximadamente 100 g de glicerol. A demanda energética mundial crescente e as restrições políticas impostas aos combustíveis de fontes não renováveis fomentam o aumento da produção de biodiesel. Por este motivo, conforme visualizado na Figura 2, na projeção idealizada entre 2017 até 2025, especula-se que a produção deste biocombustível tenda a aumentar a nível mundial ao longo dos próximos anos.

Figura 2 – Produção e comercialização mundial de biodiesel entre os anos de 2008 e 2016 e projeções para 2017 a 2025.



Fonte: Adaptado de OECD-FAO, 2016.

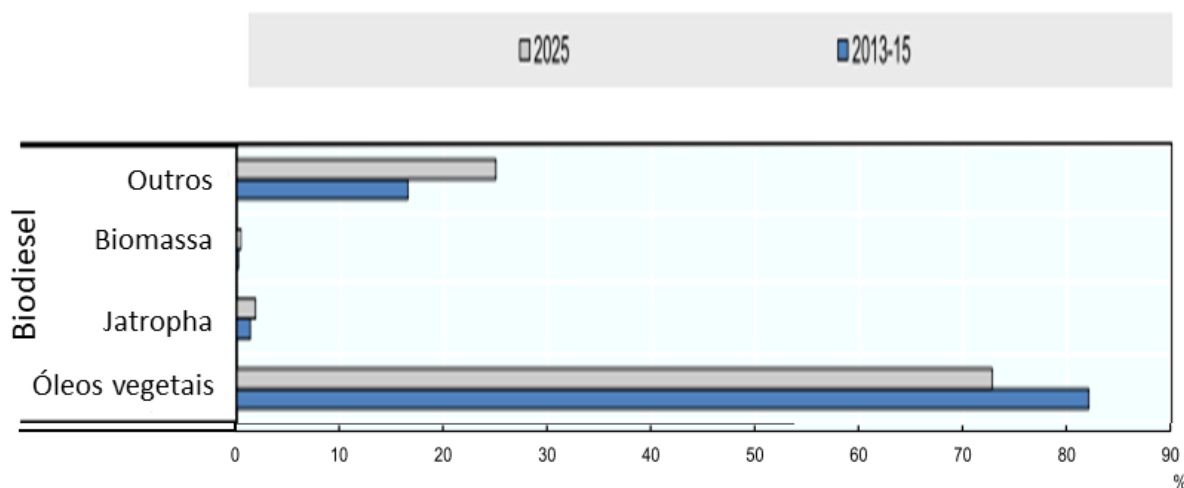
Por outro lado, na Figura 3 são apresentadas as matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel. Ao comparar os dados de produção com os dados das matérias-primas, observa-se que os óleos vegetais correspondem a mais de 70% do total. Por este motivo é esperado uma grande disponibilidade de glicerol nos próximos anos, diminuindo o seu valor de mercado, tornando-o uma molécula atrativa. Apesar desta molécula possuir inúmeros usos, as opções de aplicação ainda não foram esgotadas, o que tem incentivado esforços de setores de pesquisa e desenvolvimento no sentido de agregar valor à esta molécula (PAGLIARO; ROSSI, 2010; SHELDON, 2014; VASILIU; GUYNN; DIXON, 2011).

Conforme visto na Figura 1, o glicerol possui grupos hidroxila e ele pode servir como molécula plataforma para síntese de outras moléculas oxigenadas. Algumas das moléculas que merecem destaque são: carbonato de glicerol, propileno glicol, ácido acrílico, gliceraldeído, 1,3 di-hidroxiacetona, epícloridrina, α -MBG e tribenzoato de glicerol (TBG) (GUAJARDO et al., 2015; HARA; NAKAJIMA; KAMATA, 2015; YE et al., 2013). As reações de transformação do glicerol para obtenção dessas moléculas são: esterificação, desidrogenação, desidratação, eterificação, acetilação e hidrogenólise (PERES; MOTA, 2017).

Uma classe importante de derivados do glicerol inclui seus ésteres que possuem diferentes aplicações, tal como plastificante em polímeros, surfactantes nas indústrias farmacêuticas e alimentícias, aditivos para biodiesel, inibidor de atividade microbiana, entre outros. Diferentes tipos de ácidos carboxílicos, tais como AAc, ABe e ácido láurico (ALa)

podem ser esterificados com glicerol, geralmente em fase líquida, para formar ésteres do tipo mono, di e triacil glicerol. Na Figura 4 são apresentados os ésteres α -MBG, o dibenzoato de glicerol (DBG) e o TBG, obtidos pela esterificação entre glicerol e ABe (GUAJARDO et al., 2015; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2013). A formação de ésteres do tipo di e triacil glicerol são dependentes da síntese do composto monoacil, pois se trata de esterificações consecutivas e a formação de isômeros desses ésteres pode ocorrer em decorrência da pouca diferença de reatividade entre os grupos hidroxila do glicerol (FERREIRA et al., 2009; GONÇALVES et al., 2008; GUERRERO-PEREZ et al., 2009; KOSOVÁ et al., 2015; MACHADO et al., 2000; PALACIOS et al., 2014; YE et al., 2013).

Figura 3 – Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel entre os anos de 2013-2015 e projeção para o ano de 2025.



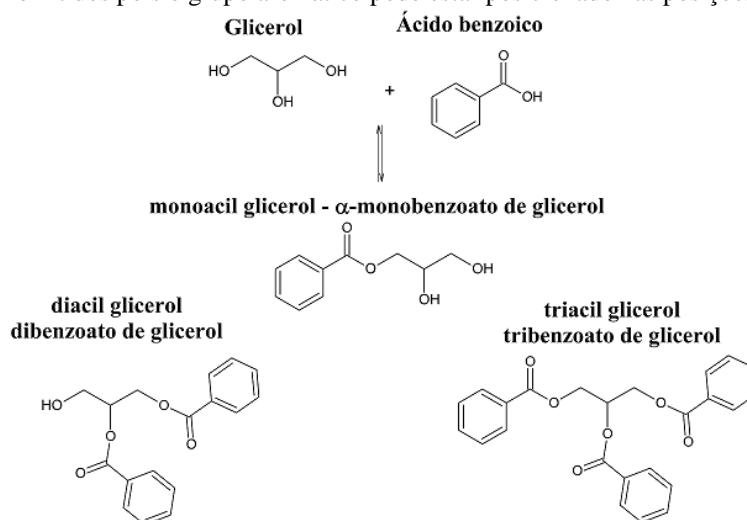
Fonte: adaptado de OECD-FAO, 2016.

Um importante éster que pode ser obtido do glicerol, o α -MBG, apresentado na Figura 4, possui elevada aplicabilidade como um alternativo verde em relação a epiclorigrina no desenvolvimento de fármacos beta bloqueadores, tais como o carvedilol e propranolol. Nomes alternativos dessa molécula incluem; 1-gliceril benzoato e 1,2,3-propanotriol-1-benzoato (CENI et al., 2010b, 2010a, 2011). Esta molécula pode ser obtida pela esterificação entre glicerol e ABe ou pela transesterificação entre metil benzoato e glicerol. Independente da molécula que fornece o anel aromático para a formação do α -MBG, é possível encontrar estudos utilizando os seguintes catalisadores para sua síntese:

- Enzimas: Lipozyme® CALBL, Lipozyme® TLL, Lipase AY30, *Rhizomucor miehei*, CHIRAZYME L-2 e Novozym 435 (CENI et al., 2010b, 2010a, 2011; GUAJARDO et al., 2015, 2017; TAMAYO et al., 2012).

- Homogêneos: H_2SO_4 , NaHSO_4 , ácido *p*-toluenossulfônico, ácido metanossulfônico, líquido iônico ácido dicatiônico e tolueno ligados a PEG-1000 e KOH (ARTAMONOV et al., 1999; PALACIOS et al., 2014; WANG; ZHI; LUO, 2013; YE et al., 2013).
- Heterogêneos: Amberlyst-15 (KESHE; MERZA; KARAM, 2016).

Figura 4 – Esterificação entre glicerol e ABe para obtenção de α -MBG, DBG e TBG. Outros isômeros constitucionais foram omitidos pois o grupo aromático pode estar posicionado nas posições α ou β do glicerol.



Fonte: adaptado de Guajardo et al., 2015.

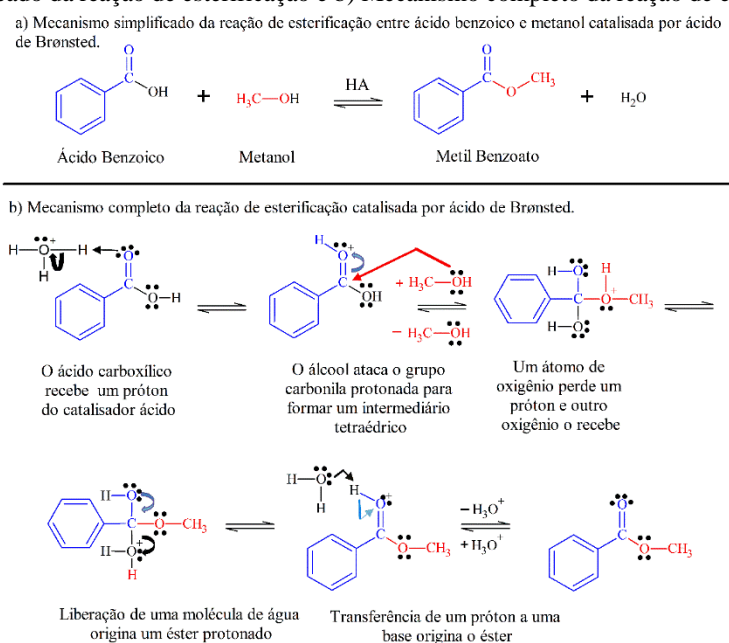
Algumas características do α -MBG (CAS# 3376-59-8) incluem ponto de ebulição de 376,6 °C, massa molecular de 196,2 g mol⁻¹ e massa específica de 1,259 g cm⁻³. Seu valor de venda atinge os 410,00 U\$\$ g⁻¹, sendo esta uma molécula com alto valor agregado (BEPHARM, 2018; MOLBASE, 2018). A primeira síntese do α -MBG foi realizada por Artamonov et al. (1999a) em um estudo para obtenção de diferentes α -monoglicerídeos de ácidos aromáticos por transesterificação de seus metil ésteres com glicerol, catalisados por KOH. Desde então, sua síntese tem sido feita por catálise homogênea e recentemente tem sido dada atenção ao uso de enzimas como catalisadores. Esse tipo de catalisador possui características ambientalmente favoráveis em relação aos catalisadores homogêneos. No entanto, o uso de enzimas possui algumas desvantagens, como por exemplo, inibição de sua atividade pela quantidade de reagentes no meio reacional e temperatura de reação e a obtenção do éster de forma lenta, sendo necessários vários dias para alcançar o equilíbrio. Por exemplo, na síntese do α -MBG, estas desvantagens obrigam a utilização de pequenas concentrações de ABe em relação ao glicerol. O ABe é sólido na temperatura ambiente e sua solubilidade possui dependência térmica e a atividade enzimática é influenciada pela mesma. Assim, a enzima pode

ter sua atividade inibida caso seja interessante utilizar maiores concentrações de ABe em maiores temperaturas sem a utilização de solventes auxiliares (OREJUELA, 2014; TAMAYO et al., 2012). Adicionalmente, outra desvantagem das enzimas está relacionada com a dificuldade de sua separação do meio reacional e a dificuldade de sua reutilização.

2.1.1 Mecanismos propostos de esterificação

Esterificações são reações que envolvem equilíbrio químico e este pode ser deslocado para a geração preferencial de produto e o deslocamento pode ser alcançado pelo uso de um dos reagentes em excesso, ou pela retirada de um dos produtos gerados (HOYDONCKX et al., 2004; KATO; FUJIWARA; ASANO, 1999; TAMAYO et al., 2012). Na Figura 5 é apresentado o mecanismo global da reação de esterificação entre ácido benzoico e metanol catalisado por um ácido de Brønsted para a formação do produto metil benzoato.

Figura 5 – Mecanismo proposto de reação de esterificação catalisada por um ácido de Brønsted entre ABe e metanol. a) Mecanismo simplificado da reação de esterificação e b) Mecanismo completo da reação de esterificação.



Fonte: adaptado de Solomons; Fryhle; Snyder, 2013.

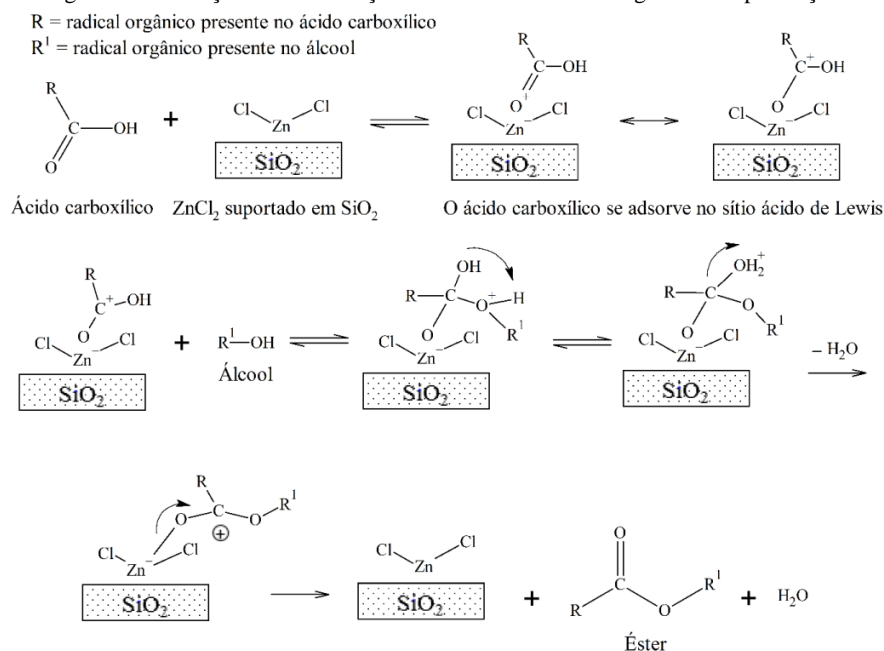
Inicialmente, neste mecanismo, ocorre a protonação do oxigênio da carbonila do ácido benzoico gerando uma estrutura com um carbocátion deslocalizado. Desta forma, o álcool atua como um nucleófilo e realiza o ataque nucleofílico da estrutura com carga positiva anteriormente gerada. Este fato conduz a formação de um intermediário tetraédrico e nesta etapa

a reação pode retornar aos reagentes iniciais ou convergir à formação dos produtos. Após, uma molécula de água é liberada, e ocorre a geração de um éster protonado, porém assim que este próton é removido, o éster é formado. Todas as etapas desta reação são reversíveis e a adição de um excesso de álcool ou retirada de água favorece a esterificação pela modificação do equilíbrio (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2013; VOLLHARDT; SCHORE, 2014).

2.1.2 Esterificação sobre catalisadores sólidos

Ao passo que foi demonstrado o mecanismo de esterificações por meio de um ácido de Brønsted, foi observado que ácidos de Lewis também são capazes de promover reações de esterificação (CASAS et al., 2013; HOU et al., 2007; MENEGHETTI; MENEGHETTI, 2015). O mecanismo proposto para a esterificação sobre catalisadores sólidos com a presença de LAS pode ser visualizado na Figura 6, o qual foi baseado nos resultados de esterificações de AAC com 3-metil-1-butanol e ABe com etanol sobre $ZnCl_2$ suportado em SiO_2 (BARBOSA et al., 2006).

Figura 6 – Mecanismo genérico da reação de esterificação sobre catalisador heterogêneo com presença exclusiva de LAS.



Fonte: Adaptado de Barbosa et al., 2006.

Este mecanismo se diferencia do mecanismo da Figura 5, principalmente em sua etapa inicial. Neste, o ácido carboxílico se adsorve no sítio metálico coordenativamente insaturado, suportado na sílica e este atua como receptor de um par eletrônico, provenientes do

oxigênio do ácido carboxílico ocorrendo a protonação de sua carbonila. Na sequência, o álcool realiza um ataque nucleofílico ao ácido orgânico protonado e as demais etapas se assemelham ao mecanismo da Figura 5, resultando na formação do éster e água e liberando o sítio catalítico para um novo ciclo reacional (BARBOSA et al., 2006).

Após a apresentação dos mecanismos de reação de esterificação na presença de BAS e LAS, a seguir serão comentados alguns estudos sobre a esterificação entre glicerol e AAc e ácido levulínico (ALe) sobre diferentes catalisadores sólidos ácidos. Estudos sobre a reação de esterificação sobre zeólitas será abordado em sessão posterior.

Ferreira et al., 2009 investigaram a esterificação entre glicerol e AAc sobre sílicas mesoporosas funcionalizadas com ácido dodecatungstofosfórico. Esses ácidos são tipicamente considerados como ácidos de Brønsted forte. Neste estudo a reação foi conduzida durante 7 h, em fase líquida com refluxo, sendo variados parâmetros como temperatura, proporção molar entre os reagentes e quantidade de catalisador. Após definição do melhor catalisador dentre os utilizados, observaram que a reação era influenciada pela temperatura, pois durante o período de reação, nas temperaturas de 60 °C, 90 °C e 120 °C, a maior conversão foi obtida a 120 °C. Porém, nesta temperatura, a seletividade da reação foi direcionada aos compostos di e triacil, que eram de maior interesse dos autores. Ao se variar a quantidade de catalisador, sempre para uma quantidade de 2 g de glicerol, foi observada que maiores quantidades deste favoreciam a conversão. No entanto este aumento não foi linear, pois a reação empregando 0,2 g de catalisador apresentou conversão consideravelmente maior do que aquela com 0,1 g, mas ao carregar o reator com 0,3 g de catalisador, o aumento foi inexpressível em relação aquele observado para o reator contendo 0,2 g. Por outro lado a seletividade aos diferentes ésteres se manteve similar entre 0,1 g e 0,2 g, já com 0,3 g a seletividade foi maior ao composto diacil. Esses resultados foram atribuídos à maior disponibilidade de sítios ácidos devido a maior quantidade de catalisador. Por outro lado, ao se variar a proporção entre reagentes, mantendo fixa a quantidade de glicerol, foi observada que maiores quantidades de ácido acarretavam em um aumento da conversão do glicerol, mas com seletividades similares aos diferentes ésteres. Esses resultados foram explicados pelo deslocamento do equilíbrio da reação proporcionado pelo excesso do ácido. O resultado de destaque desses autores ocorreu ao se empregar 0,2 g de catalisador, proporção molar de AAc:Gli igual a 1:16 e temperatura de 120 °C. Nesta condição foi obtida conversão de 87% e seletividade de 36% ao monoacil, 59% ao diacil e 4% ao éster triacil.

Melero et al., 2007 realizaram a mesma reação comentada anteriormente, mas sobre SBA-15 funcionalizada por ácido propilsulfônico. A reação foi realizada em fase líquida

em uma autoclave utilizando uma pressão inicial de 4 bar para evitar a evaporação dos reagentes nas temperaturas entre 100 °C e 150 °C. Durante as 4 h de reação o sistema foi pressurizado por pressão autógena a qual não foi monitorada e a quantidade de catalisador utilizada foi fixada em 0,2 g para 5 g de glicerol. Da mesma maneira que no estudo anterior, os autores também observaram reação sem catalisador com conversão em torno de 35% na temperatura de 125 °C e proporção molar AAc:Gli = 1:9. Com o uso de catalisador, a conversão atingiu 90% em 4 h aplicando as mesmas condições reacionais. Variou-se também a proporção molar AAc:Gli e se observou o mesmo efeito de deslocamento do equilíbrio com o excesso de AAc reportado por Ferreira et al., 2009. Ao avaliar a influência da temperatura, os autores observaram que a conversão aumentou com o aumento da temperatura de 100 °C a 125 °C, porém, ela diminuiu na temperatura de 150 °C.

Gonçalves et al., 2008 atingiram na acetilação do glicerol 97% de conversão sobre 0,47 g de Amberlist-15 e 95% de conversão sobre 4,0 g de argila K-10 (Si/Al = 6,6) em 30 min de reação. A temperatura empregada foi de 110 °C com uma proporção molar de 1:3 (AAc:Gli) utilizando 2 g de glicerol. No que diz respeito à seletividade, a argila K-10 se mostrou mais seletiva ao éster monoacil e menos seletiva aos demais ésteres em relação à Amberlist-15. Esse resultado foi atribuído a maior atividade da resina, pois as reações consecutivas ocorreram de forma mais lenta na argila. Por outro lado, o ácido nióbbico (6,3 g), ativado a 300 °C utilizado nesta mesma reação, atingiu 30% de conversão em 30 min, sendo identificada a formação de éster monoacil com 83% seletividade e a α -hidroxiacetona (acetol) com 17% de seletividade. Apesar de o ácido nióbbico ter formado acetol, os outros catalisadores também o formaram, mas com seletividade em torno de 2%. Os autores atribuem este resultado a força ácida do ácido nióbbico, que pode ter sido capaz de promover a desidratação do glicerol resultando na formação de acetol em maior quantidade em relação aos demais catalisadores. Conforme será abordado nas outras referências deste texto, em nenhuma outra acetilação de glicerol foi reportada a formação de acetol. Porém, o acetol foi formado na reação de desidratação de glicerol realizada em fase gasosa, e esta não será abordada neste texto (HOANG et al., 2010; POSSATO et al., 2013).

Reações de esterificação entre glicerol (0,1 g) e ALe, foram realizadas sobre aluminossilicatos mesoporosos do tipo SBA-15 (0,025 g – 0,05 g) contendo ou não óxido de ferro. As reações foram realizadas entre 100 e 120 °C e proporção molar de ALe:Gli = 1:4 em um reator sob agitação durante 8 h. Para as reações conduzidas utilizando 0,05 g de catalisador, as conversões obtidas foram de 78% para a SBA-15, enquanto que atingiram 99% para a amostra Fe-SBA-15 a 120 °C. Sobre a Fe-SBA-15, a seletividade da reação ao éster diacil foi

majoritária, ao ester triacil foi pequena e não foi verificada a formação do éster monoacil. Por outro lado, a amostra SBA-15 apresentou seletividade alta ao éster monoacil e pequena aos outros dois ésteres. Todas as reações realizadas a 100 °C não apresentaram conversão e o mesmo ocorreu quando se usou 0,025 g de catalisador a 120 °C. De acordo com os autores, a presença de Fe nos aluminossilicatos mesoporosos aumentou a acidez total e a acidez de Brønsted, que pode ter contribuído para a melhor atividade do catalisador com Fe (GONZALEZ-ARELLANO; DE; LUQUE, 2014).

Conforme vimos, estudos vem sendo realizados sobre diferentes reações de esterificação sobre catalisadores sólidos e os resultados se mostram bastante promissores. Já foi dito que o ácido sulfúrico e outros ácidos homogêneos são comumente utilizados neste tipo de reação por possuírem elevada acidez e a vantagem de seus sítios catalíticos estarem totalmente disponíveis para reação, uma vez que estão distribuídos pelo meio reacional. No entanto, o uso desses catalisadores possui sérios vieses e a tendência é a sua crescente substituição por catalisadores mais eficientes e seguros, como por exemplo, zeólitas. Essa tendência de substituição de catalisadores convencionais se deve principalmente a iniciativa de tornar os processos químicos mais sustentáveis. A partir disso são utilizados conceitos de química verde, que fornecem poderosas ferramentas para o desenvolvimento de reações mais seguras e eficientes.

2.2 QUÍMICA VERDE

A influência do desenvolvimento humano no meio ambiente, a escassez cada vez maior de recursos naturais e a imagem negativa de “poluidora” da indústria química resultaram no desenvolvimento de conceitos de química verde. Estes conceitos são poderosas ferramentas que tem o objetivo de diminuir os impactos negativos e melhorar os processos químicos de maneira contínua. Eles foram desenvolvidos, sobretudo, devido as pressões sociais, legislações governamentais e benefícios econômicos e, são definidos basicamente por 12 princípios, apresentados no Quadro 1 (ALBINI; PROTTI, 2016; KOLB, 2016; LENARDÃO et al., 2003; ROTHENBERG, 2008; SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007).

Pela análise dos 12 princípios de química verde, percebe-se que os catalisadores desempenham papel fundamental, principalmente a catálise heterogênea. Neste segmento tem sido dada atenção especial as zeólitas ácidas que já são amplamente utilizadas em refinarias de

petróleo e sua utilização vem sendo estudada na conversão de moléculas renováveis provenientes da biomassa (JORGE et al., 2017; LIMA et al., 2016; SONG et al., 2017).

Quadro 1 – Resumo dos doze princípios básicos de química verde.

Princípio	Interpretação
1 – Prevenção	Evitar a geração de resíduos.
2 – Economia atômica	Maximizar a presença dos átomos de partida no produto final.
3 – Síntese de produtos menos perigosos	Utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade.
4 – Desenho de produtos seguros	Produtos químicos funcionais, porém, atóxicos.
5 – Solventes e auxiliares mais seguros	Evitar o uso de solventes, agentes de separação, secantes, caso necessário, usar os atóxicos.
6 – Busca pela eficiência de energia.	Se possível, conduzir reações à temperatura e pressão ambientes.
7 – Fontes renováveis de matéria-prima	Utilização de matérias-primas renováveis sempre que possível.
8 – Evitar a formação de derivados.	Sínteses mais seletivas em menos etapas.
9 – Catálise	Utilizar catalisadores tão seletivos quanto possível.
10 – Formulação de moléculas degradáveis	Formulação de produtos químicos degradáveis no ambiente ao final da vida útil.
11 – Análise em tempo real de processos químicos	Utilização de metodologias analíticas para controle dos processos.
12 – Química intrinsecamente segura	As substâncias devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial risco de vazamentos, explosões e incêndios.

Fonte: Adaptado de Lenardão et al., 2003.

O estudo de catalisadores específicos para diferentes tipos de reações permite o aumento da seletividade ao produto de interesse, diminuição da geração de resíduos, demanda de energia e etapas de separação. Porém, o uso de catalisadores homogêneos ácidos em reações químicas geram resíduos extremamente ácidos, problemas de separação do produto do meio reacional, manipulação de reagentes perigosos, falta de seletividade nas reações e dificuldades na recuperação do catalisador. Por outro lado, as zeólitas são seguras durante manipulação, transporte, armazenagem e descarte. Além do mais, esses materiais podem ser facilmente

separados fisicamente do meio reacional e utilizados em um novo ciclo catalítico. Algumas vezes, após sua utilização, necessitam apenas de um tratamento térmico para eliminação de resíduos que possam estar retidos no interior de seus poros bloqueando-os (BARBOSA et al., 2006; CORMA et al., 1989b; KIRUMAKKI et al., 2003). Por esses motivos e outros, as zeólitas ácidas são catalisadores promissores no desenvolvimento de processos químicos mais eficientes.

2.3 ZEÓLITAS

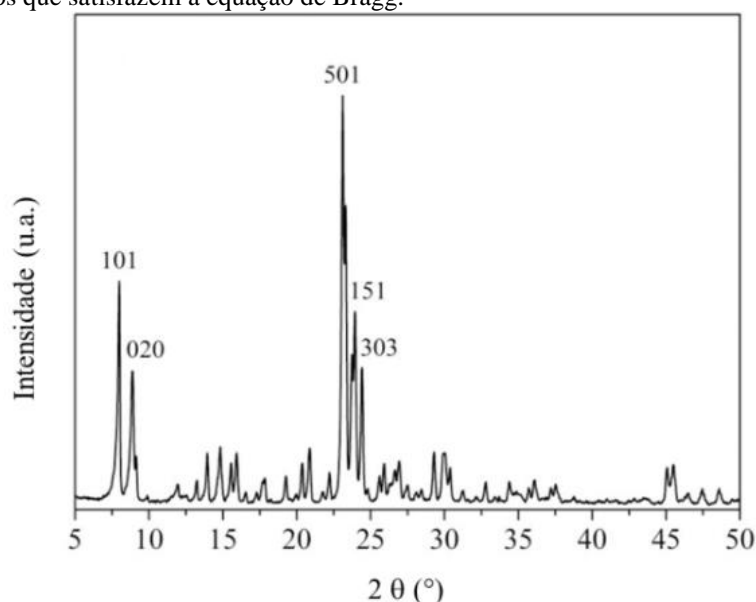
As zeólitas são definidas como aluminossilicatos microporosos cristalinos formados por tetraedros de silício e alumínio ligados a átomos de oxigênio. Esses últimos possuem a função de unir os tetraedros lado a lado formando uma estrutura ordenada cristalina (FLANIGEN, 2001). O termo zeólita foi criado pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt em 1756, ao observar que esse novo mineral fervia quando aquecido, assim, definiu-o pelas palavras gregas *zeo lithus*, que significam, “pedra que ferve” (FLANIGEN, 2001 *apud* CRONSTEDT, 1756). Os tetraedros de Al promovem um desequilíbrio de carga na estrutura das zeólitas, pois seu estado de oxidação é +3. Desta maneira esses aluminossilicatos necessitam de cátions extraestruturais que podem ser cátions orgânicos, inorgânicos ou prótons, para manter a neutralidade e devolver o equilíbrio à estrutura da zeólita (MAESEN; MARCUS, 2001). Quando esses cátions de compensação são íons hidrogênio, a zeólita se torna um sólido ácido com a presença de BAS, o que permite a sua utilização em reações catalisadas por ácidos (CORMA et al., 1998; MOLINER; CORMA, 2014; PAYRA; DUTTA, 2003).

Dentre os parâmetros utilizados para definir as zeólitas existe um que indica a razão molar entre os átomos de silício e alumínio e esse é chamado de razão Si/Al. Este índice possui um valor mínimo de 1, que indica que o material possui elevado teor de alumínio, enquanto que, o valor máximo tende ao infinito, sendo este um material puramente composto de SiO₂. É importante salientar que, de acordo com a regra de Loewenstein, os tetraedros de Al não se organizam lado a lado como os de Si. Isso se deve à repulsão eletrostática entre cargas negativas desses tetraedros (LOBO, 2003).

A natureza cristalina da estrutura das zeólitas garante a uniformidade da abertura de seus poros ao longo do cristal e, mesmo após a remoção de água, essas estruturas se mantêm organizadas, permitindo a difusão de moléculas no seu interior (PAYRA; DUTTA, 2003). A uniformidade dos átomos constituintes das zeólitas pode ser observada através do uso da técnica

de DRX. O ordenamento desses átomos é tal que alguns ângulos 2θ satisfazem a equação de Bragg e como resultado são observados picos no difratograma. Esses picos são únicos e servem como uma “impressão digital” para identificar cada tipo de estrutura cristalina (BURTON, 2009). Como exemplo, na Figura 7 é exibido um padrão de difração de uma zeólita H-ZSM-5 (Si/Al = 12,5) considerada de elevado teor de Al, produzida pela *Nankai University Catalyst Plant*. Este padrão é idêntico ao disponibilizado no site da *International Zeolite Association* (IZA), característico da estrutura MFI (HOU et al., 2019; IZA, 2018; ROBSON, 2001).

Figura 7 – Difratograma típico de zeólita H-ZSM-5 com estrutura MFI. Os números indicam os índices de Miller dos respectivos planos que satisfazem a equação de Bragg.



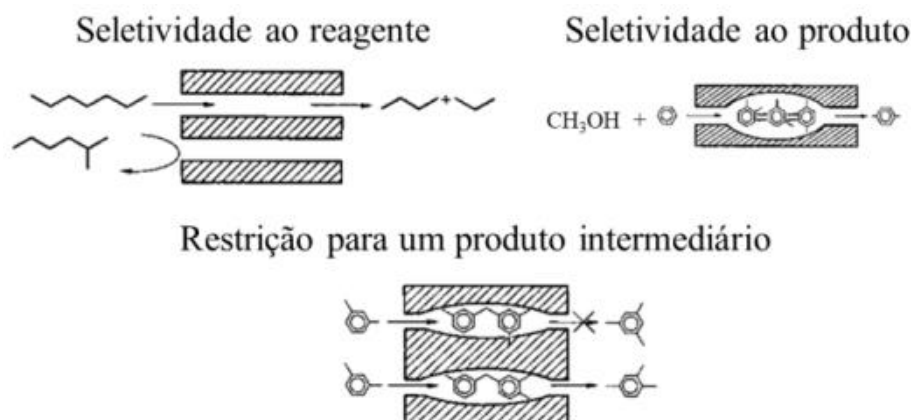
Fonte: adaptado de Hou et al., 2019.

O sistema de microporos das zeólitas pode ser classificado de acordo com seu tamanho, sendo eles: pequenos, médios e grandes. Os poros pequenos possuem diâmetro livre de 0,3 nm a 0,45 nm, formados por anéis de oito membros. Esses poros são compostos de oito cátions tetraedricamente coordenados e oito pontes de átomos de O^{2-} como na zeólita A. Por outro lado, os poros médios possuem diâmetros livres de 0,45 nm a 0,60 nm, formados por anéis de dez membros, por exemplo, na zeólita ZSM-5. Os poros considerados grandes são compostos por anéis de doze membros e com tamanhos livres de 0,6 nm a 0,8 nm (zeólita Beta, X e Y). Além dessas classificações, anéis formados por quatorze membros são classificados como extragrandes, com poros de diâmetros de até 1 nm, como é o caso da UTD-1 e SSZ-31 (LOBO et al., 1997; MAESEN; MARCUS, 2001). Embora exista essa classificação para definir

os poros de zeólitas, a classificação do diâmetro dos poros de materiais é realizada de acordo com a IUPAC. Desta maneira diâmetros de poros abaixo de 2 nm são classificados como microporos, aqueles compreendidos entre 2 nm e 50 nm são classificados como mesoporos e acima de 50 nm como macroporos (IUPAC, 2009). Por esse motivo as zeólitas são classificadas como materiais microporosos.

A presença de microporos em zeólitas é uma característica importante do ponto de vista da catálise e de processos de separação. Os microporos realizam a discriminação de reagentes/produzidos e do ponto de vista catalítico, eles inibem a entrada e a saída de moléculas volumosas impedindo a formação de isômeros volumosos, tornando as reações mais seletivas ao produto de interesse. Essa propriedade é chamada de seletividade de forma e pode ser visualizada na Figura 8. Devido a essa característica de “seleção” de moléculas, as zeólitas são também chamadas de peneiras moleculares (CSICSERY, 1984; PAYRA; DUTTA, 2003; SMIT; MAESEN, 2008; WEISZ, 1980).

Figura 8 – Representação dos diferentes tipos de seletividade da reação impostos pelos sistemas de poros de zeólitas.

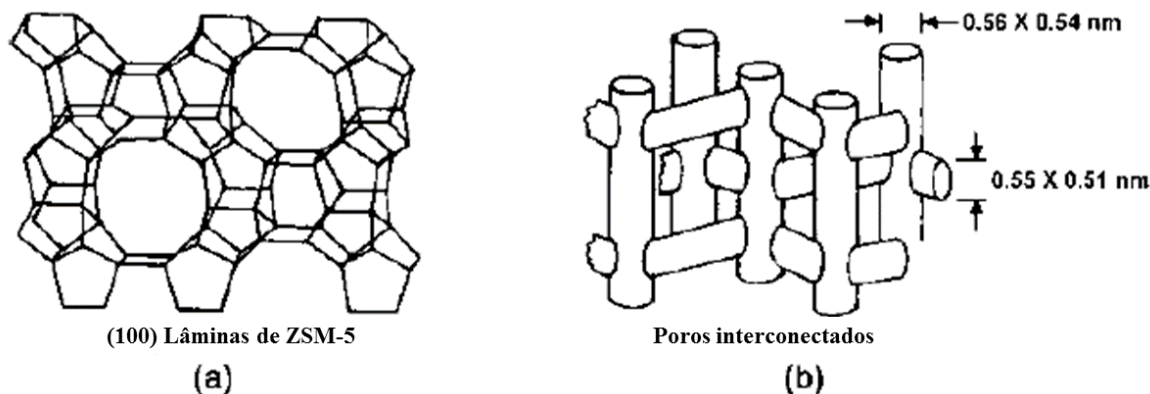


Fonte: adaptado de Payra; Dutta, 2003.

Dentre as zeólitas mais comumente utilizadas, a ZSM-5 é uma das mais estudadas, pois possui destaque na indústria de refino de petróleo e petroquímica devido a sua acidez e estabilidade (MCCUSKER; BAERLOCHER, 2001). Ela foi uma das primeiras zeólitas obtida sinteticamente, sendo desenvolvida nos laboratórios de pesquisa da Mobil em 1972; e essa descoberta foi publicada em patente do mesmo ano. Por esse motivo o nome *Zeolite Socony Mobil number five* (ZSM-5) (ARGAUER; LANDOLT, 1972; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2001). Seu sistema de poros é caracterizado como médio pois é formado por anéis de dez membros que se interconectam, formando um sistema

tridimensional de poros. O canal paralelo ao plano 001 é sinusoidal enquanto que o canal paralelo ao plano 010 é reto, conforme pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9 – a) Célula unitária e b) Sistema tridimensional de poros da zeólita ZSM-5.



Fonte: adaptado de Kokotailo et al., 1978 e Singh; Dutta, 2003.

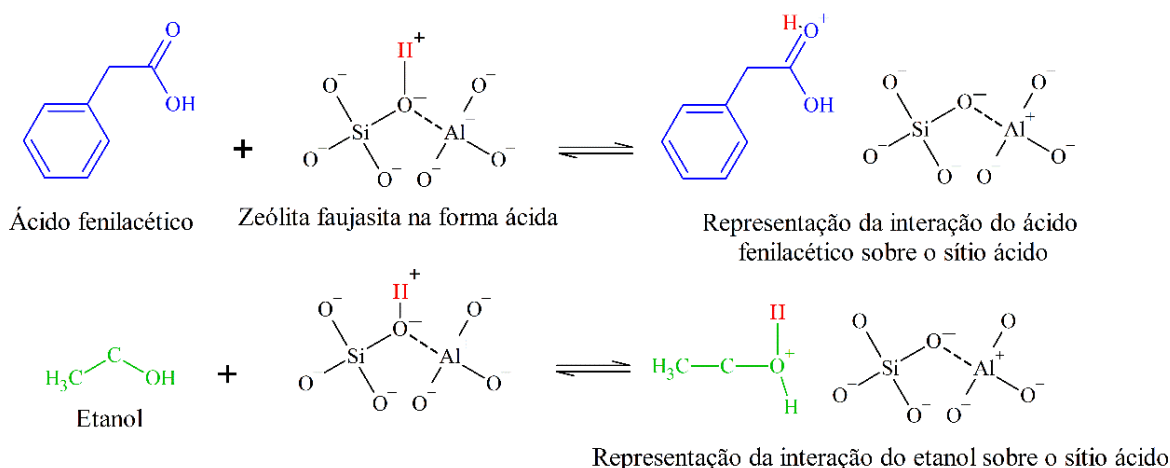
2.3.1 Esterificação de glicerol sobre zeólitas

A esterificação de glicerol pode dar origem a uma série de ésteres do tipo mono, di e triacil glicerol, e dependendo do ácido orgânico, diferentes ésteres podem ser formados. Esses ésteres podem ser formados através dos mecanismos já abordados e ilustrados nas Figura 5 e Figura 6. No entanto, na Figura 10 é apresentado o mecanismo de esterificação de ácido fenilacético (AFe) e etanol sobre uma zeólita do tipo H-faujasita. Embora este mecanismo não envolva o glicerol, ele serve como referência para ilustrar o mecanismo de esterificação do glicerol com qualquer outro ácido orgânico realizado sobre zeólitas.

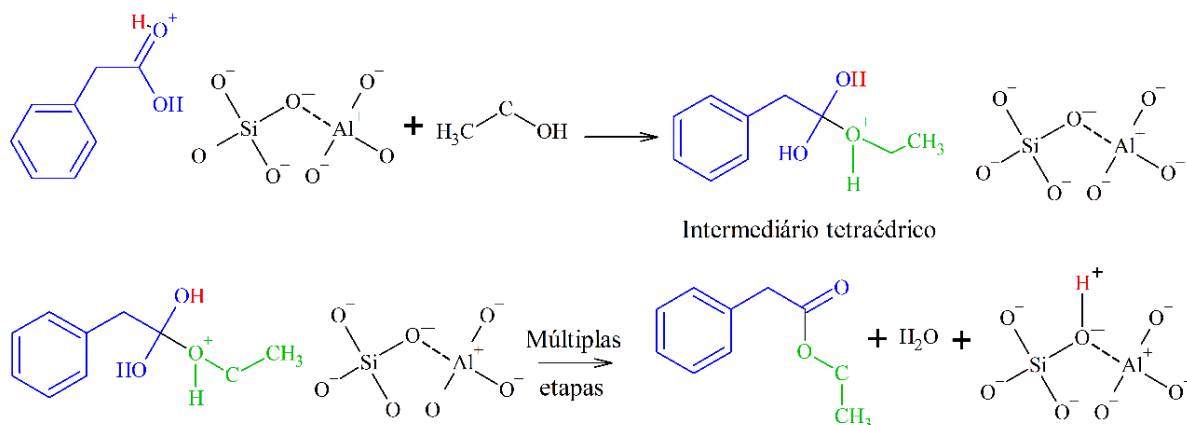
Assim sendo, no mecanismo da Figura 10, na etapa a) o AFe é adsorvido no BAS e ocorre a protonação de sua carbonila. Ainda nesta etapa é apresentada a protonação do etanol, sendo esta apenas uma hipótese da competição que pode existir entre ambos os reagentes pelo sítio ácido. No entanto, Corma et al., 1989a observaram uma preferência da zeólita pelo AFe e a partir disto sugeriram uma interação ácido-base entre o próton da zeólita e o oxigênio do ácido. Outro fator que pode estar colaborando com a adsorção preferencial do ácido orgânico é a interação de sua hidroxila com o oxigênio estrutural, considerado como possuidor de características básicas. Posteriormente, na etapa b), é apresentado a continuidade do mecanismo da reação. O ácido anteriormente protonado reage com o etanol, formando um intermediário tetraédrico. Finalmente, ocorre a transferência do próton e a formação de água e do éster (CORMA et al., 1989b).

Figura 10 – Mecanismo proposto de reação de esterificação de AFe e etanol sobre zeólita H-faujasita com presença exclusiva de BAS. As moléculas dos reagentes não estão representadas como adsorvidas nos sítios catalíticos para diminuir espaço da figura e melhorar visualização. Assim, supõem-se que as moléculas estejam adsorvidas nos BAS da zeólita faujasita.

a) Representação da provável competição entre o ácido carboxílico e do álcool ao sítio ácido de Brønsted da zeólita faujasita na esterificação entre ácido fenilacético e etanol.



b) Mecanismo semi-detalhado da reação de esterificação entre ácido fenilacético e etanol sobre a zeólita faujasita protônica. Não ocorre a competição entre os reagentes e a etapa inicial da reação é a protonação da carbonila do ácido ao invés da do álcool.



Ocorrem múltiplas etapas no intermediário tetraédrico de acordo com o mecanismo de esterificação até a formação do éster, água e regeneração do sítio ácido

Fonte: Adaptado de Corma et al. 1989a.

A esterificação entre glicerol e ALa realizada sobre zeólitas H-Y, H-beta e H-mordenita mostraram que maiores conversões foram obtidas pela zeólita beta, seguido da Y e mordenita. Esta última apresentou conversão muito próxima da obtida pelo sistema sem catalisador. A razão molar entre os reagentes utilizada foi de 1:1 (ALa:Gli), o percentual mássico de catalisador foi de 5% (em relação à massa total), a temperatura da reação mantida em 120 °C e utilizou-se uma vazão de N₂ de 10 mL min⁻¹ para a remoção da água formada durante a reação (MACHADO et al., 2000). Os autores atribuíram o resultado ao sistema tridimensional de poros, apesar da zeólita beta e mordenita possuírem sistema de poros grandes.

Em princípio este fato deve ter facilitado a difusão de moléculas ao interior dos poros. Outros ensaios identificaram que zeólitas com razões Si/Al maiores apresentaram rendimentos superiores até atingir um limite e então tiveram a atividade diminuída. Esses resultados foram atribuídos à força ácida e a hidrofobicidade, sendo esta última característica, responsável pela extração da água dos poros gerada durante a reação. Desta maneira, os autores indicam a necessidade de encontrar um equilíbrio entre o número de centros ativos e a hidrofobicidade da zeólita.

Esta propriedade foi também motivo de discussão na acetilação de glicerol sobre zeólitas no estudo realizado por Gonçalves et al. (2008) utilizando zeólitas H-ZSM-5 (Si/Al = 28, 1,6 g) e H-USY (Si/Al = 2,6, 1,1 g). Seus resultados apontaram uma maior conversão de glicerol sobre a zeólita H-ZSM-5 e da mesma maneira, indicaram que a hidrofobicidade das zeólitas com maiores razões Si/Al é responsável pela remoção de água do interior dos poros. A seletividade obtida pelas zeólitas foi majoritariamente favorável ao éster monoacil. Ao comparar a seletividade obtida pelas zeólitas com a obtida pela argila K-10 e resina Amberlist-15, os autores perceberam que os últimos catalisadores foram mais seletivos aos ésteres di e triacil. Como explicação, indicaram que a reação realizada no interior dos poros, garantia a seletividade de forma à reação e os ésteres di e triacil não foram formados enquanto que, na resina e na argila, que não possuem poros, esses compostos foram formados.

De fato, percebe-se que, entre outros parâmetros, o sistema de poros de zeólitas possui influência na atividade desses catalisadores. Porém, o tamanho considerado médio ou grande dos poros de algumas zeólitas pode ser considerado pequeno em relação a algumas moléculas e este fato pode restringir a utilização de zeólitas em reações que envolvam moléculas volumosas, como por exemplo, em sínteses orgânicas. Nesses casos, a reação ficará restrita a superfície externa e uma quantidade grande de sítios catalíticos não ficarão disponíveis para reação (CHENG et al., 1999; NIWA; KATADA; OKUMURA, 2010; SASTRE; CATLOW; CORMA, 1999). Assim, estudos foram desenvolvidos em zeólitas na tentativa de ajustá-las através de procedimentos pós-síntese com o objetivo de aumentar o tamanho de seus poros, sem prejudicar a atividade catalítica.

2.3.2 Zeólitas hierárquicas

Uma das limitações enfrentadas pelas zeólitas reside no fato da dificuldade de difusão de moléculas volumosas ao encontro de sítios catalíticos localizados no interior de seus poros. Na tentativa de superar tal limitação, foram desenvolvidos alguns métodos com o

propósito de melhorar o acesso dessas moléculas aos sítios catalíticos, os quais consideram a diminuição do tamanho do cristal ou o aumento do tamanho dos poros (PÉREZ-PARIENTE; ÁLVARO-MUÑOZ, 2015; VAN DONK et al., 2003). A realização desses métodos é focada em duas abordagens principais: a síntese direta ou a modificação pós-síntese. Desta maneira, é possível obter zeólitas hierárquicas ou somente mesoporosas. A síntese direta de zeólitas hierárquicas inclui a utilização de agentes formadores de mesoporos rígidos, como os carvões ou não rígidos como os tensoativos, que podem ser removidos por tratamento térmico. Por outro lado, as modificações pós-síntese, tais como tratamento com ácidos, bases ou hidrotérmicos, tem como finalidade a remoção preferencial de Si ou de Al e resultam no aparecimento de vacâncias, fissuras e buracos no material.

Independentemente do método aplicado nas zeólitas, é almejado a modificação do volume total de poros e da distribuição de seus tamanhos. Sobretudo, na abordagem pós-síntese, esse controle é alcançado, por exemplo, variando-se a intensidade do tratamento aplicado. Embora esses tratamentos sejam capazes de gerar mesoporos, eles podem modificar algumas propriedades das zeólitas, tais como a hidrofobicidade, estabilidade hidrotérmica, acidez, entre outras. Apesar dos diferentes tratamentos empregados para obtenção de estrutura hierárquica de poros, a dessilicalização com NaOH tem se apresentado como um método fácil, barato e eficiente a ser aplicado (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2019; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006; MILINA et al., 2013). Além do mais, o NaOH é considerado um reagente “verde” pois no geral possui poucos efeitos negativos sobre o meio ambiente, a saúde, segurança, além de ser de fácil recuperação e manuseio (HENDERSON et al., 2015). Desta maneira esse tratamento pós-síntese será abordado com mais detalhes a seguir.

2.3.2.1 Dessilicalização

Após a publicação da Tese de Groen, 2007, o tratamento pós-síntese de dessilicalização tem sido muito estudado, sendo que as zeólitas obtidas foram testadas em uma série de reações. Geralmente a atividade catalítica das amostras dessilicalizadas tem sido superior em relação as amostras precursoras (MILINA et al., 2013; POSSATO et al., 2013). Este tratamento alcalino é usado para extrair seletivamente átomos de silício, controlando-se os parâmetros temperatura, tempo de tratamento, concentração molar da solução e proporção $\frac{g_{zeólita}}{mL_{solução}}$. Diferentes graus de mesoporosidade podem ser obtidos através da

variação desses parâmetros obtendo-se a geração de mesoporos de forma controlada (GROEN et al., 2005; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

A efetividade da dessilicalização, além dos parâmetros já citados, depende também da razão Si/Al. É apontado que razões molares Si/Al entre 25 e 50 são consideradas ideais para dessilicalização de zeólitas ZSM-5 (GROEN et al., 2004b; LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014). Apesar disto, é possível encontrar trabalhos na literatura que realizaram a dessilicalização com razões fora dessa faixa (RUTKOWSKA et al., 2015; YOU; PARK, 2014; YUAN et al., 2014). A faixa de razão Si/Al é dita ideal pois foi constatado que quantidades elevadas de Al previnem a extração de Si. Por outro lado, zeólitas com baixo teor de Al, mostraram dissolução excessiva de Si, levando à criação de poros relativamente grandes, ampla distribuição de tamanhos e lixiviação excessiva (GROEN et al., 2004a, 2004b; VERBOEKEND; PÉREZ-RAMÍREZ, 2014).

Recentemente, Almas; Sievers; Jones, 2019 sintetizaram uma zeólita ZSM-5 (Si/Al = 27) e na sequência aplicaram um tratamento de dessilicalização (0,1 mol L⁻¹ de NaOH, temperatura de 65 °C, tempo de 30 min, 30 mL_{solução/zeólita}). Essas zeólitas foram utilizadas como catalisador na reação de acetilação do glicerol realizadas sob refluxo, na pressão atmosférica, na temperatura de 110 °C e com proporção molar AAc:Gli de 1:9. A quantidade de catalisador foi obtida através da relação da quantidade dos sítios ácidos pela massa de glicerol, sendo ela fixa em 50 mmol de sítios ácidos por grama de glicerol. Os autores identificaram a formação de mesoporos em sua amostra dessilicalizada e uma alteração da atividade catalítica em relação à amostra precursora com a maior conversão de glicerol sendo atribuída a difusão interna melhorada e a maior área superficial verificado para esta amostra (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2019).

Milina et al., 2013 realizaram a esterificação entre álcool benzílico e ácido hexanóico sobre zeólitas H-ZSM-5 (Si/Al = 40) convencional e dessilicalizadas. As condições utilizadas no tratamento alcalino foram: a) concentração molar da solução entre 0,1 e 0,7 mol L⁻¹ de NaOH; b) temperatura de 65 °C, c) tempo de 30 min e d) volume_{solução} por massa_{zeólita} = 30 mL g⁻¹. A esterificação foi realizada em tubos de vidro fechados mantidos a 160 °C por 4 h sob pressão autógena carregados com 25 mg de zeólita, iguais quantidades molares de reagentes (0,95 mmol) e 38 mmol de *n*-hexano como solvente. Seus resultados mostram conversões de ácido hexanóico aproximadamente 1,5 vezes superiores da amostra dessilicalizada por 0,3 mol L⁻¹ de NaOH em relação à precursora. Porém, aumento na severidade do tratamento, utilizando uma solução de 0,7 mol L⁻¹ de NaOH resultou em uma diminuição da conversão com valores inferiores aos obtidos pela zeólita precursora. Em relação

a seletividade da reação, a amostra dessilicalizada por solução de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH apresentou valores idênticos a amostra precursora, enquanto que a $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, ocorreu a diminuição da seletividade ao éster e maior seletividade ao éter benzílico. Os motivos que levaram a obtenção destes resultados foi o aumento da concentração e da força dos sítios ácidos e a geração de mesoporosidade pelos tratamentos alcalinos (MILINA et al., 2013).

Como vimos, a atividade catalítica de zeólitas pode ser aperfeiçoada através de metodologias pós-síntese. Além de tratamentos de dessilicalização, zeólitas tem sido modificadas através da incorporação de diferentes átomos. A seguir serão abordadas as características que podem ser alcançadas pela incorporação de átomos diferentes de Al e Si.

2.3.3 Incorporação de metais em zeólitas

De forma geral existem diferentes metodologias para realizar a incorporação de cátions de metais em zeólitas. No entanto, elas estão focadas em duas abordagens principais, que são a síntese direta (CORMA et al., 2009; DONGARE et al., 1991; PRAKASH; KEVAN, 1998; SHAH et al., 2012; ZAIKOVSKII; VOSMERIKOVA; VOSMERIKOV, 2018) ou a incorporação pós-síntese (DUAN et al., 2017; DZWIGAJ et al., 2010; EL FERGANI et al., 2017; HOU et al., 2018, 2019; SONG et al., 2017; TIELENS; SHISHIDO; DZWIGAJ, 2010; WOLF et al., 2014). Essas modificações tem a finalidade de alterar diferentes propriedades das zeólitas precursoras, como por exemplo, a razão LAS/BAS, a estabilidade, a hidrofobicidade, entre outras.

Dentre os cátions metálicos que são incorporados em zeólitas, é possível encontrar estudos relacionados com a incorporação de Nb^{5+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ta^{5+} , entre outros (BARROS et al., 2008; BLASCO et al., 1998; CORMA et al., 2009; GUAN et al., 2018; PRAKASH; KEVAN, 1998; SHAH et al., 2012; SONG et al., 2009; TIELENS; SHISHIDO; DZWIGAJ, 2010). Usualmente, através da síntese direta, os átomos incorporados tendem a ocupar posições termodinamicamente favoráveis na estrutura das zeólitas, no entanto, algumas dessas posições podem não ser acessíveis aos reagentes durante uma reação. Por outro lado, pela abordagem pós-síntese, pode ser incorporado uma maior quantidade e pode ser obtida uma maior dispersão desses átomos ocupando posições favoráveis ao acesso dos reagentes. Dapsens; Mondelli; Pérez-Ramírez, 2015 em seu artigo de revisão comparam os dois métodos de incorporação, sendo o foco o Sn inserido em uma zeólita beta. Apesar de os resultados das caracterizações das zeólitas serem idênticos nas duas metodologias com mesmo teor do metal; a amostra obtida de maneira pós-síntese obteve melhor atividade

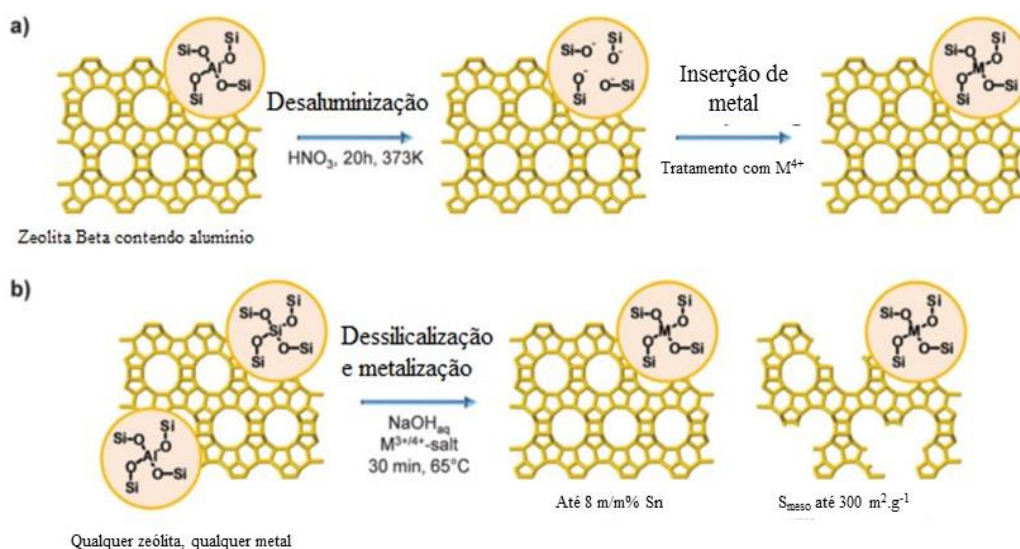
catalítica. O motivo desta melhor atividade foi atribuído a maior acessibilidade dos reagentes aos centros metálicos incorporados nessas amostras. Além do mais, a abordagem pós-síntese mostra-se vantajosa pela facilidade de incorporação permitindo que uma maior quantidade de átomos seja inserida em uma zeólita previamente sintetizada. Pela abordagem direta, dependendo do precursor metálico, são necessárias modificações dos procedimentos de síntese das zeólitas, para permitir a dissolução do precursor, além da necessidade de longos tempos para ocorrer a formação de fases cristalinas. No entanto, apesar do fator tempo, a cristalização é dificultada dependendo do teor incorporado podendo impedir a formação da fase cristalina da zeólita.

Corma et al., 2009 realizaram a síntese direta de zeólitas Nb-beta e Ta-beta em meio fluorídrico. Suas amostras apresentaram elevada cristalinidade em razões Si/Nb de 100 e 50 e Si/Ta de 100. Não foi obtida cristalização utilizando razões inferiores, com exceção da Si/Ta de 50, na qual ocorreu cristalização intermediária de 50% apesar dos 30 dias e temperatura de 140 °C utilizados para cristalização. Prakash; Kevan, 1998 por outro lado, sintetizaram um niobiossilicato com estrutura MFI, no qual a cristalização foi obtida com razões Si/Nb de 61 e 28; valores inferiores a esses foram também aplicados resultando em fases amorfas. Em ambos os trabalhos, em seus difratogramas de raios X não foram encontradas fases referentes aos óxidos de nióbio ou de tântalo e foi discutido que os átomos incorporados se encontravam presentes na estrutura desses materiais. A dificuldade de cristalização de zeólitas contendo Sn e Ti quando obtidas por síntese direta também foi abordada em outros estudos (BLASCO et al., 1998; CORMA et al., 2001; TOLBORG et al., 2014). Em contra partida, Dongare et al., 1991 realizou a síntese direta de uma zeólita Zr-ZSM-5 com razões Si/Zr de 100, 60 e 24, sendo relatadas elevadas cristalinidades em todas as razões molares utilizadas.

Em relação à abordagem pós-síntese de incorporação de átomos diferentes de Si e Al na estrutura de zeólitas, ela geralmente é realizada utilizando uma metodologia em duas etapas. Na primeira delas, são geradas vacâncias de Al nas zeólitas por meio de tratamento de desaluminização. Na segunda etapa, a zeólita desaluminizada e o reagente precursor do metal de interesse são misturados e na sequência calcinados. Esta metodologia tem por objetivo promover a substituição isomórfica de Al pelos átomos incorporados (DZWIGAJ et al., 2010; EL FERGANI et al., 2017; GUAN et al., 2018; POPOVA et al., 2017; SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a; TIELENS; SHISHIDO; DZWIGAJ, 2010; WOLF et al., 2014; YANG et al., 2016b, 2017). Na Figura 11 é apresentado, de maneira mais clara e resumida, o procedimento de incorporação em duas etapas descrito anteriormente, utilizando como exemplo a desaluminização de uma zeólita beta por meio de solução de HNO₃ a 100 °C durante 20 h

(DAPSENS; MONDELLI; PÉREZ-RAMÍREZ, 2015). Além do mais, é exibido um procedimento que envolve simultaneamente um tratamento de dessilicalização e incorporação. Neste é utilizado como exemplo a dessilicalização por NaOH por 30 min a 65 °C aplicado para promover a geração de vacâncias de silício e dissolução do reagente precursor do metal de interesse. Esta segunda metodologia foi utilizada para inserção de Sn, Zr e Ti em zeólitas beta e ZSM-5 e as caracterizações realizadas nos materiais obtidos indicam que ocorreu a incorporação desses átomos na estrutura da zeólita de maneira a estarem tetraedricamente coordenados (DAPSENS et al., 2014; WERNER et al., 2017).

Figura 11 – Mecanismo proposto do procedimento de incorporação de cátions M^{4+} na estrutura de zeólitas. a) Procedimento em duas etapas com a desaluminização e posterior incorporação em uma zeólita beta, b) Procedimento utilizando uma etapa; dessilicalização e incorporação simultânea. Em ambos os casos, M é referente ao cátion metálico que se deseja incorporar.



Fonte: adaptado de DAPSENS; MONDELLI; PÉREZ-RAMÍREZ, 2015

Porém, a metodologia de incorporação apresentada na Figura 11a é a mais comumente utilizada na literatura e a zeólita mais comumente estudada é a beta (DIJKMANS et al., 2013; DZWIGAJ et al., 2010; EL FERGANI et al., 2017; SONG et al., 2017; TANG et al., 2014a, 2014b, 2015a; TIELENS; SHISHIDO; DZWIGAJ, 2010; WOLF et al., 2014; YANG et al., 2017). Entretanto, existem estudos sobre esta metodologia de incorporação com a finalidade de incorporar Sn e Zr em zeólitas Y e mordenita (GUAN et al., 2018; POPOVA et al., 2017; YANG et al., 2016b). Geralmente, na primeira etapa, o tratamento de desaluminização é realizado por meio de soluções ácidas, na maioria das vezes utilizando HNO_3 e em alguns casos ácido oxálico com concentrações entre 4 a 13 mol L⁻¹. Esta abordagem possui o viés de utilizar concentrações elevadas de ácidos, resultando em

dificuldades no tratamento dos resíduos dessa incorporação. Além do mais, o HNO_3 não é visto como um reagente seguro (HENDERSON et al., 2015).

Em relação a segunda etapa do procedimento de incorporação, geralmente são utilizadas duas abordagens: a) reação em fase líquida, com solubilização do reagente utilizado como precursor do metal de interesse em um solvente, tipo etanol ou isopropanol. As zeólitas são adicionadas a esta suspensão, misturadas durante certo tempo, após são filtradas e secas antes da calcinação final. b) reação no estado sólido, sem utilização de solventes, sendo o precursor misturado diretamente com a zeólita. Após esta etapa de mistura, o material é submetido a calcinação (DZWIGAJ et al., 2010; EL FERGANI et al., 2017; GUAN et al., 2018; POPOVA et al., 2017; SONG et al., 2017; TANG et al., 2014a, 2014b; TIELENS; SHISHIDO; DZWIGAJ, 2010; WOLF et al., 2014).

Independente da forma de incorporação, zeólitas incorporadas com diferentes tipos de átomos tem sido utilizadas em diferentes tipos de reações. Por exemplo, Dongare et al. (1991) realizaram a síntese direta de uma Zr-ZSM-5 com diferentes razões Si/Zr e testaram nas reações de hidroxilação de benzeno a fenol e fenol à dihidroxibenzenos. A substituição isomórfica de Si por Zr na estrutura da zeólita demonstrou atividade nas reações propostas, enquanto que a Silicalita-1 e o ZrO_2 sozinhos não o apresentaram. Os autores não explicaram a atividade catalítica obtida pelas amostras incorporadas com Zr. Corma et al., 2009 realizaram reações de redução de Meerwein-Ponndorf-Verley de ciclohexanona com 2-butanol e eterificação de 2-butanol com *p*-metoxibenzalcool sobre zeólitas beta com Nb e Ta obtidas por síntese direta. A atividade catalítica dessas zeólitas foi superior quando comparadas com os sais NbCl_5 e TaCl_5 utilizados como catalisadores. Os autores afirmaram que a incorporação de Nb e Ta na estrutura da zeólita beta pode ser uma alternativa interessante aos metais tetravalentes (Zr e Sn) comumente utilizados para a realização de reações de eterificação. Além disso, a hidrofobicidade da zeólita permitiu que a reação fosse realizada sem a necessidade de remoção contínua da água formada. Nesse estudo, também foi demonstrado que a presença de Nb ou Ta em sua estrutura, promoveu a geração de SAL.

Hernando et al., 2018 incorporaram Zr em uma zeólita ZSM-5 dessilicalizada com o objetivo de ajustar sua acidez e acessibilidade aos sítios catalíticos. A reação escolhida para testar essas modificações foi na pirólise de biomassa para a obtenção de bio-óleo. Segundo seus resultados, não ocorreu a incorporação dos átomos de Zr na estrutura da zeólita, porém, foram obtidas modificações nos LAS e BAS.

Popova et al., 2017 realizaram a incorporação de Zr em uma zeólita mordenita por procedimento pós-síntese e as zeólitas obtidas foram testadas na acetilação de glicerol. Foi

utilizada uma razão molar AAC:Gli de 1:15 (2 g de glicerol para 0,1 g de catalisador), temperatura de 100 °C e tempo de reação de 3 h. Para realizar a incorporação do Zr, os autores realizaram desaluminização parcial com HF, obtendo-se assim uma zeólita com estrutura hierárquica de poros. Esse tratamento além de aumentar a conversão do glicerol modificou a seletividade da reação aos ésteres di e triacilglicerol. A presença de Zr, além de aumentar a conversão dessa amostra hierárquica, aumentou a seletividade ao composto triacilglicerol. A formação de uma estrutura hierárquica de poros na zeólita mordenita permitiu que os ésteres di e triacil, mais volumosos, fossem formados pois foi diminuído o efeito de seletividade imposto pelos poros da amostra precursora. A presença de Zr na zeólita mordenita resultou em melhor atividade, pois segundo os autores, foi detectada a presença de LAS e BAS fortes nessa zeólita. Cabe salientar que foram incorporados 15% (m/m) de ZrO₂ (solução aquosa de ZrCl₂) na amostra desaluminizada e na amostra precursora, a qual também teve sua atividade aumentada, mas manteve seletividade similar a amostra sem Zr (POPOVA et al., 2017).

Hou et al., 2018 e Hou et al., 2019 realizaram a incorporação pós-síntese de Zr em uma zeólita H-ZSM-5 (Si/Al = 25), sem realização de pré-tratamentos e a testaram na reação de craqueamento de *n*-pentano. Seus resultados demonstraram uma maior conversão e maior rendimento às olefinas leves da amostra modificada em relação à amostra precursora. Esse comportamento foi atribuído a dois fenômenos: ao aprimoramento das reações de transferência de hidreto devido à interação aprimorada entre as moléculas de *n*-pentano e os BAS causado pela presença de Zr, ou aos íons carbônio originados pelos Zr incorporados. Adicionalmente, os autores identificaram a modificação da relação entre os sítios ácidos após incorporação de Zr. Da mesma maneira, Barros et al., 2008 incorporaram Nb em uma zeólita ZSM-5 e apesar de não terem realizado nenhum ensaio catalítico com suas amostras, identificaram a modificação dos sítios ácidos após incorporação.

Fergani et al., 2017 incorporaram Nb em uma zeólita beta após sua desaluminização. Seus testes catalíticos foram realizados na desidratação de glicose a ácido succínico. Foi utilizado água como solvente na reação, e ela foi mantida a 180 °C em uma pressão entre 10 bar e 18 bar. Caracterizações realizadas no catalisador mostraram que o Nb não está substituindo posições tetraédricas antes ocupadas pelo Al, mas foi possível obter uma elevada dispersão de espécies Nb ligadas a estrutura. Sendo mais provável que o Nb corresponde a ligação Nb-O-H e que este está conectado às paredes da zeólita por ligações Nb-O-Si. Como resultado da presença de Nb nas zeólitas, elas se tornaram catalisadores bifuncionais, no qual o Al_{ef} foi responsável por desidratar a glicose a AL_e e o Nb por oxidar este último a ácido succínico.

Além da incorporação de Zr e Nb em zeólitas, essas espécies têm sido incorporadas em sílicas mesoporosas, como por exemplo Zr em KIT-5 e KIT-6 por síntese direta. Seus resultados indicam que ocorre a geração predominante de LAS e que este fato favorece a reação de despolimerização de lignina (NANDIWALE et al., 2017). Por outro lado, Nb foi incorporado em sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15 por mistura direta com cloreto de nioboceno como fonte de Nb. Os resultados obtidos pela metodologia pós-síntese demonstraram boa dispersão do Nb pela superfície da sílica mesoporosa, evidenciando o potencial de utilização do nioboceno como fonte de Nb. Os catalisadores mesoporosos foram testados em reações de epoxidação de alcanos cíclicos e epoxidação de ácidos graxos insaturados e triglicerídeos (DWORAKOWSKA et al., 2017; GALLO et al., 2013; TIOZZO et al., 2013b, 2015).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta tese foi realizar a esterificação entre glicerol e ABe para síntese de α -MBG sobre zeólitas H-ZSM-5 dessilicalizadas e incorporadas com diferentes teores de Zr ou Nb, por reação no estado sólido utilizando zirconoceno e nioboceno, como fontes de Zr e Nb, respectivamente.

As metodologias escolhidas para realização dos objetivos foram desenvolvidas para atender alguns dos princípios de química verde.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Verificar a influência da concentração de NaOH no tratamento de dessilicalização nas características finais da zeólita H-ZSM-5
- Verificar a influência da incorporação de diferentes teores de Zr ou Nb nas propriedades finais das zeólitas.
- Comparar as propriedades ácidas das zeólitas devido aos diferentes tratamentos aplicados.
- Comparar e avaliar a síntese de α -MBG realizada sobre as diferentes zeólitas obtidas por meio dos diferentes tratamentos pós-síntese.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ZEÓLITAS

4.2 MODIFICAÇÕES NAS ZEÓLITAS

Para o desenvolvimento do trabalho de tese proposto foi utilizada uma zeólita comercial na forma sódica Na-ZSM-5 Alsi-Penta SN27 com razão $\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}}$ de 13,5 (informação fornecida pelo fabricante). Esta zeólita foi modificada, após obtenção de sua forma ácida, através de metodologia pós-síntese por meio de dessilicalização e incorporação de zircônio ou nióbio conforme segue.

4.2.1 Obtenção das zeólitas na forma ácida

O procedimento de troca iônica para obtenção da zeólita na forma protônica foi realizado de maneira adaptada da literatura (BARAKOV et al., 2016; CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015; GROEN et al., 2007; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2007; WANG et al., 2014). Neste procedimento a zeólita Na-ZSM-5 foi adicionada em uma solução de 1 mol L^{-1} de NH_4Cl (Sigma Aldrich 99,5%) numa proporção de $2 \text{ g}_{\text{zeólita}}/100 \text{ mL}_{\text{solução}}$. O tratamento foi mantido por 1 h sob agitação a temperatura ambiente. Este processo foi repetido três vezes, sendo a zeólita separada da solução por centrifugação e depois colocada em contato com uma nova solução de NH_4Cl . Desta maneira foi pretendido um maior grau de troca entre os cátions Na^+ pelos NH_4^+ . Na última repetição, após a lavagem, a zeólita foi seca por 12 h a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ e, por fim, submetida a tratamento térmico durante 5 h a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) sob atmosfera de ar estático. Esta amostra foi nomeada como HZ.

4.2.2 Dessilicalização

O tratamento para geração de mesoporos foi realizado com a utilização de NaOH em solução, sendo este reconhecido como eficiente promotor de mesoporos e reagente sustentável (GROEN et al., 2004c; HENDERSON et al., 2015; MILINA et al., 2013). O tratamento de dessilicalização para geração de mesoporosidade intracristalina foi realizado de maneira adaptada da literatura (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006). Em um recipiente de polipropileno, após aquecimento de uma solução de NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ou

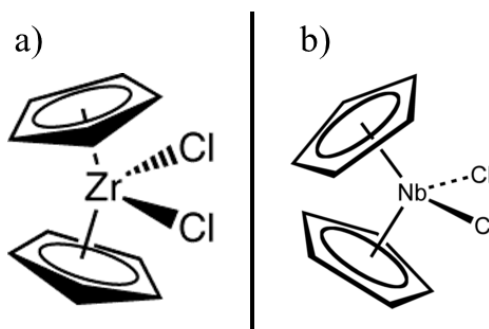
0,4 mol L⁻¹) a 85 °C, foi adicionada a zeólita HZ (1,5 g) na proporção de 3 g_{zeólita}/100 mL_{solução}. A suspensão foi mantida sob agitação durante 1 h e em seguida foi resfriada rapidamente em um banho de gelo até a temperatura entre 15 °C e 20 °C. Após, a amostra foi separada do meio líquido por meio de sucessivas lavagens feitas em centrífuga com água desionizada. A lavagem foi cessada quando o pH estava próximo de 7. Por fim, as amostras foram secas em estufa por 12 h a 85 °C. Após o tratamento alcalino as zeólitas estavam na forma sódica e foi necessário realizar procedimento de troca iônica conforme metodologia descrita no item 4.2.1. Estas amostras foram nomeadas como DSX onde X representa a concentração da solução de NaOH, sendo 02 ou 04 para 0,2 mol L⁻¹ e 0,4 mol L⁻¹, respectivamente.

4.2.3 Obtenção de zeólitas incorporados com zircônio ou nióbio

A incorporação de Zr ou Nb nas zeólitas HZ, DS02 e DS04 foi realizada por mistura física no estado sólido de maneira adaptada da literatura (DWORAKOWSKA et al., 2017; GALLO et al., 2013; HERNANDO et al., 2018; SONG et al., 2017; TANG et al., 2014a, 2014b; TIOZZO et al., 2013b, 2014, 2015).

Os reagentes utilizados como fonte de Zr ou Nb foram o cloreto de zirconoceno (*Bis-(cyclopentadienyl) zirconium (IV) dichloride* Cp₂ZrCl₂, ≥ 98%, Sigma Aldrich) e o cloreto de nioboceno (*Bis (cyclopentadienyl) niobium (IV) dichloride*; Cp₂NbCl₂ 95 %, Sigma Aldrich), respectivamente, apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Estrutura química dos reagentes precursores de Zr e Nb: a) cloreto de zirconoceno e b) cloreto de nioboceno.

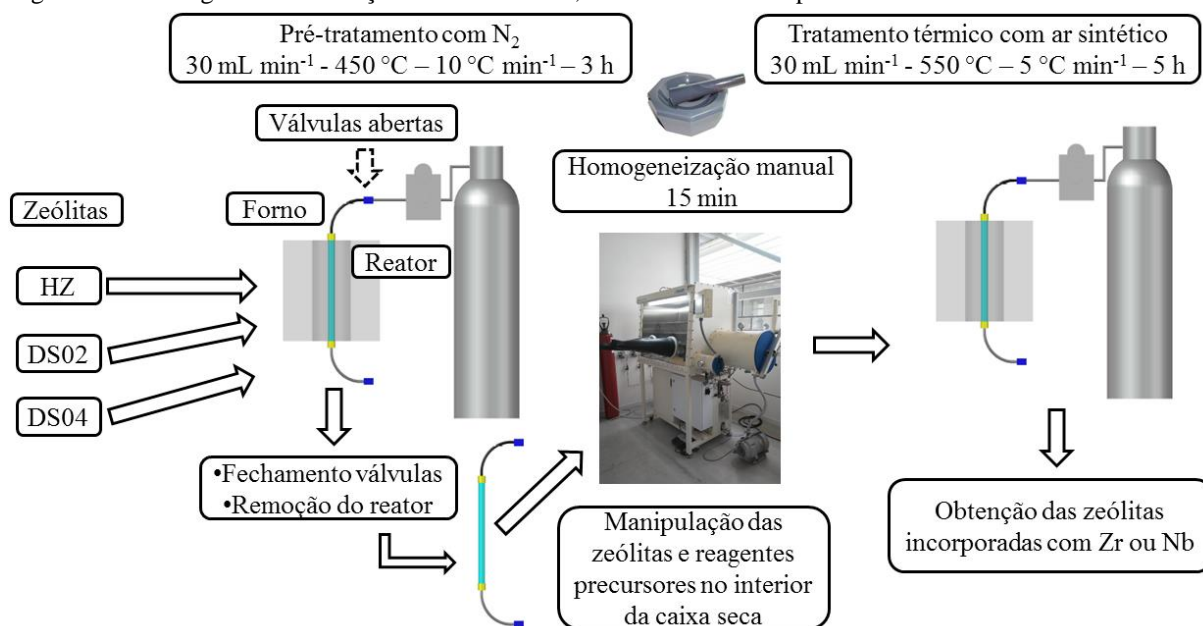


Fonte: Acervo próprio.

Inicialmente, 0,3 g das zeólitas HZ, DS02 ou DS04 foram colocadas em um reator tubular de quartzo com um leito fixo de lã de mesmo material. O reator foi colocado em um forno INTI T1200/MR (ø100x180mm) aquecido até 450°C com taxa de aquecimento de

10 °C min⁻¹ para realizar a secagem da zeólita. Esta temperatura foi mantida por 3 h sendo utilizado N₂ (4.6 White Martins) com uma vazão de 30 mL min⁻¹ como gás de arraste. Em seguida, o fluxo de N₂ foi interrompido e as extremidades do reator foram bloqueadas por válvulas que impediam a entrada de gases e umidade atmosférica. Na sequência, o reator foi colocado dentro de uma caixa seca mantida na temperatura ambiente e sob atmosfera inerte de argônio (4.8 White Martins). Neste ambiente a zeólita e quantidades pré-determinadas de zirconoceno ou nioboceno foram misturadas e moídas com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata durante 15 min. Após, a mistura resultante foi reinserida no reator e ambos foram colocados no forno que foi aquecido até 550°C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Esta temperatura foi mantida por 5 h e foi utilizado ar sintético (4.7 White Martins) com uma vazão de 30 mL min⁻¹ como gás de arraste. Na Figura 13 é apresentado um fluxograma indicando as etapas necessárias para realizar a incorporação de Zr ou Nb nas zeólitas HZ, DS02 e DS04.

Figura 13 – Fluxograma de obtenção das zeólitas HZ, DS02 e DS04 incorporadas com Zr ou Nb.



Fonte: Acervo próprio

A nomenclatura dessas amostras, a quantidade dos precursores de Zr e Nb e os percentuais mássicos teóricos (%M_{Teo}) desses átomos podem ser visualizadas na Tabela 1. O cálculo dos %M_{Teo} foram realizados por meio da Equação 1.

$$\%M_{Teo} = \left(\frac{m_P \times \frac{MM_M}{MM_P}}{m_Z} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$\%M_{Teo}$ = Percentual mássico teórico de Zr ou Nb (%).

m_p = Massa total de zirconoceno ou nioboceno utilizadas (g).

MM_M = Massa molar do Zr (91,22 g mol⁻¹) ou do Nb (92,91 g mol⁻¹).

MM_p = Massa molar do zirconoceno ou do nioboceno; C₁₀H₁₀ZrCl₂ = 292,32 g mol⁻¹ e C₁₀H₁₀NbCl₂ = 294,00 g mol⁻¹.

m_z = Massa de zeólita (0,3 g).

Tabela 1 – Nomenclatura, quantidades de precursor metálico e percentual mássico teórico de Zr e Nb utilizados nas amostras submetidas ao processo de incorporação pós-síntese.

Amostra HZ com zircônio	Amostra DS02 com zircônio	Amostra DS04 com zircônio	Amostra DS02 com nióbio	Amostra DS04 com nióbio	m_p (g)	$\%M_{Teo}$ (%)
HZZR1	DS02ZR1	DS04ZR1	DS02NB1	DS04NB1	0,01	1,1
HZZR2	DS02ZR2	DS04ZR2	DS02NB2	DS04NB2	0,02	2,1
HZZR4	DS02ZR4	DS04ZR4	DS02NB4	DS04NB4	0,04	4,2
HZZR8	DS02ZR8	DS04ZR8	DS02NB8		0,07	7,3
HZZR15	DS02ZR15	DS04ZR15	DS02NB15		0,15	15,6

Fonte: Acervo próprio

m_p = massa total do reagente precursor de Zr ou Nb utilizado.

$\%M_{Teo}$ = percentual mássico teórico de Zr ou Nb calculado através da equação 1.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difratomia de Raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku – Multiflex instalado no CPqMAE da UFSCar. Foi utilizado cobre como fonte geradora de raios X com comprimento de onda da radiação Cu K α de $\lambda = 0,154178$ nm. Os demais parâmetros de operação utilizados foram: a) tensão de 40 kV; b) corrente de 15 mA; c) intervalo de varredura entre 5 e 80° (2 θ); d) passo de 0,02° e e) velocidade do goniômetro de 10° min⁻¹.

O cálculo da cristalinidade relativa (C_{Rel}) das amostras foi realizado conforme norma ASTM D5758:2015, método A. Antes da análise as amostras foram secas por 2 h a 110 °C e posteriormente resfriadas e mantidas em um dessecador contendo uma solução saturada de cloreto de amônio por no mínimo 16 h. Após análise, foi calculada a área integrada dos picos de difração entre 22,5° e 25,0° (2 θ) de cada amostra utilizando o *software* Origin

Student 2019 por meio da função *Gadgets* → *Integrate* após geração de uma *baseline*. Em seguida a cristalinidade foi calculada através da Equação 2.

$$C_{Rel} = \frac{A_x}{A_r} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C_{Rel} = Cristalinidade relativa (%).

A_x = Área integrada dos picos de difração entre 22,5° e 25,0° (2 θ) da amostra em análise.

A_r = Área integrada do pico da amostra HZ, adotada como referência e considerada 100 % cristalina, no mesmo intervalo 2 θ .

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A observação das características morfológicas das zeólitas e razão Si/Al_{global} foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 FEG operando a 25 kV. Este equipamento está instalado no LCE do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Em torno de 20 mg das amostras foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas ao ultrassom por 30 min. Posteriormente, algumas gotas dessa suspensão foram gotejadas em um porta-amostra de alumínio e este foi mantido até total evaporação do solvente, para posterior análise. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para tornar a superfície condutora.

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A observação da morfologia das zeólitas foi realizado por microscopia eletrônica de varredura por transmissão de campo escuro em alto angulo (HAADF-STEM) e o mapeamento químico das espécies de Si, Al, Zr e Nb foi realizado por mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Para esta finalidade utilizou-se um microscópio eletrônico da marca FEI modelo Tecnai G² F20 instalado no LCE do DEMa da UFSCar. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 200 kV. Antes da análise as amostras foram preparadas de acordo com procedimento descrito na literatura (KLIEWER, 2009). Uma pequena fração das amostras foi transferida para um eppendorf contendo 0,5 mL de etanol formando uma suspensão e esta foi colocada em um sonicador marca ECO-SONICS modelo

Q3.8L por 30 minutos. Após, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, pipetou-se uma gota da suspensão em uma grade de TEM (#400 mesh) de cobre com 3 mm de diâmetro contendo um filme de carbono da marca Ted Pella Inc. As grades de TEM com as amostras foram secas em estufa a vácuo e resfriadas em dessecador.

4.3.4 Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

A análise química quantitativa para determinação dos teores percentuais experimentais ($\%M_{Exp}$) de Zr e Nb e a razão S/Al_{global} foi realizada por espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES). Uma massa aproximada de 50 mg de cada amostra foi previamente seca em estufa por 3 h a 110 °C e resfriada até a temperatura ambiente em dessecador. Após, as amostras secas foram digeridas em meio ácido constituído de 2,0 mL de HF e 6,0 mL de HNO₃ em tubos de politetrafluoretileno (PTFE) colocados em um bloco digestor Marconi modelo MA850. Estes ácidos foram destilados antes de sua utilização. O bloco digestor foi programado em duas etapas: a) aquecimento até 50 °C por 1 hora, b) aquecimento até 100 °C por 3. Em conjunto com as amostras foi realizado um branco analítico.

As análises foram realizadas em um equipamento da marca Thermo Fisher Scientific modelo iCAP 7000. Os parâmetros instrumentais definidos foram: a) potência da radiofrequência: 1,15 kW; b) vazão de gás do plasma de Ar: 12,0 L min⁻¹ c) vazão de gás auxiliar de Ar: 0,5 L min⁻¹; d) vazão de gás nebulizador de Ar: 0,70 L min⁻¹; e) linha de emissão do Zr = 339,198 nm, do Nb = 309,418 nm, do Al = 167,079 nm e do Si = 251,611 nm. Foi utilizada visualização axial para a realização das análises e os resultados foram comparados contra uma curva de calibração realizada com 5 concentrações padrões de cada elemento conforme segue: Nb = 0,10 a 2,00 mg L⁻¹, Zr = 0,10 a 2,00 mg L⁻¹, Al = 0,10 a 2,00 mg L⁻¹ e Si = 5,00 a 80,00 mg L⁻¹. As diluições de cada átomo foram preparadas utilizando o reagente Specsol de concentração padrão de 1000 mg L⁻¹.

As análises foram realizadas pela empresa S.G Soluções Científicas utilizando a infraestrutura do Grupo de Análise Instrumental Aplicada do DQ da UFSCar.

4.3.5 Fisissorção de nitrogênio

A análise das propriedades texturais das zeólitas foram realizadas por fisissorção de nitrogênio em um equipamento da marca Micromeritics modelo ASAP 2420 instalado no

CPqMAE da UFSCar. Em torno 125 mg de cada amostra foram pré-tratadas na seção de degasagem do equipamento pela redução da pressão até 66,7 Pa utilizando uma taxa de evacuação de 1,33 kPa s⁻¹. Durante esta evacuação a temperatura foi elevada até 90 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Ao atingir a pressão desejada, esta temperatura foi mantida por 1h. Na sequência, sob a mesma pressão, as amostras foram aquecidas até 300 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Esta temperatura foi mantida durante 3 h. Após a degasagem, as amostras foram pesadas e colocadas na sessão de análise do equipamento. Para análise foi utilizado o modo de dosagem incremental de baixa pressão fixado em 6 cm³ g⁻¹CNTP⁻¹ até a $p/p_0 = 0,01$. Após, a dosagem foi feita satisfazendo uma tabela com valores de p/p_0 pré-definidos no intervalo de 0,01 e 0,99 para a adsorção e de 0,99 até 0,15 para a dessorção de N₂.

A distribuição do tamanho de poros foi calculada pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) e o volume de microporos e a área externa foram obtidos pelo método *t-plot* de Boer utilizando o modelo de Harkins-Jura. O volume de mesoporos foi obtido pela diferença entre o volume total (obtido na $p/p_0 = 0,95$) e o volume de microporos obtido pelo *t-plot* (GROEN et al., 2004a; JIN; WU; LI, 2011).

4.3.6 Espectroscopia por refletância difusa na região ultravioleta e visível

A geometria de coordenação dos átomos de Zr ou Nb inseridos nas zeólitas foi avaliado por espectroscopia por refletância difusa na região ultravioleta e visível (DRS-UV-Vis) de forma adaptada da literatura (TIOZZO et al., 2013b). Foi utilizado o equipamento da marca Thermo Fisher Scientific modelo *Evolution 300* equipado com o acessório de refletância difusa da *Harrick-Praying MantisTM* instalado no CPqMAE da UFSCar. Os parâmetros de operação foram: a) modo de coleta de dados em %refletância; b) faixa de comprimento de onda entre 190 e 800 nm; c) largura de banda de 2 nm; d) velocidade de varredura de 240 nm min⁻¹; e) periodicidade de 1 nm; f) lâmpada de Xenônio. Antes da análise foi realizado um *background* com BaSO₄ utilizando as mesmas condições de análise e as zeólitas foram colocadas no acessório para análise sem nenhum tipo de pré-tratamento.

4.3.7 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

A análise para a identificação dos diferentes grupos hidroxila das zeólitas foi realizada por espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). Para a aquisição das medidas foi utilizado o equipamento da marca Bruker modelo Vertex 70 instalado no CPqMAE da UFSCar. Neste equipamento foi acoplado o acessório de refletância difusa da *Harrick-Praying MantisTM* que estava equipado com uma câmara de reação de alta temperatura (HVC-DRP-5). Os parâmetros de operação do equipamento foram: a) coleta de dados em Kubelka-Munk, b) resolução de 4 cm^{-1} ; c) 256 varreduras; d) faixa do espectro entre 4000 e 600 cm^{-1} e e) detector de mercúrio cádmio telúrio (MCT) resfriado com N_2 líquido a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Utilizou-se KBr como *background*; ele e as amostras foram pré-tratadas diretamente na câmara de reação por 1 h a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e argônio (5.0 White Martins) foi utilizado como gás de arraste com uma vazão de 100 mL min^{-1} . Após, a temperatura foi reduzida a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e esperou-se 15 min até a coleta do *background* e dos dados.

A análise para identificação da relação relativa entre BAS e LAS foi realizada por DRIFTS utilizando piridina (Sigma – Aldrich, $\geq 99,0\%$) como molécula sonda. O equipamento e os acessórios utilizados são os mesmos descritos anteriormente. Os parâmetros de operação do foram: a) coleta de dados em Kubelka-Munk, b) resolução de 4 cm^{-1} ; c) 128 varreduras; d) faixa do espectro entre 4000 e 600 cm^{-1} e e) detector MCT resfriado com N_2 líquido a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. O *background* foi obtido utilizando KBr; ele e as amostras foram pré-tratadas diretamente na câmara de reação a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h utilizando argônio (5.0 White Martins) como gás de arraste com uma vazão de 30 mL min^{-1} .

Terminado o pré-tratamento, a temperatura foi reduzida a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e foi aguardado 15 min antes da retirada do primeiro espectro. Em seguida, nesta mesma temperatura, $\sim 1\text{ mL}$ de gás de piridina foi injetado por meio de uma seringa na corrente de argônio (30 mL min^{-1}) a cada 3 min. Durante cada injeção foi coletado um espectro e foi monitorado a evolução das bandas em $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1545\text{ cm}^{-1}$. Os espectros com piridina adsorvida foram sempre diminuídos do espectro inicial da própria amostra sem piridina adsorvida. Ao passo que a saturação da piridina era observada nos espectros, sua injeção era cessada e as amostras eram deixadas nesta temperatura para remoção do excesso de piridina. A cada 5 min eram obtidos espectros e novamente eram monitoradas as bandas $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1545\text{ cm}^{-1}$ até o ponto que não havia mais modificação e este procedimento foi mantido por volta de 1 h.

O tratamento dos dados foi realizado no software OPUS versão 7.5 utilizando a ferramenta *baseline correction* e *smoth*. A deconvolução e o cálculo da área das bandas foi realizado no *software* Origin Student 2019. As bandas avaliadas foram referentes à adsorção da piridina em BAS em $\sim 1545 \text{ cm}^{-1}$ (íons piridínio) e à adsorção em LAS em $\sim 1455 \text{ cm}^{-1}$ (piridina ligada coordenativamente ao sítio) (EMEIS, 1993; MAIJANEN; DEROUANE; NAGY, 1994). Desta maneira foi possível calcular a razão entre as áreas dos LAS e BAS (LAS/BAS).

4.3.8 Testes catalíticos

A esterificação catalítica entre glicerol (Synth, 99,5%) e ABe (Synth, 99,5%) foi realizada em batelada em reatores de vidro de 20 mL com tampa rosqueada de polipropileno e septo de PTFE de maneira adaptada da literatura (ARTAMONOV et al., 1999; GONZALEZ-ARELLANO; DE; LUQUE, 2014; MACHADO et al., 2000; POPOVA et al., 2017; RAVELO et al., 2015, 2016). Na Tabela 2 é apresentada a quantidade em massa e em mols de glicerol e ABe para uma razão molar (Gli:ABe) de 4:1. A massa de zeólita utilizada em todas as bateladas foi de 0,079 g o que corresponde a 5% ($m_{\text{zeólita}}/m_{\text{ABe}}$) em relação a massa de ABe. A temperatura da reação foi mantida por um banho de glicerol mantido a 95 °C e a reação foi conduzida sob agitação magnética para mistura dos reagentes.

Tabela 2 – Quantidade mássica e molar de cada reagente e quantidade de zeólita utilizadas durante a reação catalítica de esterificação de glicerol e ABe.

Razão Molar (Gli:ABe)	m_{Gli} (g)	m_{ABe} (g)	mol_{Gli}	mol_{ABe}	m_{cat} (g)
4:1	4,740	1,573	0,0515	0,0129	0,079

Fonte: Acervo Próprio

m_{Gli} = massa de glicerol; m_{ABe} = massa de ácido benzoico; mol_{Gli} = mols de glicerol; mol_{ABe} = mols de ácido benzoico; m_{cat} = massa de catalisador (5% (m/m) em relação à quantidade de ácido benzoico).

Antes de serem adicionadas à reação, as zeólitas foram pré-ativadas a 300 °C por 1 h em um forno sob atmosfera estática e após, foram resfriadas até a temperatura ambiente em um dessecador. Inicialmente o reator foi carregado com glicerol e este foi aquecido até a temperatura de 95 °C. Em um outro recipiente, o ABe foi rapidamente misturado com a zeólita pré-ativada e ambos foram adicionados ao reator que continha o glicerol aquecido. O tempo de reação foi iniciado a partir da adição da mistura zeólita/ABe visto que a solubilização do ABe em glicerol nesta temperatura e razão molar era menor do que 2 min. O volume ocupado do reator pela mistura foi em torno de 5 mL e após transcorridas 5 h de reação, ela foi rapidamente

resfriada por um banho de gelo mantido no interior de um freezer para evitar a continuidade da reação.

Após o banho de gelo, o meio reacional foi diluído com 15 mL de metanol (Sigma Aldrich, 99,9 %) e deste extraiu-se uma alíquota de 0,1 mL. Esta alíquota foi transferida para um recipiente de vidro de 1,5 mL, e adicionou-se 0,15 mL de uma solução metanólica de metil benzoato (MBe) (Sigma Aldrich, 99,0 %), usado como padrão interno (1 mol L^{-1}). Para completar a diluição, foram adicionados 1,25 mL de metanol. Antes da injeção no cromatógrafo, as zeólitas foram removidas do meio líquido por um filtro seringa de $0,22 \mu\text{m}$ de polietersulfona com 33 mm de diâmetro da marca Merck modelo Millex-GP. O MBe foi utilizado como padrão interno de acordo com outros estudos da literatura para este mesmo tipo de reação (OREJUELA, 2014; TAMAYO et al., 2012).

Os produtos da esterificação foram analisados por cromatografia em fase gasosa com espectroscopia de massas (GCMS) em um equipamento da marca Shimadzu modelo GC-QP2010Plus instalado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar. O cromatógrafo estava equipado com um detector de ionização de chama e coluna RXI-1MS com comprimento de 29,8 m, diâmetro de 0,25 mm e espessura de $0,25 \mu\text{m}$. Os parâmetros de operação do cromatógrafo foram: a) temperatura do injetor $280 \text{ }^\circ\text{C}$; b) temperatura do detector $280 \text{ }^\circ\text{C}$; c) temperatura da Interface $200 \text{ }^\circ\text{C}$; d) razão de *split* 1:47,8; e) controle do fluxo pelo modo *pressure* e f) pressão da coluna 76,4 kPa. Para realizar a separação de cada uma das moléculas presentes na solução analisada, além da diluição realizada, foi definida uma programação de temperaturas no cromatógrafo conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Programação de temperaturas utilizada no cromatógrafo para separação dos diversos compostos analisados.

Taxa de Aquecimento ($^\circ\text{C min}^{-1}$)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo de permanência (min)
–	40	1
20	80	–
10	88	–
5	100	2
20	200	4
20	275	–

Fonte: Acervo Próprio

O tempo de retenção e a temperatura de saída do composto α -MBG foi em torno de 18,4 min e temperatura de 200 °C, respectivamente, conforme pode ser visto no Apêndice G.

O cálculo do rendimento absoluto de α -MBG ($Mols_{\alpha\text{-MBG}}$) obtida em cada batelada foi realizado após a obtenção de uma curva de calibração. Esta curva foi montada pela análise cromatográfica de quatro soluções metanólicas padronizadas de diferentes concentrações de α -MBG, adicionadas de uma quantidade fixa do padrão interno MBe. Esta metodologia de análise foi adaptada de Ligiero et al., 2009. A quantidade de α -MBG utilizada e a concentrações de cada uma dessas soluções podem ser visualizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Quantidade utilizada de α -MBG no preparo de quatro soluções metanólicas padronizadas e suas respectivas concentrações molares, necessárias para montagem da curva de calibração utilizada para o cálculo do rendimento absoluto de α -MBG.

Solução #	$m_{\alpha\text{-MBG}}$ (g)	C_{sol} (mol L ⁻¹)*
1	0,0026	0,0005
2	0,0038	0,00075
3	0,0053	0,0010
4	0,0064	0,00125

Fonte: Acervo Próprio.

$m_{\alpha\text{-MBG}}$ = massa de α -MBG; C_{sol} = Concentração molar de α -MBG em cada solução.

*Foram adicionados 0,03136 mL de MBe, como padrão interno, obtendo-se uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ desse composto em cada uma das soluções. O volume preparado de solução foi de 25 mL, completados por metanol.

Aproximadamente 1 μ L de cada solução padronizada foi injetada em triplicata e o cálculo da área do pico cromatográfico de cada um dos analitos foi obtida pelo *software* GCMS *solutions* versão 4.45. A construção da curva de calibração foi realizada plotando-se a concentração de α -MBG de cada solução padronizada em função da razão entre as áreas do α -MBG e do MBe ($A_{\alpha\text{-MBG}}/A_{\text{MBe}}$). O gráfico obtido por esta metodologia pode ser visualizado no Apêndice C. A partir dele, foi obtida a Equação 3, e esta foi utilizada para o cálculo da concentração de α -MBG ($C_{\alpha\text{-MBG}}$) presente na solução diluída no recipiente de 1,5 mL.

$$C_{\alpha\text{-MBG}} = 0,03455 \times \left(\frac{A_{\alpha\text{-MBG}}}{A_{\text{MBe}}} \right) + 5,0164 \times 10^{-5} \quad (3)$$

Onde:

$C_{\alpha\text{-MBG}}$ = Concentração de α -MBG na solução injetada no cromatógrafo (mol L⁻¹).

$A_{\alpha\text{-MBG}}$ = Área integrada do α -MBG obtida do cromatograma.

A_{MBe} = Área integrada do MBe obtida do cromatograma.

Após o conhecimento da $C_{\alpha-MBG}$, foi possível calcular a concentração de α -MBG presente no meio reacional ($C_{\alpha-MBG(Reação)}$ em 25 mL de solução) pela Equação 4 e o $Mols_{\alpha-MBG}$ pela Equação 5. Essas equações foram baseadas nas regras de diluições de soluções.

$$C_{\alpha-MBG(Reação)} = \frac{V_{vial1,5mL} \times C_{\alpha-MBG}}{V_{aliquota}} \quad (4)$$

$$Mols_{\alpha-MBG} = V_{reação} \times C_{\alpha-MBG(Reação)} \quad (5)$$

Onde:

$C_{\alpha-MBG(Reação)}$ = Concentração do α -MBG presente no meio reacional após diluição por 15 mL de metanol, totalizando 20 mL.

$V_{vial1,5mL}$ = Volume total utilizado no recipiente no qual ocorreu a diluição por 1,25 mL de metanol totalizando 1,5 mL.

$V_{aliquota}$ = Volume de alíquota retirada do meio reacional diluído por 15 mL de metanol (0,1 mL).

$V_{reação}$ = Volume total presente no reator após meio reacional ter sido diluído por 15 mL de metanol (20 mL).

$Mols_{\alpha-MBG}$ = Rendimento absoluto de α -MBG presente no meio reacional (mols).

A partir do valor de $Mols_{\alpha-MBG}$, foi possível calcular a conversão de ABe, conforme Equação 6.

$$X_{ABe} = \frac{mol_{ABe} - Mols_{\alpha-MBG}}{mol_{ABe}} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

X_{ABe} = Conversão de ABe (%).

mol_{ABe} = Definido na Tabela 2.

Para calcular o diâmetro cinético do glicerol, ABe e α -MBG foram utilizadas três equações que relacionam as propriedades dessas moléculas em seu ponto crítico (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002). Estas equações foram apresentadas no Anexo A e o

diâmetro utilizado para discussão no texto foi obtido pela média entre essas três equações. Foi necessário o conhecimento de algumas constantes críticas dessas moléculas para a realização dos cálculos, porém, essas não foram encontradas na literatura. Desta forma elas foram calculadas pelo método da estimativa das contribuições dos grupos moleculares (JOBACK; REID, 1987). As tabelas com os cálculos das constantes e dos diâmetros podem ser visualizadas no Apêndice E.

A explicação da motivação da utilização dos parâmetros de caracterização e da avaliação catalítica foi discutido nas respectivas seções no Capítulo 5.

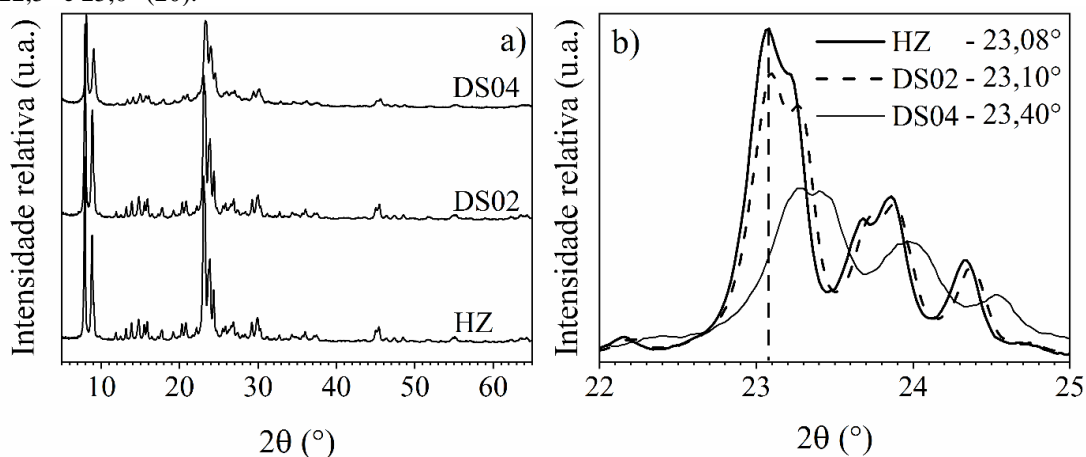
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TRATAMENTO PÓS-SÍNTESE DE DESSILICALIZAÇÃO

5.1.1 Difractometria de raios X e análise química

As possíveis alterações na estrutura cristalina da amostra HZ devido aos tratamentos pós-síntese de dessilicalização foram investigadas por DRX e os difratogramas das amostras HZ, DS02 e DS04 são apresentados na Figura 14. Os padrões de difração das amostras DS02 e DS04 são semelhantes ao da amostra HZ e todos correspondem à estrutura cristalina do tipo MFI, conforme previamente exibido na Figura 7. Os difratogramas típicos de estruturas MFI apresentam picos de difração intensos em ângulos 2θ em torno de $7,0$ e $9,0^\circ$ e entre $22,5$ e $25,0^\circ$ (2θ); cujos planos cristalográficos são (101), (020), (501), (151) e (303), respectivamente. Estes planos são característicos de zeólitas ZSM-5 com elevado teor de Al (HOU et al., 2018; IZA, 2018).

Figura 14 – a) Difratogramas de raios X das amostras HZ, DS02 e DS04 e b) Difratogramas de raios X na região entre $22,5^\circ$ e $25,0^\circ$ (2θ).



Fonte: Acervo Próprio

Na Figura 14b foi ampliada a região entre $22,5$ e $25,0^\circ$ (2θ) e observa-se que os picos de difração das amostras DS02 e DS04 apresentaram alargamento e diminuição de sua intensidade em comparação com o difratograma da amostra HZ. Este comportamento foi mais perceptível na amostra DS04 do que na amostra DS02. Os resultados obtidos estão de acordo com os difratogramas obtidos por outros autores em trabalhos que realizaram tratamentos de dessilicalização, conforme mostrado no Anexo B2c. Este alargamento é comumente

relacionado a perda de cristalinidade das amostras devido a amorfização parcial da estrutura cristalina pela remoção preferencial de átomos de Si de sua estrutura (GROEN et al., 2004c; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; JIN; WU; LI, 2011; LEE et al., 2017b; YOU; PARK, 2014). (JIN et al., 2010b; LEE et al., 2017b; YANG et al., 2018).

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de C_{Rel} calculados pela Equação 2 das amostras HZ, DS02 e DS04. Na Figura B1 são apresentadas as áreas integradas dos difratogramas na região compreendida entre $22,5^\circ$ e $25,0^\circ$ (2θ). Apenas a amostra precursora e as dessilicalizadas tiveram sua C_{Rel} calculada pela Equação 2, pois as amostras incorporadas com Zr ou Nb teriam a intensidade de seus picos diminuídas devido a presença destes átomos. O cálculo da C_{Rel} conforme norma ASTM D5758:2015 deve ser utilizada para comparação entre materiais de mesma composição, para que não ocorra interferência do coeficiente de absorvidade molar dos átomos incorporados. Adicionalmente, em conformidade com a literatura, considerou-se a amostra HZ como sendo 100% cristalina com o objetivo de monitorar a perda de cristalinidade após os tratamentos alcalinos (HOFF et al., 2016; SADOWSKA; GÓRA-MAREK; DATKA, 2013; ZHOU et al., 2017). Assim, percebe-se que as amostras DS02 e DS04 perderam em torno de 5% e 33% de cristalinidade, respectivamente, em relação à amostra HZ, confirmando a maior severidade do tratamento imposto pela utilização de uma solução mais concentrada de NaOH.

Tabela 5 – Cristalinidade relativa das amostras dessilicalizadas calculadas pela área dos picos entre $22,5^\circ$ e $25,0^\circ$ e razão molar Si/Al_{global}.

Amostra	A_x^a	$C_{Rel}(\%)^b$	Si/Al _{global} **	Si/Al _{global} ***
HZ*	85807,3	100	8,6	7,06
DS02	81556,9	95,0	7,8	4,21
DS04	57116,7	67,0	5,0	3,12

Fonte: Acervo Próprio

*A amostra precursora HZ foi utilizada como referência e esta amostra foi considerada como 100% cristalina.

**Obtido por MEV - EDX.

***Obtido por ICP-OES

^a A_x = Área integrada dos picos de difração entre $22,5^\circ$ e $25,0^\circ$ (2θ) dos difratogramas apresentados no Figura B1

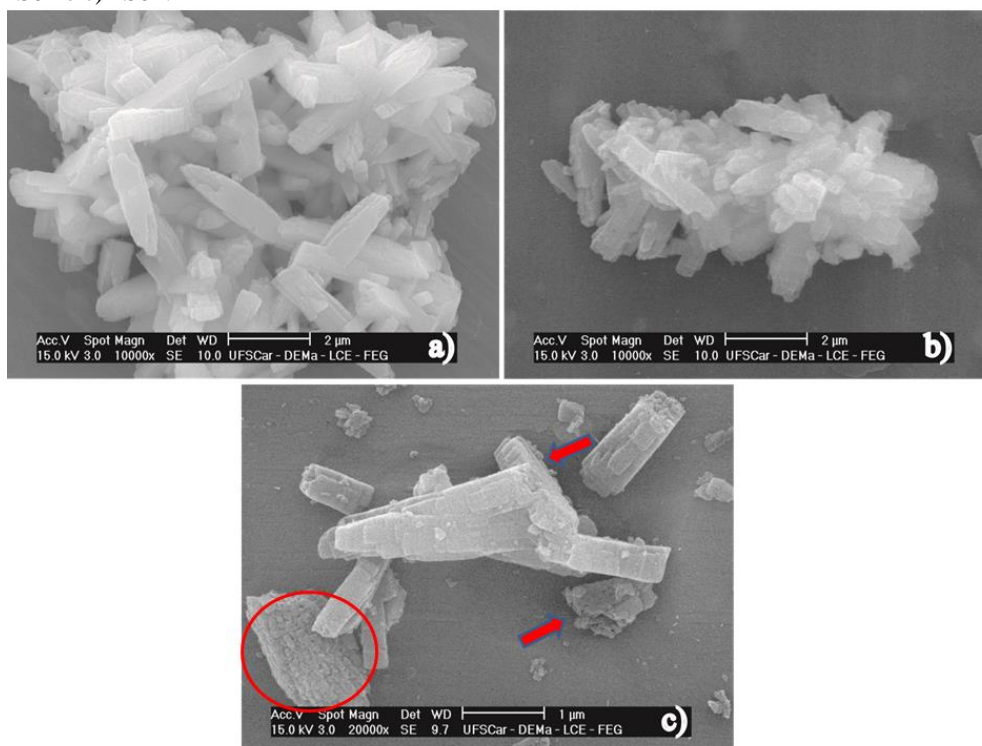
^b C_{Rel} = cristalinidade relativa calculada pela equação 2.

Foi observado que a razão Si/Al_{global} da amostra HZ diminuiu após o tratamento alcalino. Este resultado aliado com a perda de cristalinidade, confirma que ocorreu a degradação parcial da estrutura cristalina pela remoção de Si pois sua concentração diminuiu em relação ao Al.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A investigação das características morfológicas da amostra HZ e das amostras dessilicalizadas DS02 e DS04 foi realizado por MEV e as micrografias obtidas são apresentadas na Figura 15. Observa-se que a amostra HZ possui morfologia no formato de prismas hexagonais retangulares. Em alguns casos esses cristais estão geminados e aglomerados e suas superfícies laterais podem ser consideradas lisas pois não é possível observar rugosidade excessiva.

Figura 15 – Micrografias obtidas por MEV dos cristais da amostra precursora e das amostras dessilicalizadas: a) HZ, b) DS02 e c) DS04.



Fonte: Acervo Próprio

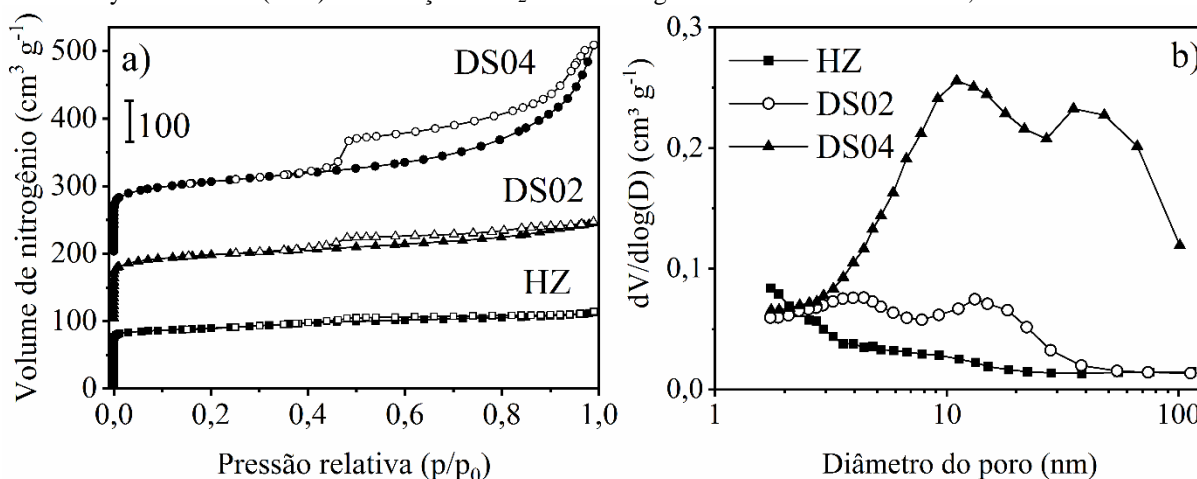
A morfologia da amostra DS02 apresenta as mesmas características morfológicas da amostra HZ e não são observadas outras modificações apesar da perda de 5% de cristalinidade e diminuição da razão $\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}}$ apresentadas por esta amostra. Por outro lado, embora a morfologia da amostra DS04 apresente características similares as da amostra HZ e DS02, foram observadas regiões superficiais com rugosidades, identificadas por um círculo e setas vermelhas. Estes resultados indicam que a formação dessas regiões pode ter sido por consequência do tratamento alcalino mais agressivo na condição de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Comparando os resultados com os apresentados no Anexo B2a, nas amostras DS02 e DS04 não foram

identificadas rugosidades excessivas de mesma magnitude, o que indica que os tratamentos de dessilicalização utilizados não foram demasiadamente agressivos.

5.1.3 Fisissorção de nitrogênio

As propriedades texturais das diferentes zeólitas foram obtidas por meio da técnica de fisissorção de nitrogênio na temperatura próxima de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Figura 16 são apresentadas as isotermas e a curva de distribuição de tamanhos de poros (CDTP) das zeólitas HZ, DS02 e DS04. A isoterma de adsorção da amostra HZ apresenta um crescimento elevado do volume de nitrogênio adsorvido em zonas de $p/p_0 < 0,1$, referente ao preenchimento de microporos. Após transposto esta região, a isoterma apresenta um patamar horizontal entre $0,1 < p/p_0 < 0,99$, no qual o volume de nitrogênio cresce levemente. Esta zona da isoterma é atribuída a ocupação da superfície do material pelo nitrogênio que está sendo adsorvido. Na dessorção, a isoterma da amostra HZ apresenta o mesmo patamar horizontal observado durante a adsorção. Assim, a isoterma da amostra HZ é classificada como sendo do tipo I e é característica de materiais puramente microporosos (IUPAC, 2009; MILINA et al., 2013; THOMMES et al., 2015).

Figura 16 – a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os gráficos foram deslocados em $100\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ verticalmente para melhor visualização. Os símbolos cheios nas isotermas representam a adsorção e os símbolos vazios representam a dessorção de N_2 . b) Curva de distribuição de diâmetros de poros obtida pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) na adsorção de N_2 . Ambos os gráficos são das amostras HZ, DS02 e DS04.



Fonte: Acervo Próprio

Embora a isoterma da amostra DS02 seja semelhante à isoterma da amostra HZ, é possível perceber a presença de uma pequena histerese na região compreendida entre $0,45 < p/p_0 < 0,9$. Esta histerese também é identificada na amostra DS04, porém, ela é muito

mais aberta do que na amostra DS02. A formação de histerese em isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foi observada na literatura em trabalhos que estudaram a aplicação de tratamentos de dessilicalização em zeólitas ZSM-5 (GROEN et al., 2005; MOCHIZUKI et al., 2012; WANG et al., 2010). As isotermas das amostras dessilicalizadas podem ser classificadas como sendo uma combinação do tipo I e tipo IV, pois apresentam características de ambos os tipos de isotermas (GROEN et al., 2005; MILINA et al., 2013; SONG et al., 2017; WANG et al., 2015; YOU; PARK, 2014; ZHOU et al., 2017).

Na Figura 16b é mostrado as CDTP obtidas pelo modelo de Barrett-Joyner-Halenda das amostras HZ, DS02 e DS04. Este modelo é comumente aplicado na literatura para o estudo de zeólitas (EMDADI et al., 2014; FERNANDEZ et al., 2018; SIMONE et al., 2016; SUZUKI; OKUHARA, 2001; WANG et al., 2010). Na CDTP da amostra HZ não é possível identificar nenhuma distribuição de poros na região acima de 2nm indicando que esta amostra é puramente composta por microporos. As amostras DS02 e DS04 apresentam CDTP diferente da amostra HZ, sendo observados dois picos largos centralizados em torno de 4 nm e 10,5 nm e em torno de 11 nm e 40 nm, respectivamente. Esses resultados, de acordo com a IUPAC, classificam os poros obtidos após dessilicalização como mesoporos pois se encontram na faixa entre 2-50 nm (IUPAC, 2009). Os picos largos obtidos nas CDTP indicam que os mesoporos formados se encontram de maneira não uniforme e o tratamento alcalino aplicado na amostra DS04 pode ter gerado poros maiores do que 50 nm, caracterizados como macroporos. Assim, além da presença da histerese na isoterma das amostras dessilicalizadas, a CDTP confirma a geração de mesoporos na amostra HZ após os tratamentos de dessilicalização aplicados.

Na Tabela 6 são apresentadas as propriedades texturais como volume total de poros (V_{total}), volume de mesoporos (V_{meso}), volume de microporos (V_{micro}) e área externa (S_{Ext}) das amostras HZ, DS02 e DS04. A amostra HZ possui V_{total} de $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, V_{micro} de $0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e V_{meso} de $0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, porém o V_{meso} desta amostra deve ser interpretado como mesoporosidade intercristalina devido aos espaços entre cristais adjacentes e não como mesoporosidade intracristalina (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2019; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2007). Além do mais, as propriedades texturais da amostra HZ são característico desse tipo de zeólita e estão próximos de valores obtidos por outros autores (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2019; GROEN et al., 2005; MILINA et al., 2013; WANG et al., 2010). Por outro lado, na amostra DS02, o V_{meso} aumenta para $0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e apesar deste aumento, o volume de microporos permanece idêntico, indicando a formação de mesoporosidade intracristalina. Da mesma forma, o V_{meso} da amostra DS04 aumenta para

0,28 cm³ g⁻¹, porém, seguido de uma pequena diminuição do V_{micro} para 0,09 cm³ g⁻¹ em relação a amostra HZ. O resultado obtido pela amostra DS04 indica que, além da geração de mesoporosidade intracristalina, o tratamento de dessilicalização pode ter comprometido parte dos microporos que existiam na zeólita HZ.

Tabela 6 – Propriedades texturais das amostras HZ, DS02 e DS04.

Amostra	V _{total} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} ^a (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^b (cm ³ g ⁻¹)	S _{ext} ^d (m ² g ⁻¹)
HZ	0,17	0,11	0,06	73,4
DS02	0,23	0,11	0,12	101,0
DS04	0,38	0,09	0,28	171,0

Fonte: Acervo Próprio

^aV_{micro} = volume de microporos obtidos por *t*-plot no intervalo de p/p₀ entre 0,01 e 0,3.

^bV_{meso} = volume de mesoporos obtido pela diferença entre o volume total e o volume de microporos V_{meso} = V_{total} - V_{micro}.

^cV_{total} = volume total de poros obtido na pressão relativa p/p₀ = 0,95.

^dS_{ext} = área superficial externa obtida por *t*-plot.

O *t*-plot das amostras HZ, DS02 e DS04 pode ser visualizado Apêndice G2.

Além da modificação dos volumes de poros das amostras dessilicalizadas em relação a amostra HZ, percebe-se também um aumento no valor da S_{ext}. Esses resultados podem estar associados com a formação de novos defeitos na estrutura cristalina da zeólita, devido a formação de pequenas rugosidades superficiais e pelo aumento do tamanho dos poros. Este fato está de acordo com resultados encontrados na literatura nos quais foram percebidos que o aumento da S_{ext} acompanha o aumento na intensidade do tratamento alcalino, seja pelo aumento da temperatura, ou da concentração da solução alcalina ou da duração do procedimento (JIN; WU; LI, 2011; SUZUKI; OKUHARA, 2001; WANG et al., 2015; YOU; PARK, 2014).

Comparando os resultados de fisissorção com os obtidos por DRX, destaca-se que a amostra DS04 apresentou a maior perda de cristalinidade, o maior desenvolvimento de mesoporosidade e maior perda de V_{micro} em relação a amostra DS02. Mas, apesar da perda de 5% de cristalinidade da amostra DS02, ela apresentou o desenvolvimento de mesoporos e aumento de sua S_{ext}, porém, sem comprometer os microporos. Estes fatos evidenciam a maior intensidade do tratamento alcalino utilizando uma solução de 0,4 mol L⁻¹ de NaOH quando comparado com 0,2 mol L⁻¹.

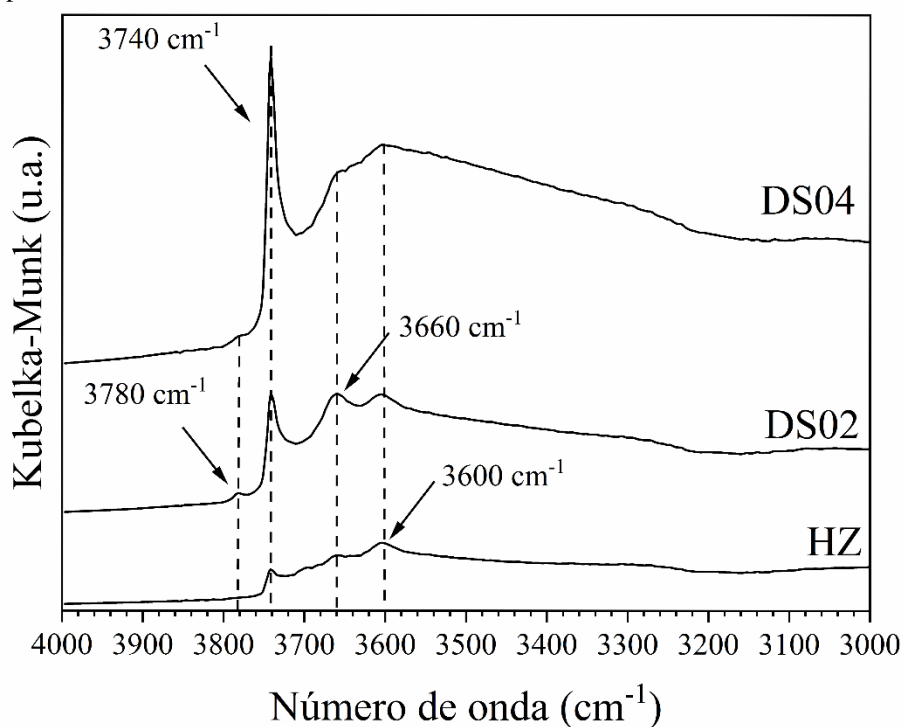
No Anexo B3 são apresentadas as isotermas de fisissorção de nitrogênio obtidas por Groen et al., 2005 demonstrando a influência de um mesmo tratamento de dessilicalização imposto a três zeólitas com diferentes razões Si/Al. Comparando a amostra HZ com essas

isotermas, percebe-se semelhanças com as isotermas das amostras precursoras enquanto que as amostras DS02 e DS04 apresentam características semelhantes às amostras dessilicalizadas. Neste mesmo estudo foi encontrada uma faixa de razão Si/Al entre 25-50 considerada ideal para gerar mesoporos de forma controlada. Porém, já foram obtidos mesoporos em zeólitas ZSM-5 com outras razões Si/Al, sendo esta fora desta faixa (RUTKOWSKA et al., 2015; YOU; PARK, 2014; YUAN et al., 2014). Assim, de acordo com os resultados obtidos nesta tese, foi mostrado que com a variação das condições do tratamento de dessilicalização, é possível obter diferentes graus de mesoporosidade, mesmo em uma zeólita com razão Si/Al fora desta faixa.

5.1.4 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

O monitoramento dos diferentes tipos de hidroxilas presentes nas amostras HZ, DS02 e DS04 foi realizado por DRIFTS na região entre 3000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e os resultados são apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Espectros de infravermelho das amostras HZ, DS02 e DS04.



Fonte: Acervo próprio

Em todos os espectros é possível observar bandas em torno de 3600 cm^{-1} , 3660 cm^{-1} e 3740 cm^{-1} , enquanto que uma banda em torno de 3780 cm^{-1} é observada somente nos espectros das amostras dessilicalizadas. Estes espectros estão de acordo com os apresentados no Anexo B2b referentes a zeólita H-ZSM-5 antes e após tratamento alcalino (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006). Essas bandas são identificadas como: a) 3740 cm^{-1} – vibrações de estiramentos de ligações de hidroxilas formando grupos Si-OH terminais em zeólitas; b) 3600 cm^{-1} – hidroxilas ligadas a átomos estruturais de Si e de Al, formando a estrutura Si-OH-Al, conhecida como ponte ácida responsável pelos BAS; c) 3660 cm^{-1} e 3780 cm^{-1} – hidroxilas ligadas a espécies de Al_{ef} e átomos de Al que se encontram parcialmente ligados na estrutura, fazendo ligações do tipo $(\text{SiO})_m\text{-Al}(\text{OH})_n$ (BORTNOVSKY, 2002; BOURGEAT-LAMI et al., 1991; BRÄUER et al., 2018; BRODU et al., 2013; BUSCA, 2017; DATKA, 1986; GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005; JIANG, 1997; MILINA et al., 2012; QIN et al., 2013; WOOLERY et al., 1986).

Apesar das amostras dessilicalizadas apresentarem praticamente as mesmas bandas de sua precursora, a banda em 3740 cm^{-1} apresentou um aumento considerável de sua intensidade. Este aumento foi muito mais evidente na amostra DS04 do que na amostra DS02 e esse resultado indica que pode ter havido um aumento na população de grupos Si-OH após a dessilicalização. Um exemplo deste aumento pode ser conferido no Anexo B2b e este fato foi observado por outros autores que realizaram a dessilicalização de diferentes zeólitas (GROEN et al., 2005; SADOWSKA et al., 2013; SADOWSKA; GÓRA-MAREK; DATKA, 2012; TARACH et al., 2014; VERBOEKEND et al., 2011).

A presença da banda em 3660 cm^{-1} e 3780 cm^{-1} nas amostras dessilicalizadas indica que o tratamento alcalino não removeu espécies de Al_{ef} que estavam na amostra HZ, ou caso tenha removido, novas espécies podem ter sido formadas (BORTNOVSKY, 2002; BOURGEAT-LAMI et al., 1991; BUSCA, 2017; GROEN et al., 2005; MILINA et al., 2012). De acordo com alguns estudos que analisaram a concentração de Si e Al de filtrados retirados periodicamente durante dessilicalização, foi observado que a concentração de Si aumenta continuamente, enquanto que a concentração de Al atinge um máximo e não varia com a prolongação do tratamento (JIN et al., 2010a; OGURA et al., 2001; SHAHID et al., 2017). Este fenômeno tem sido comumente atribuído a reinsertão dos átomos de Al solubilizados durante a dessilicalização. Espécies de Al_{ef} tendem a se dissolver em $\text{pH}\sim 13$ e tendem a se reinsertar em $\text{pH}\sim 11-12$ ocupando posições que pertenciam anteriormente aos átomos de Si removidos (GROEN et al., 2005; TIAN et al., 2013).

Em relação a banda em 3780 cm^{-1} , ela foi observada em zeólitas precursoras, porém, ao serem submetidas a dessilicalização, sua intensidade diminuiu ou desapareceu por completo (TIAN et al., 2013). Em outros estudos, esta banda não foi observada na zeólita ZSM-5 precursora, no entanto, após tratamento de desaluminização, foi observado seu aparecimento e este fato foi atribuído a geração de espécies de Al_{ef} (MILINA et al., 2012; ZAIKU et al., 2000). Se fosse considerada válida a hipótese de reinserção de forma a estar completamente inserido na estrutura, segundo Tian et al., 2013 e Zaiku et al., 2000, seria esperado um aumento na intensidade da banda em 3600 cm^{-1} referente às hidroxilas das pontes ácidas, no entanto, este fato não foi observado nos espectros das amostras DS02 e DS04. Como esse fenômeno de reinserção é motivo de muita discussão na literatura, não é possível afirmar ou negar sua existência nas amostras dessilicalizadas. Porém, a existência da banda em 3780 cm^{-1} nessas amostras serve como forte indicativo da existência de espécies de Al_{ef} ou Al parcialmente incorporado e isto pode sustentar a hipótese da reinserção, mas de forma parcial na estrutura da zeólita.

Apesar do aparecimento da banda em 3780 cm^{-1} referente a essas espécies de Al nas amostras dessilicalizadas, suas isotermas de fisissorção de N_2 mostraram que essas espécies não comprometeram o V_{micro} , principalmente na amostra DS02. No entanto, apesar de que a amostra DS04 tenha apresentado uma leve diminuição do V_{micro} , este resultado deve ter sido causado, pela degradação parcial de parte dos microporos, conforme visto pela diminuição acentuada da C_{Rel} . Assim, não se atribui a diminuição do V_{micro} dessa amostra a uma provável oclusão destes poros causado por espécies de Al_{ef} ou Al parcialmente incorporado.

5.1.5 Investigação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

A razão relativa entre sítios ácidos de Lewis e de Brønsted foi realizada por DRIFTS utilizando piridina como molécula sonda. Esta técnica é comumente utilizada para investigar a natureza ácida de zeólitas pois a piridina possui modos de vibração característicos que correspondem a sua interação com BAS e LAS. Desta forma é possível realizar a integração das áreas das bandas referentes a interação com cada tipo de sítio. A piridina quimicamente adsorvida em BAS forma íons piridínio e esses geram bandas características no espectro de infravermelho (IR) em torno de 1545 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . Por outro lado, a piridina coordenada em LAS gera bandas no IR em torno de 1450 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} . Uma banda em torno de 1490 cm^{-1} é resultado da interação da molécula de piridina com ambos os sítios ácidos

(EMEIS, 1993; MAIJANEN; DEROUANE; NAGY, 1994; PARRY, 1963). As bandas de IR utilizadas para o cálculo das áreas foram: a) banda próxima de 1545 cm^{-1} para os BAS e b) banda próxima de 1450 cm^{-1} para os LAS. Estas bandas são escolhidas pois não apresentam sobreposição com outras bandas. A escolha da piridina como molécula sonda é considerada apropriada para investigação das características ácidas das zeólitas desta tese, pois ela apresenta uma basicidade intermediária e seu diâmetro cinético ($0,57\text{ nm}$) é próximo aos diâmetros do glicerol, ABe e α -MBG, conforme calculado e mostrado no Apêndice E (BRADLEY et al., 2010; BRÄUER et al., 2018).

No Apêndice D são apresentados os espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras HZ, DS02 e DS04. Conforme pode ser observado, todas as amostras apresentam bandas bem definidas em torno de 1450 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} . Adicionalmente apresentam duas bandas sobrepostas por volta de 1616 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} . Estes resultados indicam que as amostras possuem os dois tipos de sítios ácidos interagindo com a molécula de piridina adsorvida na temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ independente do tratamento aplicado.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da razão LAS/BAS das amostras HZ, DS02 e DS04. É amplamente aceito que zeólitas ZSM-5 na forma ácida apresentam majoritariamente BAS e que a existência de LAS é resultado da presença de Al_{ef} (GROEN et al., 2005; HENSEN; ZHU; VAN SANTEN, 2003; SADOWSKA; GÓRA-MAREK; DATKA, 2012; VAN BOKHOVEN et al., 2001). Coerentemente, a amostra HZ possui LAS/BAS de 0,35 o que indica que esta amostra apresenta majoritariamente BAS. A presença de LAS era esperado nesta amostra pois foi observado a banda 3660 cm^{-1} em seu espectro de DRIFTS, referente aos Al_{ef} .

Tabela 7 – Propriedades ácidas das zeólitas HZ, DS02 e DS04.

Amostra	A_L	A_B	LAS/BAS
HZ	9,8	28	0,35
DS02	26,5	18,5	1,43
DS04	19	19,9	0,95

A_L = Área integrada do espectro de IF na região em torno de 1450 cm^{-1} referente à adsorção da molécula de piridina em LAS.

A_B = Área integrada do espectro de IF na região em torno de 1545 cm^{-1} referente à adsorção da molécula de piridina em BAS.

LAS/BAS = razão calculada entre as áreas obtidas das interações da molécula de piridina adsorvida em LAS e BAS.

Por outro lado, após a dessilicalização, os valores de LAS/BAS obtidos para as amostras DS02 e DS04 foram 1,43 e 0,95, respectivamente. Desta maneira ficou evidente que as amostras dessilicalizadas apresentaram o desenvolvimento de LAS em relação à amostra HZ. Possato et al., 2013 mostraram que a dessilicalização de uma zeólita ZSM-5 (Si/Al = 40) resultou no aumento da relação LAS/BAS. Enquanto sua amostra precursora apresentou um LAS/BAS de 0,08, as amostras dessilicalizadas, conforme aumentou a intensidade da dessilicalização, apresentaram valores de 0,44 e 1. Por outro lado, Lee et al., 2017 identificaram aumentos na concentração ($\mu\text{mol g}^{-1}$) de ambos os sítios ácidos após dessilicalização de uma zeólita ZSM-5, os quais foram atribuídos a diminuição da razão Si/Al de 40 para 28 e a geração de espécies de Al_{ef} após tratamento alcalino. Milina et al., 2013 promoveram a dessilicalização de uma zeólita ZSM-5 (Si/Al = 39) e observaram aumentos na concentração ($\mu\text{mol g}^{-1}$) dos LAS dessas amostras, porém, com diminuição dos BAS. Foi constatado que com o aumento da intensidade do tratamento, a concentração dos BAS diminuía e dos LAS aumentava progressivamente. Os autores atribuíram a diminuição dos BAS à degradação parcial da estrutura cristalina evidenciada pela diminuição do V_{micro} , enquanto que, os LAS estão predominantemente em regiões externas ou na superfície dos mesoporos formados como espécies Al_{ef} . Lee et al., 2017a observaram aumentos na concentração total de sítios ácidos após a remoção de Si e esse resultado atribuíram a diminuição da razão Si/Al, devido a maior concentração de Al na zeólita. No entanto, o aumento da concentração de LAS é uma observação comum na dessilicalização desse tipo de zeólita (GIL et al., 2010; LEE et al., 2017; MILINA et al., 2014; SADOWSKA; GÓRA-MAREK; DATKA, 2012, 2013).

A comparação apropriada com os resultados da literatura torna-se difícil, pois alguns fatores devem ser levados em consideração que acabam por gerar resultados distintos, sendo eles: razão Si/Al da amostra precursora; concentração da solução de NaOH; temperatura do tratamento alcalino, temperatura de adsorção e dessorção da piridina durante as análises, entre outros fatores.

De acordo com o apresentado até o momento foi possível observar que os tratamentos propostos de modificação pós-síntese da zeólita H-ZSM-5 foram responsáveis pela geração de mesoporosidade intracristalina e modificação de suas características ácidas. O próximo passo é avaliar o comportamento dessas zeólitas modificadas na reação de esterificação entre glicerol e ácido benzoico em fase líquida sem o uso de solventes.

5.1.6 Atividade catalítica das amostras HZ, DS02 e DS04

No decorrer da reação de esterificação entre glicerol e ABe foram observadas algumas peculiaridades que serão apresentadas e discutidas nesta etapa do texto. Essas informações não serão abordadas em tópicos subsequentes quando forem apresentados dados sobre a atividade catalítica das zeólitas incorporadas com Zr ou Nb.

Inicialmente, foram realizados testes preliminares para investigação do comportamento da reação sem o uso das zeólitas, modificando os seguintes parâmetros: a) razão molar Gli:ABe em 4:1, 8:1 e 12:1, b) temperatura da reação em 95 °C, 105 °C e 110 °C e c) tempo de reação fixo em 1,5 h para obtenção de resultados de forma rápida. As temperaturas selecionadas foram suficientes para solubilizar o ABe em glicerol nas razões Gli:ABe testadas em menos de 5 min e a análise por GCMS de alíquotas neste intervalo de tempo identificaram apenas glicerol, ABe e MBe. Não foram utilizadas temperaturas superiores para evitar reações paralelas e formação de ésteres do tipo di e triacil glicerol conforme observado por Jérôme; Pouilloux; Barrault, 2008. Além disso foram testadas razões Gli:ABe de 2:1 e 1:1 na temperatura de 95 °C e, como resultado, observou-se uma dificuldade na solubilização do ABe. No caso da razão 2:1, foram necessários mais de 15 min para solubilização, enquanto que, em 1:1 ocorreu solubilização parcial do ABe. Desta maneira foi optado por utilizar a razão molar de 4:1 na temperatura de 95 °C.

O sinal cromatográfico referente ao α -MBG obtido em 1,5 h de reação era muito baixo, o que dificultava a identificação e integração do pico, assim, optou-se por realizar a reação em 5 h. Utilizando este tempo de reação e esta razão Gli:ABe, a concentração de α -MBG obtida ficava dentro do intervalo da curva de calibração utilizada e exibida no Apêndice C. A utilização do MBe como padrão interno em todas as análises foi adotado com a finalidade de proporcionar reprodutibilidade à coleta de dados pois injeções manuais tendem a apresentar desvios e a utilização de um padrão interno tende a minimizá-los (LIGIERO et al., 2009).

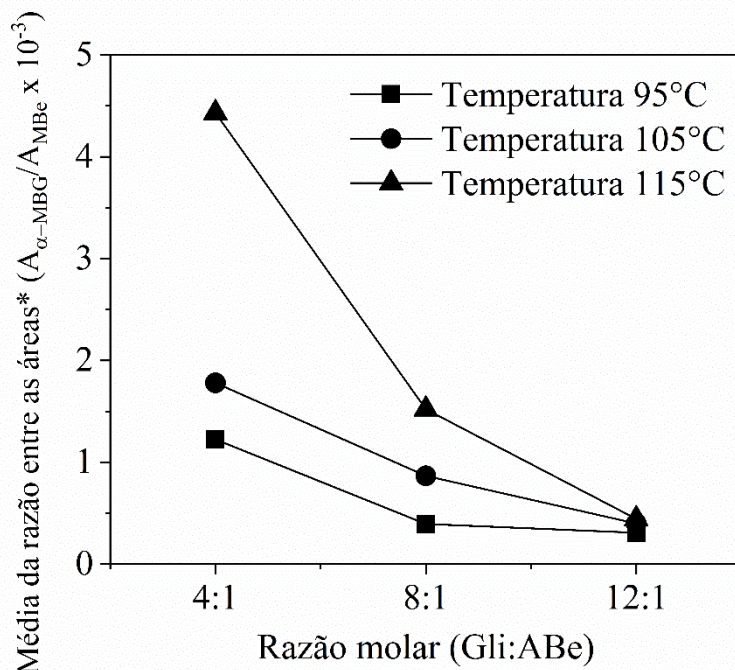
Além dessas informações, observou-se que a retirada de alíquotas dessa reação, realizada sem solventes, foi uma tarefa árdua e mostrou-se inviável nas condições abordadas nesta tese. O ABe é sólido na temperatura ambiente e sua solubilidade em glicerol é dependente da temperatura. Durante os experimentos, foi observado que, após o ABe estar completamente dissolvido em glicerol, caso a temperatura do sistema fosse reduzida, a mistura se solidificava instantaneamente apresentando elevada viscosidade. Desta forma as alíquotas retiradas utilizando micropipetas ficavam retidas no interior de suas ponteiros, impossibilitando a coleta do volume. Foi realizado o aquecimento prévio das ponteiros das micropipetas com a finalidade

de diminuir este efeito, porém, elas se resfriavam durante manipulação e ocorria a solidificação da mistura. Por este motivo optou-se por realizar as reações sem a retirada de alíquotas e todo o meio reacional foi diluído e posteriormente analisado por GCMS conforme descrito na seção 4.3.9. Desta forma, julgou-se que os dados obtidos dessa forma teriam uma maior confiabilidade.

Reações de esterificação são reações que além da geração dos ésteres de interesse, concomitantemente ocorre a formação de água e o deslocamento do equilíbrio para a geração de produtos pode ser realizada pela sua remoção (BARBOSA et al., 2006; CORMA et al., 1989a; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2013). Alguns autores realizaram esta tarefa utilizando aparelhos *Dean-Stark* com solventes tipo tolueno, dimetilsulfóxido ou ainda utilizando N₂ de arraste para separação da água formada (KESHE; MERZA; KARAM, 2016; MACHADO et al., 2000; RAVELO et al., 2016). Porém, neste estudo foi idealizado realizar a reação sem a utilização de solventes ou aparelhos adicionais com a finalidade de minimizar a geração de resíduos e submeter as zeólitas a condições adversas. Além disso, foi optado em utilizar o reator fechado pois durante os testes preliminares, observou-se que o ABe estava sublimando e deixando o reator. Como resultado, foi observada a formação de cristais de ABe no formato de agulhas na região vazia entre a interface da reação e a tampa do reator.

Dito isto, após a injeção em triplicata de alíquotas dos testes preliminares no cromatógrafo, foi calculada a razão entre os valores das áreas dos picos cromatográficos dos compostos α -MBG ($A_{\alpha\text{-MBG}}$) e MBe (A_{MBe}). Essa razão foi plotada em função da razão molar Gli:ABe e da temperatura de reação e o gráfico pode ser visualizado na Figura 18. Observa-se que a média da razão entre as áreas é dependente da temperatura e da razão Gli:ABe utilizada, apesar de não haver diferenças entre 8:1 ou 12:1 na temperatura de 95 °C e nem entre 95, 105 e 115 °C na razão de 12:1. Esses resultados estão de acordo com trabalhos similares que avaliaram a influência destes parâmetros, porém, nesses estudos foram utilizadas maiores quantidades do ácido orgânico do que do glicerol. Essa maior proporção do ácido se deve ao fato de que este se encontrava no estado líquido e sua solubilidade era elevada em condições normais de temperatura e pressão (FERREIRA et al., 2009; MELERO et al., 2007). Os dados apresentados na Figura 18 não foram convertidos para o rendimento absoluto de α -MBG, justamente por estarem fora do intervalo da curva de calibração e a extrapolação desses dados traria excesso de erros associados. Porém, trabalhando com os dados desta maneira, sabe-se que maiores razões $A_{\alpha\text{-MBG}}/A_{\text{MBe}}$ indicam maiores rendimentos absolutos, sem prejuízo da discussão realizada desta forma.

Figura 18 – Gráfico de interação para as médias da razão entre as áreas cromatográficas do α -MBG e do MBe em função da razão molar Gli:ABe em diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo próprio

*Média obtida pela injeção em triplicata de cada amostra

$A_{\alpha\text{-MBG}}$ = Área do α -MBG obtida do cromatograma

A_{MBe} = Área do MBe obtida do cromatograma.

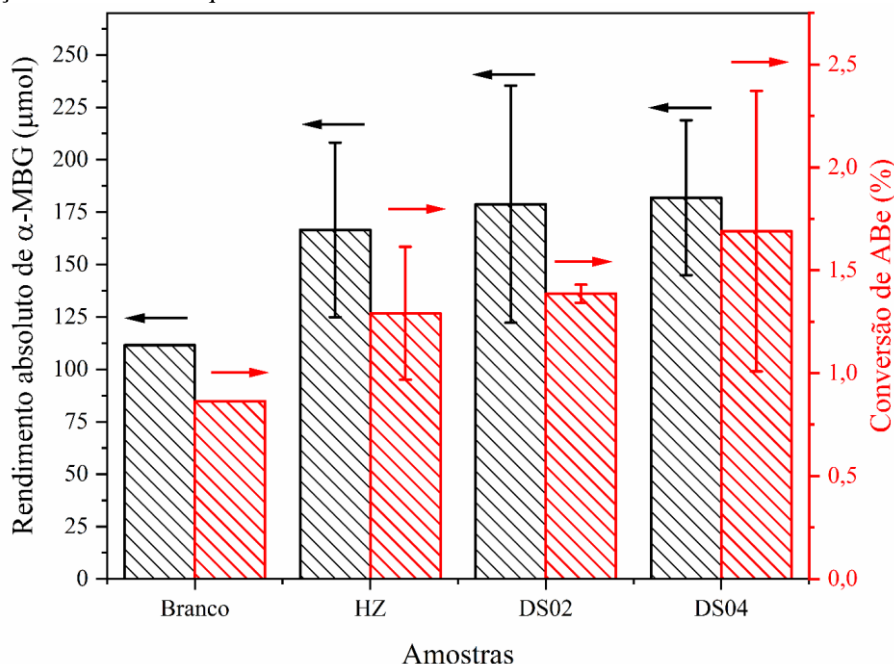
Em relação a análise cromatográfica por GCMS, devido ao formato dos picos dos compostos ABe e α -MBG, optou-se pelo cálculo da área do pico do composto α -MBG para posterior cálculo de $\text{Mol}_{\alpha\text{-MBG}}$, e a partir deste dado, foi calculada a conversão de ABe utilizando-se a Equação 6. Como exemplo, é mostrado no Apêndice G, um dos cromatogramas obtidos na análise cromatográfica da alíquota retirada da batelada utilizando a amostra DS02ZR15 como catalisador. Nesse cromatograma observa-se que o pico referente ao ABe, por volta de 18,4 min apresenta cauda, e esta foi causada pelo tipo de coluna cromatográfica utilizada. Assim, não é recomendada a utilização desse pico para realização dos cálculos. Além disso, a conversão foi baixa e a diferença entre as áreas dos picos no tempo 0 h e 5 h ficaria muito próxima do erro experimental, impossibilitando o cálculo da conversão por esta metodologia. Porém, a coluna utilizada foi apropriada para a análise do éster α -MBG, pois seu pico apresentou simetria e boa identificação.

Após estes esclarecimentos iniciais, na Figura 19 é apresentada a atividade catalítica das amostras HZ, DS02 e DS04. Nos cromatogramas dessas amostras não foram identificados outros picos cromatográficos indicando que esta reação, nas condições propostas, pode ser considerada 100% seletiva ao éster α -MBG. Apesar disto, a formação de outros

compostos não pode ser totalmente descartada pois sua concentração pode estar fora do limite de detecção do GCMS. A atividade das zeólitas foi comparado com a batelada sem catalisador nas mesmas condições reacionais e essa foi chamada de “branco”. A atividade do branco se deve por influência da temperatura, a qual permitiu que as moléculas estivessem com energia suficiente para realizar a reação. Os dados apresentados na Figura 19 foram obtidos por bateladas em duplicata e cada alíquota foi injetada em triplicata no cromatógrafo. Observa-se que todas as zeólitas apresentaram atividade superior em relação ao branco, mostrando-se ativas na reação de esterificação entre glicerol e ABe nas condições empregadas neste estudo. Porém, as modificações impostas pelo tratamento alcalino resultaram em um leve aumento no valor de Mol_{g-MBG} apesar do aumento considerável no V_{meso} , S_{Ext} e modificação da LAS/BAS em relação a amostra HZ. Em relação as amostras dessilicalizadas, a modificação das propriedades anteriormente citadas foi muito maior na amostra DS04 do que na DS02, porém, a atividade catalítica de ambas foi idêntica.

A formação de grupos silanóis, evidenciado por DRIFTS (Figura 17), poderia estar contribuindo negativamente na atividade das zeólitas dessilicalizadas. Enquanto que os grupos Si-O-Si estruturais são regiões de elevada hidrofobicidade devido à sua característica apolar, os silanóis, por outro lado, são grupos que possuem características hidrofílicas (NAKAMOTO; TAKAHASHI, 1982; OKUHARA, 2002; OLSON, 1980). Além disso, hidroxilas de pontes ácidas são caracterizadas por possuírem características hidrofílicas, nas quais, zeólitas com menores razões Si/Al são propensas a ter uma maior capacidade de sorção de água (NAKAMOTO; TAKAHASHI, 1982; OLSON, 1980). Estas propriedades resultam em menores atividades catalíticas quando comparadas com zeólitas com maior razão Si/Al ou menor quantidade de grupos silanóis, conforme abordado na Seção 2.4.1. As análises de EDX e ICP-OES (Tabela 5) mostraram que a razão Si/Al diminuiu depois da dessilicalização, o que resulta em uma maior densidade de Al nessas amostras. Porém, a literatura aborda a atividade de zeólitas precursoras de diferentes razões Si/Al em reações de esterificação e não zeólitas que tiveram sua razão modificada por tratamentos pós-síntese. Desta forma, apesar de não ser possível afirmar, os mesoporos formados podem estar compensando os fatores que poderiam diminuir a atividade das zeólitas pelo fato de permitir uma melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos. Como visto no Apêndice E o glicerol e o ABe possuem diâmetros cinéticos próximos do diâmetro de abertura dos poros da zeólita HZ e já era esperado que a reação ocorresse na sua superfície externa, entretanto, a mesoporosidade desenvolvida pode ter colaborado com a formação de um maior número de regiões aptas a realizar a catálise da reação.

Figura 19 – Rendimento absoluto de α -MBG e conversão de ABe sobre as zeólitas HZ, DS02 e DS04. Condições da reação: temperatura de 95 °C, 5 h, razão molar Gli:ABe = 4:1 e 0,079 g de catalisador. O branco foi obtido nas mesmas condições reacionais do que as zeólitas.



Fonte: Acervo próprio

Considerando a reação como 100% seletiva ao éster de interesse, foi proposto o mecanismo simplificado da esterificação entre glicerol e ABe e este é apresentado na Figura 20. Reações de esterificação, nas quais não ocorrem a remoção de produtos ou a adição de reagentes em excesso, não são alcançados 100% de conversão e um equilíbrio pode ser alcançado após vários dias, ou em algumas horas com o uso de catalisadores. Assim, um rendimento absoluto teórico no equilíbrio (R_{Teo}^{Eq}) de reações de esterificação realizadas com quantidades equimolares de álcool e ácido carboxílico pode ser estimado como sendo dois terços do rendimento absoluto teórico máximo (R_{Teo}^{Max}), conforme mostrado na Equação 7 (FURNISS et al., 1989). O valor de R_{Teo}^{Max} pode ser calculado pela Equação 8, considerando-se que 100% do ABe (reagente limitante) foi consumido durante a reação (FURNISS et al., 1989). A equação 8 foi obtida pela estequiometria da reação, conforme mostrado na Figura 20.

$$R_{Teo}^{Eq} = \frac{2}{3} R_{Teo}^{Max} \quad (7)$$

$$R_{Teo}^{Max} = \frac{mol_{ABe} \times MM_{\alpha-MBG}}{MM_{ABe}} \quad (8)$$

Onde:

R_{Teo}^{Eq} = Rendimento teórico absoluto no equilíbrio (mol).

R_{Teo}^{Max} = Rendimento teórico máximo (mol).

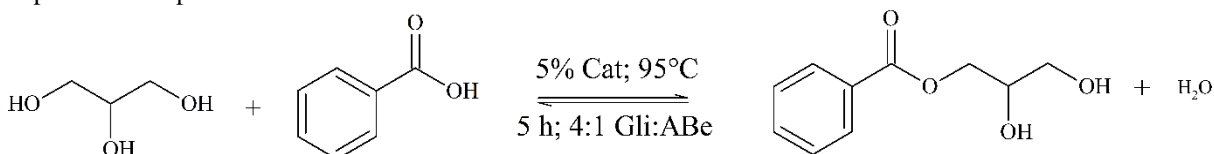
mol_{ABe} = Quantidade molar de ABe presente no início da reação, vide Tabela 2 (mol).

$MM_{\alpha-MBG}$ = Massa molar do α -MBG (296 g mol⁻¹).

MM_{ABe} = Massa molar do ácido benzoico (122 g mol⁻¹).

Assim, o valor do R_{Teo}^{Max} calculado foi de 0,021 mol, o R_{Teo}^{Eq} foi de 0,014 mol e a conversão esperada de ABe para esta situação seria de 66%. Se fosse considerado quantidades equimolares de glicerol e ABe, o valor de $Mol_{\alpha-MBG}$ obtido pelas amostras HZ, DS02 e DS04 estaria por volta de 78 vezes menor do que o R_{Teo}^{Eq} . Além disso, a melhor conversão obtida, pela amostra DS04 foi de 1,7%. Para o desenvolvimento da reação foi utilizado um excesso de glicerol e este fato deve causar um deslocamento do equilíbrio para a formação de produtos e o valor do R_{Teo}^{Eq} tenderia a ser maior do que o encontrado para uma situação de equimolaridade. Assim, apesar de os catalisadores obtidos apresentarem rendimentos e conversões superiores ao branco, salienta-se que esta reação tende a necessitar de várias horas para atingir o equilíbrio químico utilizando os catalisadores propostos.

Figura 20 – Reação entre glicerol e ácido benzoico formando o composto α -MBG e água nas condições experimentais aplicadas neste estudo.



Fonte: Acervo próprio.

5.2 INCORPORAÇÃO PÓS-SÍNTESE DE Zr NAS ZEÓLITAS HZ, DS02 E DS04

As zeólitas HZ, DS02 e DS04 foram incorporadas com de átomos de Zr com a finalidade de investigar as possíveis modificações em suas propriedades e de que maneira essas modificações alterariam sua atividade catalítica. Esta incorporação foi realizada por reação no estado sólido, misturando fisicamente dicloreto de zirconoceno e as zeólitas seguido de calcinação em fluxo com ar sintético. O zirconoceno, utilizado como fonte de Zr, é um composto metalocênico ligado a dois anéis aromáticos do tipo ciclopentadienila (CP) e dois átomos de Cl⁻, conforme visualizado na Figura 12a (MARQUES et al., 1998). Este composto foi misturado com as zeólitas no interior de uma caixa seca para evitar sua degradação

pela umidade. Além disso, antes da mistura, a zeólita foi cuidadosamente seca e mantida isolada para melhorar a interação zeólita – zirconoceno, conforme indicado na literatura (SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a; ZHANG et al., 2017).

Durante a mistura, percebeu-se uma leve mudança na tonalidade da zeólita que ao longo do tempo foi se dissipando até tornar-se majoritariamente branca levemente escurecida, indicativo de boa homogeneização. Porém, após o tratamento térmico a 550 °C por 5 h, as amostras retornaram a sua coloração original, apenas levemente escuras.

Para facilidade da discussão dos resultados, quando a discussão for sobre um comportamento similar ou uma tendência para todas as zeólitas de um mesmo grupo, incorporadas com diferentes teores de Zr, será utilizada a nomenclatura HZZRs, DS02ZR_s e DS04ZR_s. Quando for comentado sobre alguma amostra em específico, será utilizada a nomenclatura correspondente desta amostra.

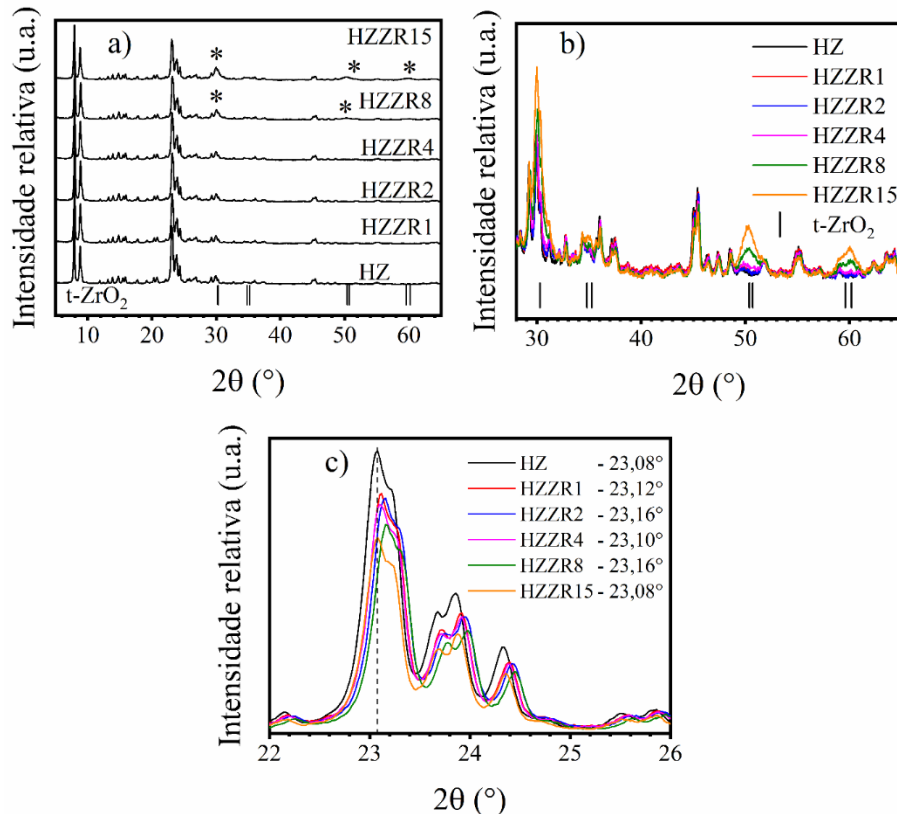
5.2.1 Difractometria de raios X

Na Figura 21a é apresentado os difratogramas de DRX das amostras HZZRs e neles não são percebidas modificações em relação ao difratograma da amostra HZ, com exceção das amostras HZZR8 e HZZR15. Nestas amostras é possível identificar picos que não estão relacionados com a estrutura MFI e estão destacados por asteriscos próximos de 30°, 50° e 60° (2 θ), resultado da formação de uma fase cristalina diferente da zeólita. Na Figura 21b foi ampliada a região entre 28° e 65° (2 θ) das amostras HZZRs e nela percebe-se que somente as amostras HZZR8 e HZZR15 apresentaram picos dessa nova fase cristalina. Esses picos cristalinos foram investigados e comparados com diferentes tipos de óxido de zircônio e eles podem ser indexados como pertencentes a estrutura cristalina tetragonal desse óxido (t-ZrO₂) de acordo com o arquivo de dados JCPDS-79-1771 (BASAHHEL et al., 2015; DEL MONTE; LARSEN; MACKENZIE, 2004; SATHYASEELAN et al., 2017). Os picos no *card* estão posicionados em ângulos 2 θ em 30,3°; 34,8°; 35,25°; 50,37°; 59,6° e 60,2° e correspondem aos planos de difração (101), (002), (110), (112), (201), (211) e (202).

Na Figura 21c é mostrada a região ampliada dos difratogramas das amostras HZZRs na região entre 22° e 26° (2 θ) e nela percebe-se alguns deslocamentos do pico por volta de 23,08°. No seu canto superior são apresentadas as posições 2 θ deste pico para cada amostra. A investigação de deslocamentos da posição dos picos cristalinos foi realizada utilizando a amostra HZ como um padrão externo. Padrões internos não foram utilizados pois a mistura com

outras substâncias causaria a perda de material, necessário para outras análises. De acordo com a norma ASTM D5758:2015, as amostras que estão sendo comparadas devem ser condicionadas da mesma forma e ter seus difratogramas coletados no mesmo dia, porém, eles foram obtidos em datas diferentes. Assim, a análise de uma mesma fração da amostra HZ, todas as vezes que o equipamento de DRX foi utilizado, serviu para encontrar a variação na posição dos picos em consequência de erros associados a técnica e ao equipamento de forma a ter resultados reproduzíveis. No Apêndice A é apresentado os difratogramas da amostra HZ em diferentes datas e o pico de difração escolhido para comparação foi o próximo de 23° (2θ). O resultado desta investigação mostrou que a posição média deste pico foi de $23,08^\circ$ com um erro experimental de $0,031^\circ$ para mais ou para menos. Desta forma, deslocamentos superiores a esse valor podem indicar que as amostras analisadas tiveram a posição de seus picos cromatográficos modificados.

Figura 21 – a) Difratogramas de raios X das amostras HZZRs, b) Difratogramas de raios X das amostras HZZRs mostrando a região entre 28° e 65° (2θ) e c) Difratogramas de raios X das amostras HZZRs mostrando a região entre 22° e 26° (2θ).



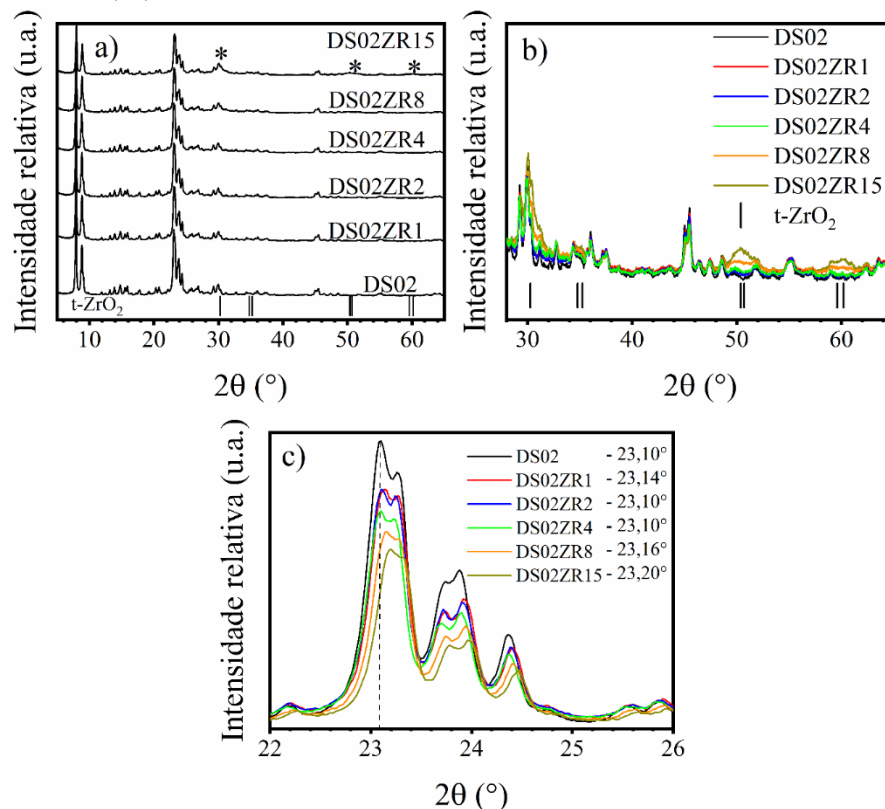
Fonte: Acervo próprio

Em relação aos deslocamentos do ângulo 2θ das amostras HZZRs, observa-se que todas apresentaram um deslocamento para altos ângulos com exceção da amostra HZZR15,

que apresentou a mesma posição. Somente as amostras HZZR2 e HZZR8 apresentaram deslocamento maior do que $0,031^\circ$. Os resultados obtidos por essas amostras sugerem que nelas pode ter havido modificação dos parâmetros de célula unitária em relação a amostra HZ.

Nos difratogramas das amostras DS02ZRs apresentados na Figura 22a foi observado que a estrutura MFI foi preservada após procedimento de incorporação de Zr e somente a amostra DS02ZR15 apresentou picos perceptíveis em torno de 30° , 50° e 60° (2θ) referentes a fase cristalina da zircônia. Esse fato fica mais evidente na Figura 22b pois nesta amostra é claramente visualizado picos de difração em 30° , 50° e 60° (2θ), enquanto eles são levemente perceptíveis na amostra DS02ZR8. Em relação ao deslocamento dos picos característicos, na Figura 22c observa-se deslocamentos superiores a $0,031^\circ$ para altos ângulos 2θ das amostras DS02ZR1, DS02ZR8 e DS02ZR15, enquanto que as amostras DS02ZR2 e DS02ZR4 apresentaram a mesma posição da amostra DS02.

Figura 22 – a) Difratogramas de raios X das amostras DS02ZRs, b) Difratogramas de raios X das amostras DS02ZRs mostrando a região entre 28° e 65° (2θ) e c) Difratogramas de raios X das amostras DS04ZRs mostrando a região entre 22° e 26° (2θ).

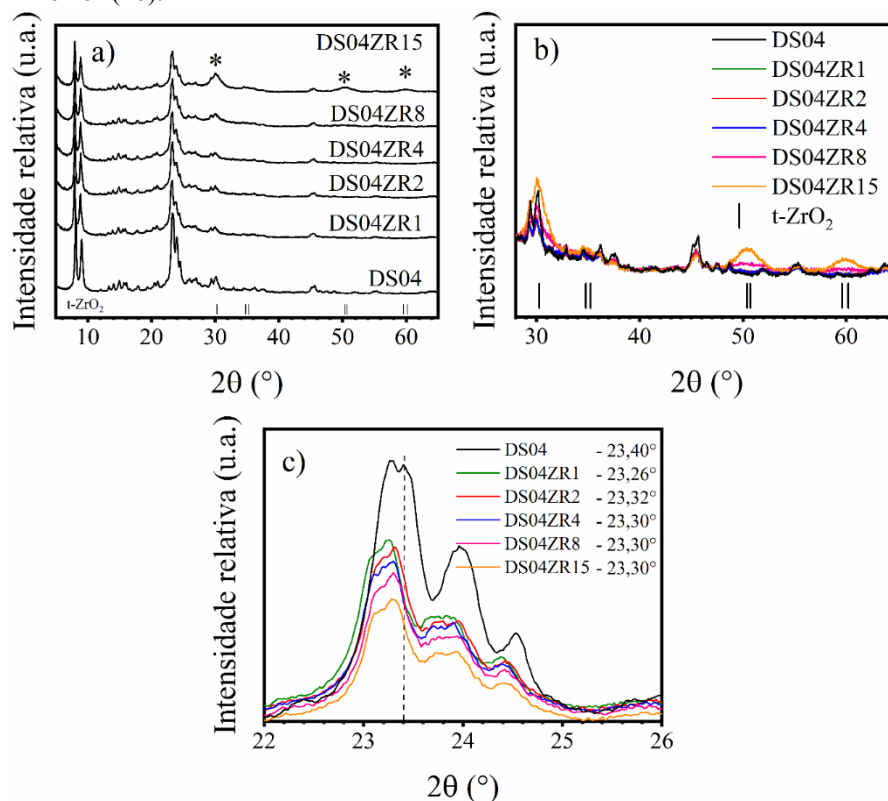


Fonte: Acervo próprio

Os difratogramas das amostras DS04ZRs apresentados na Figura 23a exibiram comportamentos idênticos aos obtidos pelas amostras DS02ZRs e na amostra DS02ZR15 foram

identificados por asteriscos picos referentes a presença da fase cristalina da zircônia. Este fato é claramente visualizado na Figura 23b. Por outro lado, o deslocamento da posição dos picos das amostras DS04ZR_s, apresentados na Figura 23c, foi muito mais acentuado do que nas amostras HZZRs e DS02ZR_s e o deslocamento ocorreu para baixos ângulos 2θ.

Figura 23 – a) Difratogramas de raios X das amostras DS04ZR_s, b) Difratogramas de raios X das amostras DS04ZR_s mostrando a região entre 28° e 65° (2θ) e c) Difratogramas de raios X das amostras DS04ZR_s mostrando a região entre 22° e 26° (2θ).



Fonte: Acervo próprio

Zeólitas beta, pré-tratadas ou não por dessilicalização ou desaluminização, foram incorporadas com Zr por reação no estado líquido ou no estado sólido e as análises de DRX dessas amostras não apresentaram picos de difração referentes a qualquer fase cristalina do óxido desse metal (KANT et al., 2017; SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a). Resultados semelhantes foram encontrados após incorporação de Zr em zeólitas ZSM-5 (HERNANDO et al., 2018; HOU et al., 2018, 2019; WANG et al., 2019). Porém, Cabanillas et al., 2019a incorporou 10% (m/m) de Zr em zeólitas beta e ZSM-5 por meio de mecanoquímica e identificou a formação da fase cristalina cúbica da zircônia. Incorporação de diferentes teores de ZrO₂ (5, 10 ou 15% (m/m)) em sílica Cab-O-Sil grau M-5 sem pré-tratamento por reação no estado líquido não resultaram em picos referentes a fase cristalina

da zircônia no DRX (DANG et al., 1995). Geralmente, os resultados obtidos por esses estudos são comumente atribuídos a: a) formação de partículas do óxido com elevada dispersão, b) a fase cristalina do ZrO_2 possui baixa cristalinidade ou dimensões abaixo da capacidade de detecção do difratograma, c) elevada dispersão dos átomos de Zr estando tetraedricamente coordenados a estrutura das zeólitas e d) pequeno teor de Zr incorporado, insuficiente para causar a aglomeração e formação de fases cristalinas de zircônia (DANG et al., 1995; HERNANDO et al., 2018; HOU et al., 2018; KANT et al., 2017; SONG et al., 2017; TANG et al., 2015b, 2015a; WANG et al., 2019; WOLF et al., 2014).

Não foram encontradas informações sobre estudos que investigaram a relação entre o teor de Zr incorporado, pré-tratamentos aplicados e a formação de fases cristalinas de zircônia. Assim, os resultados obtidos nesta tese mostram que a formação da fase cristalina do óxido pode estar relacionada com o pré-tratamento realizado. Enquanto as amostras HZZRs apresentaram a formação do óxido em amostras com $\%Zr_{Teo}$ de 8%, as amostras dessilicalizadas apresentaram sua formação apenas nas amostras com $\%Zr_{Teo}$ de 15% e os picos da fase eram menos evidentes do que nas amostras HZZRs. Assim sugere-se uma melhor dispersão de Zr nas amostras DS02 e DS04 do que na zeólita HZ. Porém, não é possível excluir a formação de zircônia cristalina nas amostras que não apresentaram picos cristalinos nos difratogramas e nem a formação de outras fases cristalinas. Embora possa ter havido boa dispersão dos átomos sobre a zeólita; espécies cristalinas em escala nanométricas podem ter sido formadas e podem não ter sido detectadas por DRX.

Em relação a fase cristalina da zircônia formada neste trabalho, é sabido que a zircônia possui polimorfismo e três tipos de estruturas cristalinas são possíveis e estáveis termodinamicamente à pressão atmosférica. As fases cristalinas são: a monoclinica, a tetragonal e a cúbica. A estrutura monoclinica é estável até 1170 °C, a tetragonal entre 1170 °C e 2370 °C enquanto a cúbica é estável acima de 2370 °C. Porém, durante resfriamento, a fase tetragonal se transforma em monoclinica com a transição entre fases ocorrendo entre 1100 °C e 850 °C (DESHMANE; ADEWUYI, 2012; MAMOTT et al., 1991; TURRILLAS et al., 1993). Além do mais, é possível a estabilização da estrutura tetragonal na temperatura ambiente; por exemplo, em partículas de ZrO_2 puro inferiores ao tamanho crítico de 30 nm, pois a presença de deformações e defeitos nessas partículas impedem que ocorra a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica (DEL MONTE; LARSEN; MACKENZIE, 2004; GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975). Além disso, a estrutura tetragonal pode ser estabilizada por meio da síntese de óxidos mistos de ZrO_2-SiO_2 ou por dopagem com ítrio (DEL MONTE; LARSEN; MACKENZIE, 2004; DUCHET; TILLIETTE; CORNET, 1991).

Assim, essas podem ser as causas da formação da estrutura tetragonal da zircônia nas zeólitas ZSM-5 desse estudo.

5.2.2 Espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente

A análise do percentual mássico de Zr experimental ($\%Zr_{Exp}$) presente nas amostras incorporadas foi realizada por ICP-OES e os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 8. Observa-se que os $\%Zr_{Exp}$ estão próximos dos $\%Zr_{Teo}$ apresentados na Tabela 1, com exceção das amostras HZZR4, HZZR8, HZZR15, DS02ZR15 e DS04ZR15 que apresentaram diferenças em torno de 37%, 42%, 47%, 43% e 31%, respectivamente, entre os parâmetros. Estes resultados indicam que ocorreram perdas de Zr durante o procedimento de incorporação utilizado.

Tabela 8 – Percentual mássico de Zr experimental nas amostras submetidas ao tratamento de incorporação pós-síntese.

Amostra	$\%Zr_{Exp}$ (%) ^b	Amostra	$\%Zr_{Exp}$ (%) ^b	Amostra	$\%Zr_{Exp}$ (%) ^b
HZZR1	1,26	DS02ZR1	1,48	DS04ZR1	1,78
HZZR2	1,86	DS02ZR2	1,95	DS04ZR2	2,23
HZZR4	2,63	DS02ZR4	4,40	DS04ZR4	5,12
HZZR8	4,04	DS02ZR8	6,41	DS04ZR8	7,54
HZZR15	8,22	DS02ZR15	8,81	DS04ZR15	10,78

Fonte: Acervo próprio

$\%Zr_{Exp}$ = percentual mássico de Zr experimental obtido por ICP-OES.

Após a calcinação das amostras, foi percebida a formação de um sólido na base do reator de quartzo e este foi coletado e analisado por DRX. Seu difratograma foi comparado com o do dicloreto de zirconoceno e ambos são apresentados na Figura B2 demonstrando semelhança entre ambos. Esses resultados indicam que em algumas amostras, durante a calcinação, parte do precursor de Zr foi decomposto e arrastado pela corrente de ar sintético, atravessando o leito de lã de quartzo alcançando a base do reator.

Aparentemente, o grau de incorporação de Zr nas zeólitas pode ser relacionado com a quantidade de precursor utilizada e com o pré-tratamento realizado. No que diz respeito a quantidade de zirconoceno, observou-se que no $\%Zr_{Teo}$ máximo empregado, todas as amostras apresentaram perdas elevadas. Por outro lado, em relação ao pré-tratamento, a amostra HZ apresentou menores $\%Zr_{Exp}$ nas amostras HZZR4, HZZR8 em relação aos $\%Zr_{Teo}$ análogos nas

amostras DS02 e DS04. Esses resultados sustentam que o grau de inserção de Zr foi mais efetivo nas amostras dessilicalizadas do que na amostra HZ. Os difratogramas mostraram picos de difração de zircônia cristalina na amostra HZZR8 e esta possui um $\%Zr_{Exp}$ menor do que as amostras DS02ZR8 e DS04ZR8, indicando que de fato ocorreu melhor dispersão no grupo de amostras DS02ZRs e DS04ZRs.

Assim, para evitar perdas excessivas e a formação de óxidos de zircônio detectáveis por DRX, deve ser evitada a utilização de $\%Zr_{Teo}$ superiores a 10%, por meio da metodologia de incorporação apresentada nesta tese.

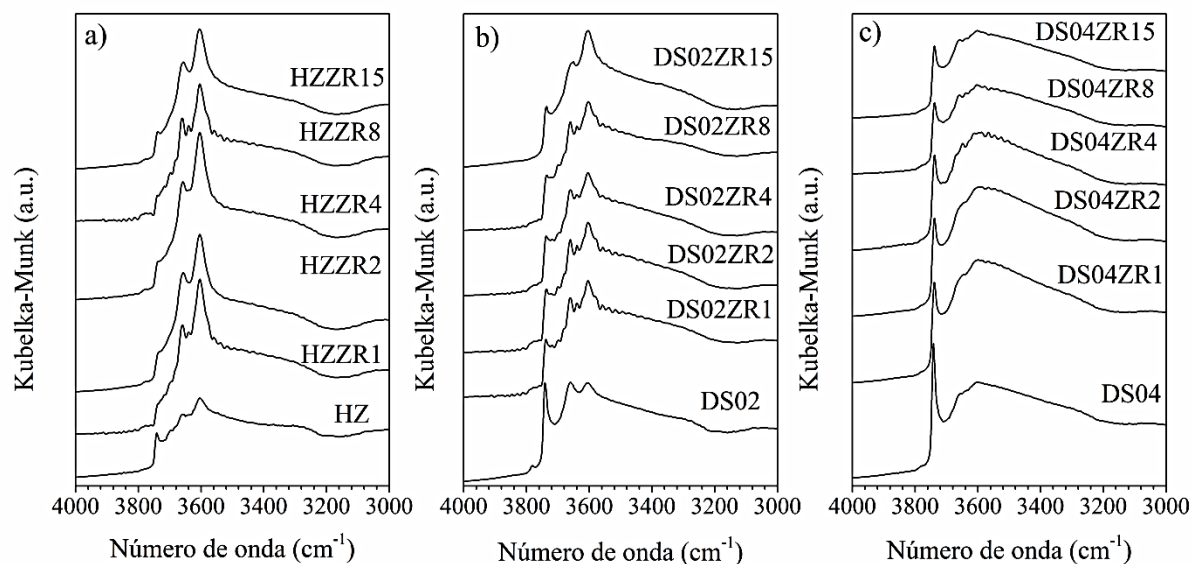
5.2.3 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

O monitoramento dos diferentes tipos de hidroxilas presentes nas amostras incorporadas com Zr foi realizado por DRIFTS na região entre 3000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e os resultados são apresentados na Figura 24. As identidades das bandas dessa região já foram abordadas na seção 5.1.4. Os espectros das amostras HZZRs apresentados na Figura 24a, evidenciam que as amostras incorporadas possuem as mesmas bandas que a amostra HZ. Esse mesmo comportamento é visualizado nos espectros do grupo de amostras DS02ZRs (Figura 24b) e DS04ZRs (Figura 24c). Entretanto, em todas as amostras incorporadas foi observado a diminuição da intensidade da banda em 3740 cm^{-1} referente aos grupos Si-OH terminais, principalmente nas amostras HZZRs, no qual ela quase não é percebida. A diminuição da intensidade desta banda pode ser o resultado da interação dos átomos de Zr incorporados com os grupos OH dos silanóis existentes nas amostras HZ, DS02 e DS04. Este resultado sugere que esses grupos foram substituídos por ligações Si-O-Zr, sustentando a hipótese de que o Zr incorporado está ligado a estrutura das zeólitas.

Além desta alteração devido a presença de Zr, é possível observar um pequeno ombro próximo de 3780 cm^{-1} praticamente em todas as amostras. Na seção 5.1.4 essa banda foi designada como a vibração de grupos hidroxilas ligados a espécies de Al_{ef} ou espécies de Al parcialmente presentes na estrutura das zeólitas dessilicalizadas. Além disso, esta banda foi observada em espectros de IR de óxidos de zircônio e após a incorporação deste átomo em sílicas mesoporosas do tipo MSU e pode ser atribuída a grupos hidroxilas ligados a átomos de Zr formando ligações do tipo Zr-OH (BENSITEL et al., 1987; INFANTES-MOLINA et al., 2004; MORIERRA; ASCHIERI; VOLANTE, 1988). A designação dessa banda como pertencente a grupos OH ligados a átomos de Zr pode ser

confirmada somente para as amostras HZZRs, pois esta banda já se fazia presente nos espectros das amostras dessilicalizadas. Porém, essa discussão será retomada posteriormente durante a discussão dos espectros de IF das amostras incorporadas com Nb.

Figura 24 – Espectros de DRIFTS dos grupos de amostras: a) HZZRs, b) DS02ZR e c) DS04ZR.



Fonte: Acervo próprio

De acordo com estudos sobre incorporação de metais em zeólitas beta por metodologias pós-síntese em duas etapas, a primeira é necessária para a formação de vacâncias de Al ou Si, resultando no desenvolvimento de grupos Si-OH, identificados por DRIFTS. Na segunda etapa, essas vacâncias são ocupadas pelos átomos incorporados e a população de grupos Si-OH diminui, evidenciado pela diminuição da intensidade da banda em 3740 cm^{-1} . Além do desenvolvimento de grupos silanóis, em 3740 cm^{-1} , é dito que a desaluminização é capaz de gerar ou aumentar a intensidade de uma banda em torno de 3520 cm^{-1} . Esta banda é designada como a vibração de hidroxilas de grupos silanóis próximos, chamados de “ninhos de silanol” formados devido à remoção de Al da estrutura das zeólitas (SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a; WOLF et al., 2014). Nesses “ninhos” todos os grupos Si-OH interagem com os oxigênios de grupos OH vizinhos via ligação de hidrogênio (SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014). Assim como a banda em 3740 cm^{-1} , a banda referente a esses diminui, sugerindo a interação de espécies de Zr com grupos silanóis localizados nos vazios promovidos pela saída de Al, tanto dos ninhos quanto terminais e as espécies de Zr se encontram incorporadas à estrutura da zeólita beta formando ligações do tipo Si-O-Zr (SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a; WOLF et al., 2014). A modificação da intensidade dessas bandas pode ser visualizada no espectro de IF apresentado no Anexo B4

(TANG et al., 2015a). Essas observações também foram feitas após incorporação de espécies de Sn e Ti em zeólitas beta (DIJKMANS et al., 2013; TANG et al., 2014a; YANG et al., 2016b, 2017) e incorporação de Zr em sílicas mesoporosas do tipo TUD-1 (RAMANATHAN et al., 2008). A diminuição da banda em torno de 3740 cm^{-1} também foi observada após a incorporação de Zr em uma zeólita ZSM-5 (HERNANDO et al., 2018).

Nos espectros apresentados na Figura 24, não foram observadas bandas em 3520 cm^{-1} referente a presença de ninhos de silanol, porém, não pode ser excluída sua presença pois essa banda pode estar sendo sobreposta por outras bandas. Assim, fica inferido que, apesar da formação de fases cristalinas de zircônia em algumas amostras, parte dos átomos de Zr se encontram incorporados à estrutura da zeólita ZSM-5 através de ligações do tipo Si-O-Zr.

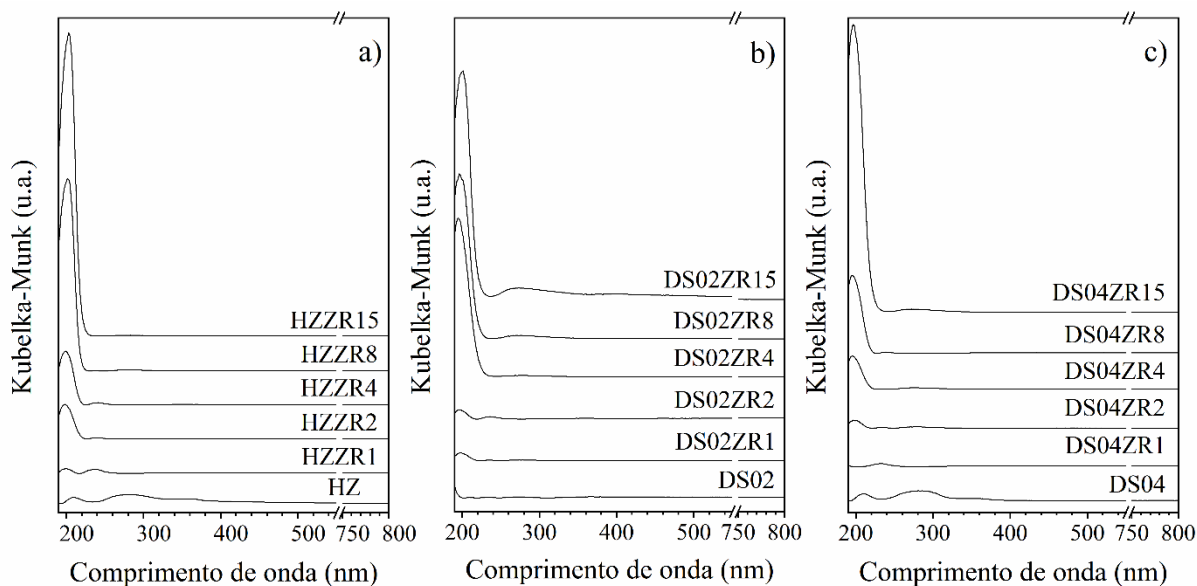
5.2.4 Espectroscopia por refletância difusa na região ultravioleta e visível

Na Figura 25 são apresentados os espectros de DRS-UV-Vis de todas as amostras incorporadas com Zr e observa-se uma banda próxima 200 nm, que é comumente atribuída a transferência de carga de um átomo de oxigênio (O^{2-}) para um átomo de zircônio (Zr^{4+}), estando ele isolado de outro átomo de Zr (EL HASKOURI et al., 2002; KO; AHN, 1998a; RAKSHE et al., 1997; TANG et al., 2015a; TUEL; GONTIER; TEISSIER, 1996; WANG et al., 1994; WOLF et al., 2014). Adicionalmente, foram observadas leves mudanças na posição desta banda, entre 195 e 202 nm, dependendo da $\%Zr_{\text{Exp}}$ e da intensidade do tratamento de dessilicalização. El Haskouri et al., 2002 analisaram por DRS-UV-Vis uma sílica mesoporosa do tipo Zr-MCM-41 obtida por síntese direta e observaram bandas entre 210 nm e 217 nm. Os autores comentam que a posição dessa banda pode ser influenciada pela razão Si/Zr, por exemplo, ela ocupa a posição em 210 nm em sólidos com $35 \geq \text{Si/Zr} \geq 10$ e este fato sugere que existam somente espécies de Zr tetraedricamente coordenados a estrutura da sílica mesoporosa. Por outro lado, aumentando a concentração de Zr, ($\text{Si/Zr} < 10$), a banda se desloca em direção a valores de menor energia devido a maior contribuição das bandas de adsorção da zircônia, formando ligações do tipo Zr-O-Zr.

Por exemplo a síntese direta de Zr-Silicalitas com estrutura MFI caracterizadas por DRS-UV-Vis mostraram uma banda bem evidente centralizada entre 210 nm ou 212 nm. Esta banda foi atribuída a presença de zircônio de forma isolada coordenado tetraedricamente na estrutura das Silicalitas (KO; AHN, 1998b; RAKSHE et al., 1997; WANG et al., 1994). Além do mais, a síntese direta de sílicas mesoporosas da família M41S contendo Zr resultou na

observação de uma banda em 205 nm no DRS-UV-Vis a qual foi atribuída à presença de espécies de Zr bem dispersos pela estrutura de forma a estarem tetraedricamente coordenados (TUEL; GONTIER; TEISSIER, 1996). A síntese direta de MCM-48 contendo Zr gerou bandas em 207 nm e 250 nm, as quais foram atribuídas a espécies de Zr coordenados tetraedricamente incorporadas a estrutura da sílica e a presença de ligações Zr-O-Zr de espécies em escala nanométrica (MOREY et al., 1999).

Figura 25 – Espectros de DRS-UV-Vis das amostras: a) HZZRs, b) DS02ZR e c) DS04ZR.



Fonte: Acervo próprio

Uma banda de baixa intensidade próxima a 236 nm pode ser vista nos espectros da amostra HZZR1, HZZR2, HZZR4, DS02ZR2, DS04ZR1 e DS04ZR2. Além disso, uma banda larga pode ser observada em torno de 266 nm nas amostras DS02ZR15, DS04ZR15 e em menor extensão na amostra DS02ZR8. Alguns autores sugerem que bandas de absorção em torno de 230 - 240 nm ou pequenos ombros entre 250 - 275 nm e 250 - 350 nm podem estar associadas à presença de regiões nanométricas de espécies que possuem ligações do tipo Zr-O-Zr. No caso do ZrO_2 puro, sem átomos de Zr isolados, podem ser encontradas bandas de absorção em torno de 230 - 240 nm. (EL HASKOURI et al., 2002; MOREY et al., 1999; POPOVA et al., 2017; RAKSHE et al., 1997). Os espectros exibidos na Figura 25 possuem semelhanças com o espectro apresentado no Anexo B4 (TANG et al., 2015a).

Por outro lado, a incorporação pós-síntese de Zr em zeólitas beta pré-tratadas resultou na geração de uma banda de absorção em 205 nm no espectro de DRS-UV-Vis a qual foi atribuída como espécies de Zr presente na estrutura da zeólita com coordenação tetraédrica.

Esse resultado serviu como evidencia da incorporação das espécies de Zr na estrutura com elevado grau de dispersão. Os espectros foram comparados com o obtido pelo ZrO_2 no qual é identificado duas bandas, porém, centralizada por volta de 205 nm e 230 nm. A inexistência da banda em 230 nm nos espectros da zeólita beta indicam que não ocorreu a formação de ligações do tipo Zr-O-Zr (SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a; WOLF et al., 2014). Além do mais, incorporação pós-síntese de espécies de Zr em uma zeólita mordenita pré-tratada resultou na observação de uma banda em 200 nm nos espectros de DRS-UV-Vis a qual foi atribuída a existência de átomos de Zr monodispersos cercados por quatro átomos de oxigênio ligados a átomos de Si estruturais. Além desta banda, observou-se uma banda em 275 nm a qual foi atribuída a presença de partículas nanométricas de ZrO_2 (POPOVA et al., 2017).

Werner et al., 2017 realizaram a incorporação de Ti em uma zeólita beta por procedimento pós-síntese, porém fazendo dessilicalização e a incorporação em apenas uma etapa. Seus espectros de DRS-UV-Vis mostraram bandas em 220 nm que indicavam a presença de espécies de Ti coordenados tetraedricamente à estrutura da zeólita. Porém, um pequeno ombro em torno de 270 nm e uma banda em torno de 330 nm foram observados e atribuídos a formação de espécies de Ti fora da estrutura da zeólita e formação de anatase, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos por DRS-UV-Vis (Figura 25) com os resultados da literatura, sugere-se que parte dos átomos de Zr incorporados podem estar tetraedricamente coordenados na estrutura das zeólitas H-ZMS-5 com elevada dispersão. Primeiramente, este fato foi observado nas amostras HZZRs, nas quais não foram realizados nenhum tipo de tratamento. Esses resultados indicam que o Zr pode ter ocupado regiões defeituosas do cristal, de elevada energia e a ocupação desses defeitos por átomos de Zr nessas posições foi o resultado da busca pela minimização dessa energia. A diminuição da intensidade da banda em 3740 cm^{-1} nos espectros de DRIFTS e a banda em 200 nm dessas amostras incorporadas sugere que o Zr está disperso, coordenado tetraedricamente e ocupando posições dos grupos Si-OH anteriormente existentes, gerando espécies de Zr isolados de outros átomos de zircônio e formando ligações, por exemplo, do tipo Si-O-Zr-OH. A existência dessas espécies Zr-OH foi sugerida nos espectros de DRIFTS das amostras HZZRs por meio da visualização de uma banda em 3780 cm^{-1} .

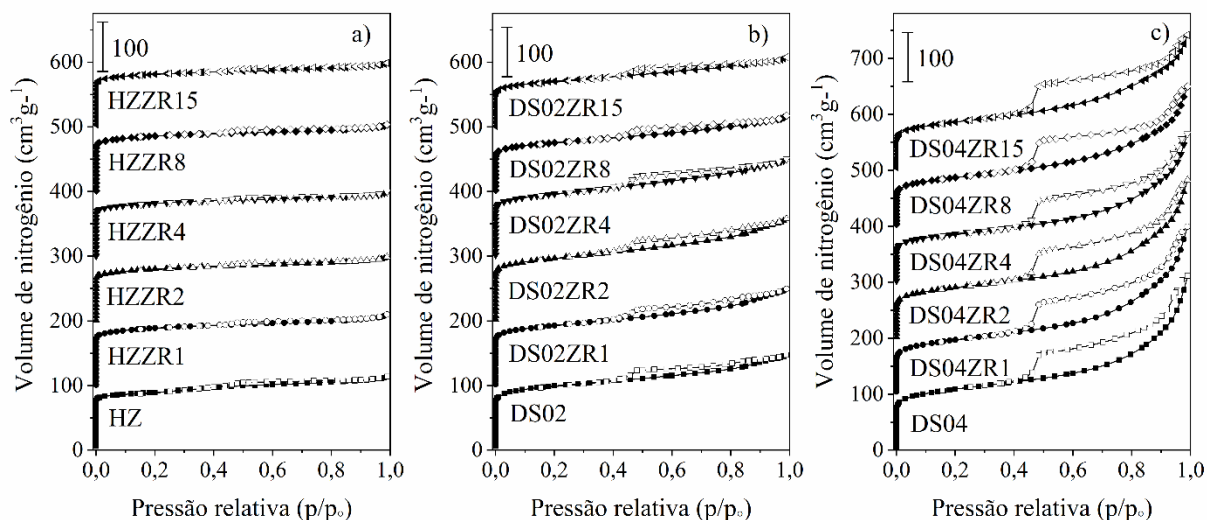
Da mesma forma, nas amostras dessilicalizadas também são observadas essas espécies de Zr tetraedricamente coordenados na estrutura das zeólitas, de forma a estarem com elevada dispersão. Como foi observado nos espectros de DRIFTS, o Zr incorporado ocupou os espaços dos grupos OH formando provavelmente ligações Si-O-Zr-OH, porém, a existência da ligação Zr-OH não pode ser comprovada diretamente por esta técnica, mas é provável que ela

tenha ocorrido. Além do mais, nessas amostras são observadas bandas que indicam que alguns átomos de Zr não estão isolados e estão provavelmente fazendo ligações do tipo Zr-O-Zr. Os resultados obtidos por DRS-UV-Vis indicam a existência de regiões formadas por ligações do tipo Zr-O-Zr, típicas de zircônia, mesmo em amostras que não apresentaram a formação do óxido nos difratogramas de DRX. Isso indica que essas regiões podem ser amorfas ou pobremente cristalinas.

5.2.5 Fisissorção de nitrogênio

Na Figura 26 são apresentadas as isotermas de fisissorção de N₂ das amostras HZZRs, DS02ZRs e DS04ZRs. De maneira geral, não são observadas alterações perceptíveis nessas isotermas em relação às amostras precursoras HZ, DS02 e DS04. As propriedades texturais dessas amostras incorporadas são apresentadas na Tabela 9 e nota-se pequenas alterações em relação às amostras precursoras. Por exemplo, o grupo de zeólitas HZZRs possuem as mesmas propriedades texturais da amostra HZ, porém sofreram uma leve diminuição de sua S_{ext} e esta diminuição acompanhou o aumento no %Zr_{Exp}. Apesar destas modificações, a presença de Zr, mesmo nas amostras HZZR8 e HZZR15 que apresentaram a formação de fase cristalina de ZrO₂, evidenciada por DRX, não tiveram seus microporos oclusos ou comprometidos.

Figura 26 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C das amostras: a) HZZRs, b) DS02ZRs e c) DS04ZRs. Os gráficos foram deslocados em 100 cm³g⁻¹ verticalmente para melhor visualização. Os símbolos cheios representam a adsorção e os símbolos vazios representam a dessorção de N₂.



Fonte: Acervo próprio

Após a incorporação de Zr na amostra DS02, com teores de %Zr_{Teo} até 4%, as propriedades texturais praticamente não se alteraram, com exceção da S_{Ext} que apresentou um aumento. Em contrapartida, na amostra DS02ZR8 a diminuição do V_{micro} foi em torno de 27,3% e do V_{meso} 16,6% enquanto que na amostra DS02ZR15 a diminuição do V_{micro} foi de 36% e do V_{meso} de 25%. Porém, o valor da S_{ext} dessas amostras apresentou uma leve redução em torno de 3% e 5%, respectivamente. Apesar das modificações percebidas dessas propriedades texturais, os resultados obtidos indicam que a incorporação de Zr na zeólita DS02 não comprometeu consideravelmente os mesoporos gerados pelo tratamento alcalino.

Tabela 9 – Propriedades texturais das amostras HZ, DS02 e DS04 incorporadas com diferentes teores de Zr.

Amostra	V _{total} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} ^a (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^b (cm ³ g ⁻¹)	S _{Ext} ^d (m ² g ⁻¹)	Amostra	V _{total} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} ^a (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^b (cm ³ g ⁻¹)	S _{Ext} ^d (m ² g ⁻¹)
HZ	0,17	0,11	0,06	73	DS02ZR4	0,23	0,10	0,13	124
HZZR1	0,17	0,11	0,06	75	DS02ZR8	0,18	0,08	0,10	95
HZZR2	0,15	0,10	0,05	68	DS02ZR15	0,16	0,07	0,09	98
HZZR4	0,15	0,10	0,05	68	DS04	0,37	0,09	0,28	171
HZZR8	0,16	0,11	0,05	66	DS04ZR1	0,37	0,08	0,29	166
HZZR15	0,15	0,10	0,05	61	DS04ZR2	0,36	0,08	0,28	159
DS02	0,23	0,11	0,12	101	DS04ZR4	0,33	0,07	0,26	151
DS02ZR1	0,23	0,10	0,13	111	DS04ZR8	0,31	0,07	0,24	153
DS02ZR2	0,24	0,10	0,14	123	DS04ZR15	0,31	0,07	0,24	157

Fonte: Acervo próprio

^aV_{micro} = volume de microporos obtidos por *t-plot* no intervalo de p/p₀ entre 0,01 e 0,3 (cm³ g⁻¹).

^bV_{meso} = volume de mesoporos obtido pela diferença entre o volume total e o volume de microporos V_{meso} = V_{total} - V_{micro}.

^cV_{total} = volume total de poros obtido na pressão relativa p/p₀ = 0,95.

^dS_{ext} = área superficial externa obtida por *t-plot*.

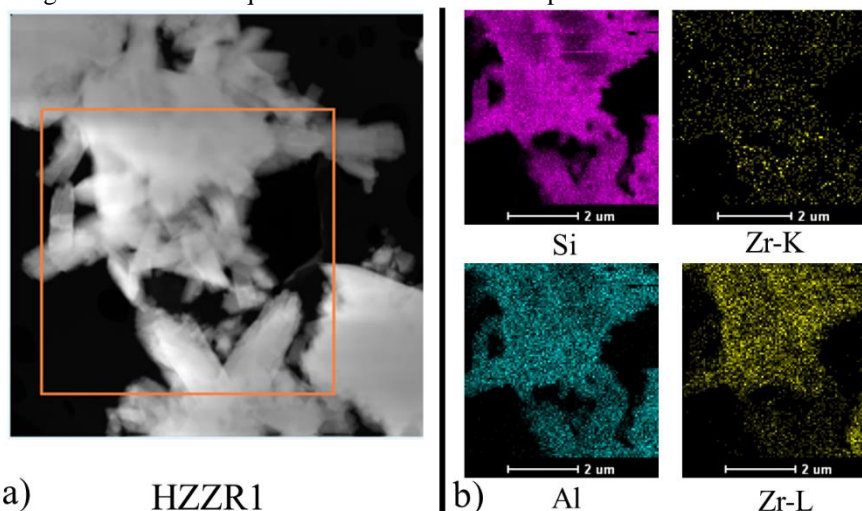
Em relação às amostras DS04ZRs, as propriedades dessas amostras apresentaram valores idênticos em relação à amostra precursora DS04 em teores de Zr de até 2%. Acima disso, as propriedades diminuíram levemente, sendo a única exceção a S_{ext}, a qual diminuiu conforme ocorreu o aumento no teor de Zr. Da mesma forma do que observado nas amostras DS02ZRs, a incorporação de Zr à amostra DS04 não comprometeu os mesoporos criados pelo tratamento alcalino. A modificação da S_{ext} das zeólitas após a incorporação de Zr sugere que este átomo se encontra presente em sua superfície externa.

5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

A investigação da dispersão dos átomos de Zr sobre a superfície das zeólitas incorporadas foi realizada por mapeamento químico por EDX. Na Figura 27 são apresentadas as imagens de HAADF-STEM e o mapeamento químico de Al (azul), Si (rosa) e Zr (amarelo) da amostra HZZR1 e observa-se que a distribuição de Si e Al pela superfície desta amostra encontra-se de forma homogênea, sem regiões de elevada concentração. Da mesma forma, observa-se que o Zr está homoganeamente distribuído pela superfície dos cristais da zeólita. Porém, é possível perceber algumas regiões amarelas mais intensas, o que sugere a formação de pequenos aglomerados ricos em Zr.

No Apêndice F1 são apresentadas imagens no modo HAADF-STEM e linha de varredura feita por EDX com a finalidade de observar a distribuição dos átomos de Si, Al e Zr nas regiões superficial dos cristais. Para esta amostra, quando a sonda atinge a borda do cristal é detectada a quantidade superior de Si em relação aos demais átomos. Porém, não é percebido um excesso de Al ou Zr nesta região e conforme a varredura prossegue no segmento de reta, o sinal do Zr cresce, indicando um aumento de sua concentração nessa direção.

Figura 27 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra HZZR1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



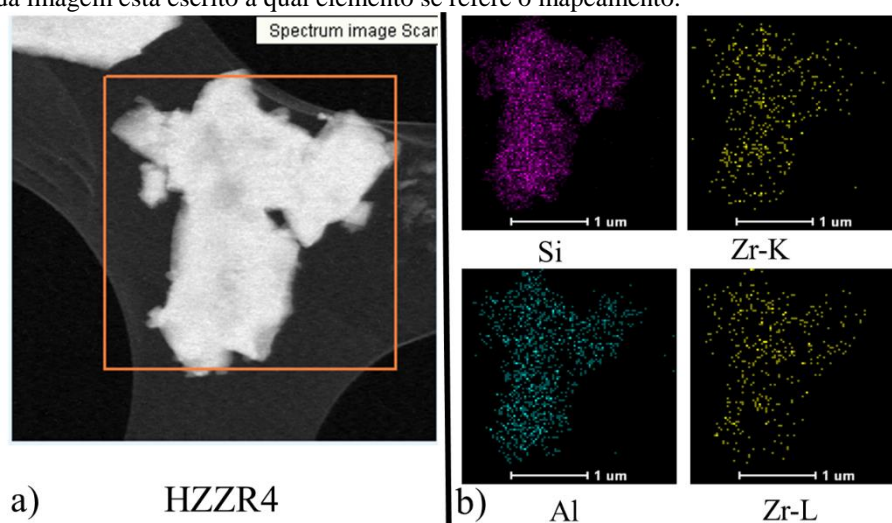
Fonte: Acervo próprio

Analisando a distribuição dos átomos de Zr conforme aumento no $\%Zr_{Exp}$ na zeólita HZ, na Figura 28 é exibido o mapeamento químico da amostra HZZR4. Nela percebe-se que os átomos de Zr se encontram homoganeamente distribuídos por esta zeólita. Porém, observa-se que essa distribuição é menor do que na amostra HZZR1, apesar do maior teor de Zr. Esse fato pode ter sido resultado da região escolhida para realizar o mapeamento, o que

sugere que possam haver regiões com uma concentração maior de Zr, ou o tempo de varredura foi diferente devido a alguma falha do equipamento. As regiões analisadas foram escolhidas aleatoriamente na tentativa de mostrar a distribuição de átomos de Zr pela superfície dos cristais evidenciando possíveis regiões preferenciais.

Em relação a linha de varredura apresentada no Apêndice F1b observa-se que o sinal se mantém constante conforme a análise se encaminha para regiões mais centrais daquela parte do cristal, coerente com o mapeamento realizado.

Figura 28 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra HZZR4. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.

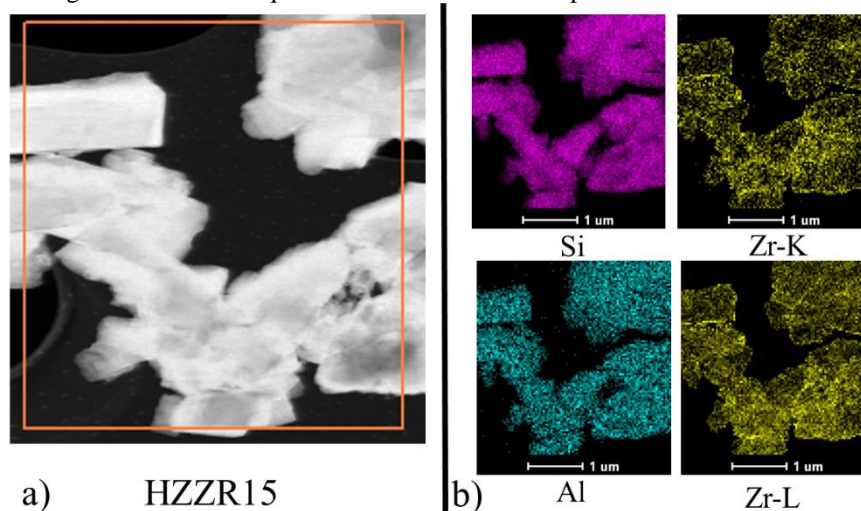


Fonte: Acervo próprio

Na Figura 29 é apresentado o mapeamento químico por EDX da amostra HZZR15. Da mesma maneira que para a amostra HZZR1, espécies de Si e Al encontram-se homogeneamente dispersas pelos diversos cristais da zeólita. Porém, fica claro a preferência de espécies de Zr a ocuparem as regiões superficiais formando regiões de amarelo intensas, que fazem a delimitação dos cristais, indicando sua aglomeração. A intensidade do amarelo da amostra HZZR15 é muito maior do que da amostra HZZR1 e HZZR4, em concordância com o maior $\%Zr_{Exp}$ identificado por ICP-OES.

Na linha de varredura apresentada no Apêndice F1c é observada a maior concentração de Zr na borda do cristal. O sinal referente a este átomo apresenta uma maior concentração logo que a sonda atinge a superfície do cristal, coincidente com a borda esbranquiçada observada no Apêndice F1a. Além disso, conforme a sonda percorre a linha em direção a porção central do cristal, a concentração do Zr tende a diminuir, indicando a formação de um aro em volta do cristal.

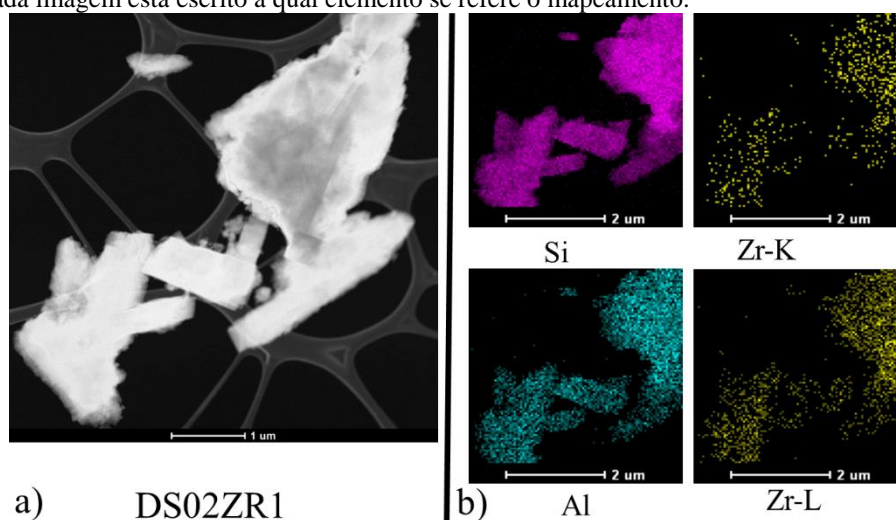
Figura 29 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra HZZR15. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



Fonte: Acervo próprio

A investigação da distribuição dos átomos de Zr pela superfície das amostras DS02ZRs também foi realizada pelo mapeamento químico e pela linha de varredura. Na Figura 30 é exibido o mapeamento químico da amostra DS02ZR1 e observa-se que os átomos de Zr se apresentam bem distribuídos, porém, com algumas regiões apresentando um amarelo mais intenso. Este fato sugere a existência de regiões ricas de Zr e esses resultados são comparáveis com os da amostra HZZR1.

Figura 30 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02ZR1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.

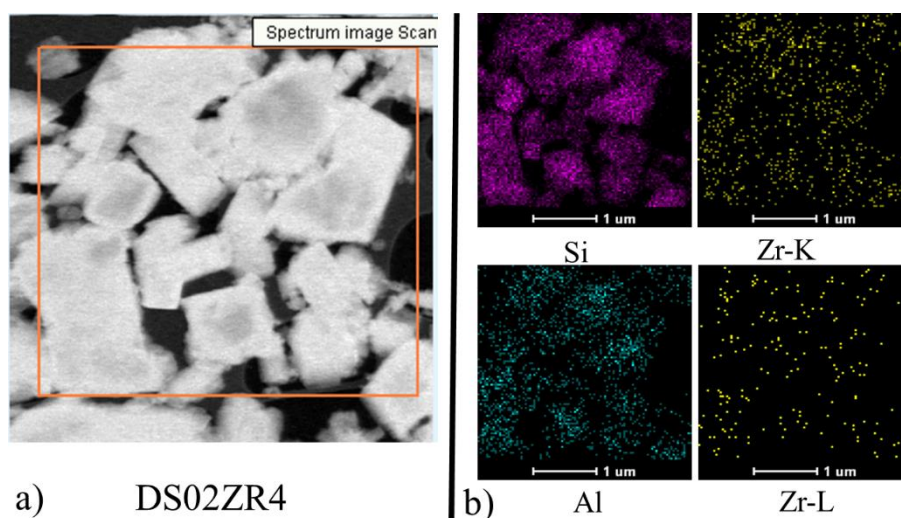


Fonte: Acervo próprio

Na análise da linha de varredura apresentado no Apêndice F1d, percebe-se que conforme a sonda percorre o segmento de reta na amostra, ao realizar a transição entre o vácuo e o cristal da zeólita DS02ZR1, é detectada a presença de uma maior contagem de átomos de Si. Porém, não se percebe um sinal elevado de Zr ou de Al, o que indica que não ocorreu a concentração destes elementos em regiões superficiais do cristal, obtendo-se uma distribuição relativamente homogênea, condizente com o mapeamento químico exibido anteriormente.

O aumento no $\%Zr_{Exp}$, não resultou em modificações consideráveis na distribuição desse átomo pela superfície da zeólita, conforme observado na Figura 31 da amostra DS02ZR4. Os resultados são comparáveis com os resultados obtidos com a amostra HZZR4. Da mesma forma, a região escolhida para realizar o mapeamento foi feita aleatoriamente, o que sugere que possa existir regiões com maiores concentrações de Zr. O mapeamento de um segmento de reta desta amostra apresentado no Apêndice F1e indica que os átomos de Zr estão dispersos, sem a presença de gradientes de concentração nas bordas do cristal, coerente com os resultados obtidos pelo mapeamento químico.

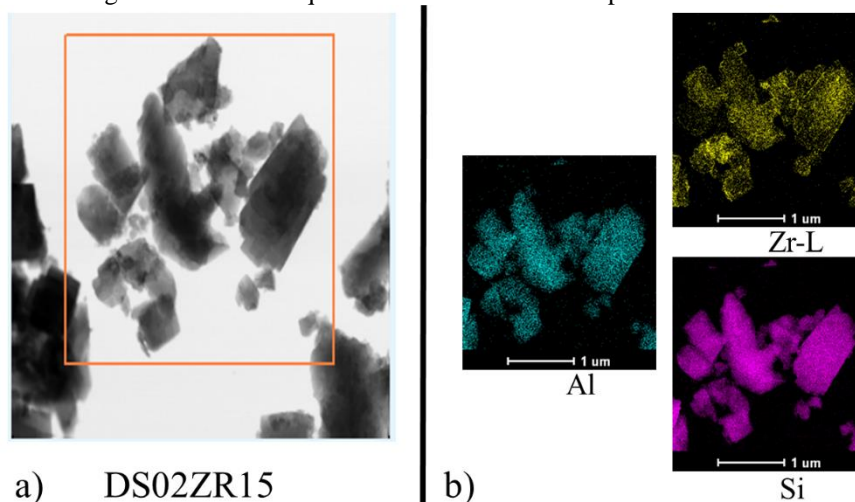
Figura 31 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02ZR4. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



Fonte: Acervo próprio

Por outro lado, o mapeamento químico apresentado na Figura 32 deixa evidente a tendência do átomo de Zr em ocupar as regiões superficiais do cristal com $\%Zr_{Exp}$ máximo. Observa-se regiões amarelas delineando os cristais, da mesma forma do que observado para a amostra HZZR15. Esse fato é confirmado pela linha de varredura apresentado no Apêndice F1f, pois conforme o sinal percorre o segmento de reta, na transição entre o vácuo e a borda do cristal, a presença de Zr é registrada.

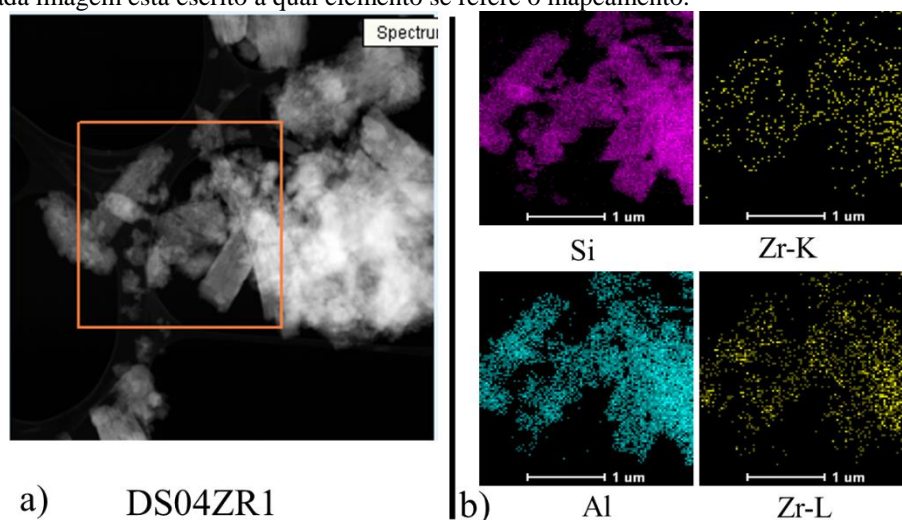
Figura 32 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02ZR15. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



Fonte: Acervo próprio

A investigação da distribuição dos átomos de Zr nas amostras DS04ZRs também foi realizada por meio do mapeamento químico dos átomos de Zr, Si e Al. Na Figura 33 é apresentado o mapeamento químico da amostra DS04ZR1, e nele é identificada a dispersão dos átomos de Zr pela superfície da amostra. A linha de varredura desta amostra pode ser visualizada no Apêndice F1g e observa-se que não há uma concentração excessiva de Zr nas bordas do cristal, conforme exibido pelo mapeamento químico desta amostra.

Figura 33 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04ZR1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.

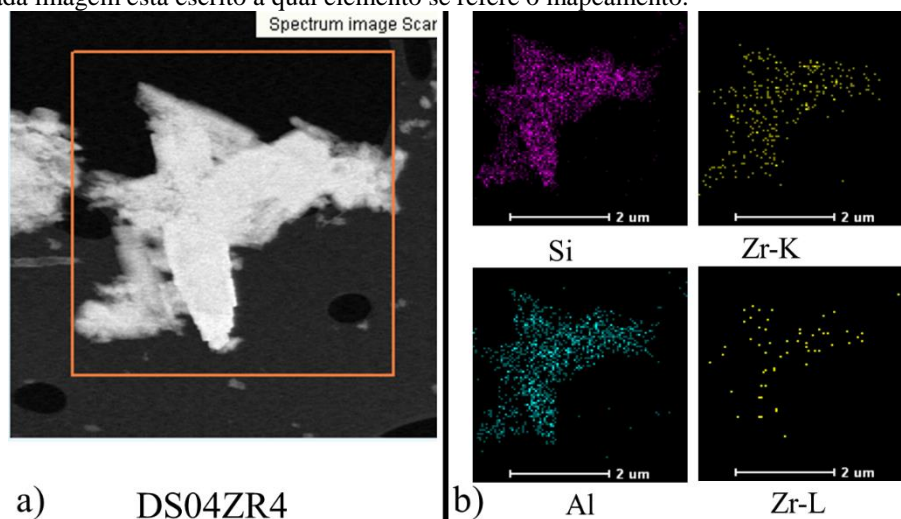


Fonte: Acervo próprio

O mapeamento químico da amostra DS04ZR4 apresentado na Figura 34 apresenta a mesma dispersão de átomos de Zr apresentada pela amostra DS02ZR1, sem

demonstrar concentração excessiva deste átomo em alguma região específica. Esse resultado é confirmado pela linha de varredura realizado nesta amostra e apresentado no Apêndice F1h.

Figura 34 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04ZR4. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



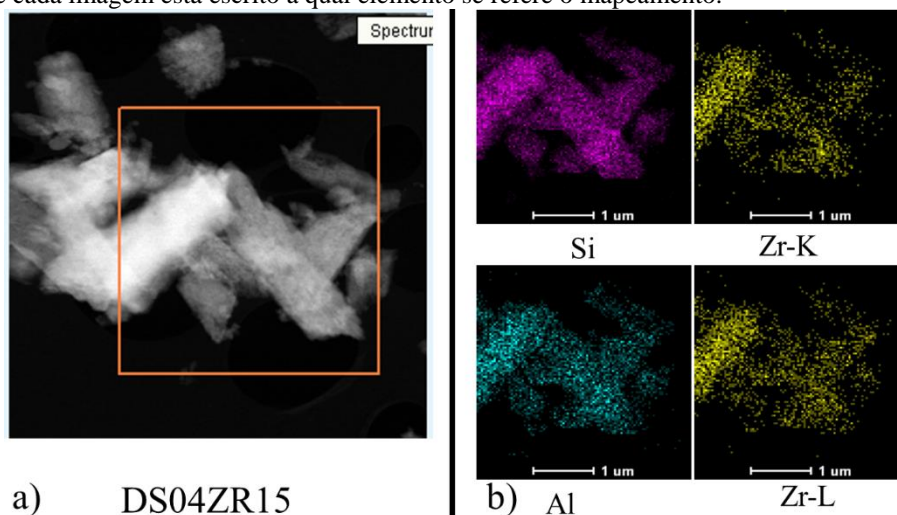
Fonte: Acervo próprio

Por outro lado, no mapeamento químico da amostra DS04ZR15 apresentado na Figura 35, percebe-se que, apesar de existir regiões com elevada concentração de átomos de Zr, essas regiões não se encontram nas bordas dos cristais conforme observado nas amostras HZZR15 e DS02ZR15. Esse resultado é confirmado pela linha de varredura exibido no Apêndice F1i, no qual não são percebidos gradientes de Zr em regiões superficiais do cristal. Apesar disso, na Figura 35 é possível observar regiões ricas em zircônio, que podem ser responsáveis pela formação de partículas de seu óxido, conforme previamente evidenciadas por DRX.

Embora existam essas regiões ricas em Zr, sugere-se uma melhor dispersão desses átomos pela superfície da zeólita DS04 do que nas zeólitas HZ e DS02. Esses resultados indicam que os átomos incorporados tendem a ocupar regiões defeituosas dos cristais. Por exemplo, na amostra HZZR1, os átomos de Zr ocupam sua superfície, e uma vez que os grupos Si-OH são preenchidos, o excesso de Zr tende a se direcionar as bordas do cristal. Esse mesmo efeito foi observado nas amostras dessilicalizadas, nas quais a quantidade de defeitos foi aumentada, conforme observado pelo aumento da S_{ext} após dessilicalização. A amostra DS02 possui S_{ext} maior que a amostra HZ, porém menor do que a amostra DS04, assim, após a ocupação dos defeitos na amostra DS02, os átomos de Zr em excesso tenderam a se acumular nas regiões superficiais do cristal. Isso não ocorreu na mesma intensidade na amostra DS04,

provavelmente devido a sua maior S_{etx} e maior quantidade de defeitos, porém, não se pode descartar a existência de alguns cristais nos quais possa ter havido a maior incidência de Zr em suas bordas, apesar de não ter sido observado.

Figura 35 – a) Imagens no modo HAADF - STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04ZR15. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



Fonte: Acervo próprio

Os resultados obtidos pelo mapeamento químico evidenciam que a realização de uma análise quantitativa por EDX em diferentes pontos de diferentes cristais das amostras HZZRs, DS02ZR2 e DS04ZR2 poderiam resultar em erros significativos, uma vez que regiões de maior concentração desse elemento forneceriam resultados sub ou superestimados. Assim, considera-se correta a escolha da técnica de ICP-OES para identificação dos percentuais de Zr nas amostras e o mapeamento químico e linha de varredura como análises qualitativas utilizadas como ferramentas para estruturar a discussão.

Investigações realizadas por MET por meio de mapeamento químico foram realizadas na literatura. Por exemplo, por meio de abordagem pós-síntese, no estado sólido, para incorporar Zr em uma zeólita beta não foram observados pontos de aglomeração desse átomo em concentrações de 4% (SONG et al., 2017). Por outro lado, a incorporação em fase líquida, sem pré-tratamento da zeólita ZSM-5, com uma concentração em torno de 10% resultou na formação de um gradiente de concentração de Zr em sua borda. Em contrapartida, por procedimento semelhante de incorporação, porém, com a zeólita dessilicalizada, esse gradiente não foi percebido (HERNANDO et al., 2018). Cabanillas et al., 2019a também observaram a formação de regiões mais concentradas de Zr após sua incorporação em uma zeólita ZSM-5 por mecanoquímica.

5.2.7 Investigação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

Nos Apêndices D2, D3 e D4 são apresentados os espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina realizada na temperatura de 200 °C dos grupos de amostras HZZRs, DS02ZR_s e DS04ZR_s. Conforme pode ser observado, todas as amostras apresentam bandas bem definidas em torno de 1450 cm⁻¹, 1490 cm⁻¹ e 1545 cm⁻¹ e duas bandas sobrepostas por volta de 1616 cm⁻¹ e 1636 cm⁻¹. Estes resultados indicam que a piridina é capaz de interagir com os dois tipos de sítios ácidos dessas amostras independente do tratamento aplicado e do %Zr_{Exp}. Na Tabela 10 são apresentados os valores calculados da razão LAS/BAS dos grupos de amostras HZZRs, DS02ZR_s e DS04ZR_s.

Tabela 10 – Propriedades ácidas das zeólitas HZZRs, DS02ZR_s e DS04ZR_s.

Amostra	A _L	A _B	LAS/BAS	Amostra	A _L	A _B	LAS/BAS
HZZR1	12	70	0,17	DS02ZR8	14,6	48	0,30
HZZR2	13,4	72	0,18	DS02ZR15	14,8	49	0,30
HZZR4	9	59	0,15	DS04ZR1	24,0	84,9	0,28
HZZR8	9,8	55	0,17	DS04ZR2	35	75,3	0,46
HZZR15	8,8	46	0,19	DS04ZR4	58,8	100	0,58
DS02ZR1	6,4	60	0,10	DS04ZR8	19,6	61	0,32
DS02ZR2	16,2	65	0,24	DS04ZR15	10,7	48	0,22
DS02ZR4	14	65	0,21				

Fonte: Acervo próprio

A_L = Área integrada do espectro de IF na região em torno de 1450 cm⁻¹ referente a interação da molécula de piridina adsorvida em LAS.

A_B = Área integrada do espectro de IF na região em torno de 1545 cm⁻¹ referente a interação da molécula de piridina adsorvida em BAS.

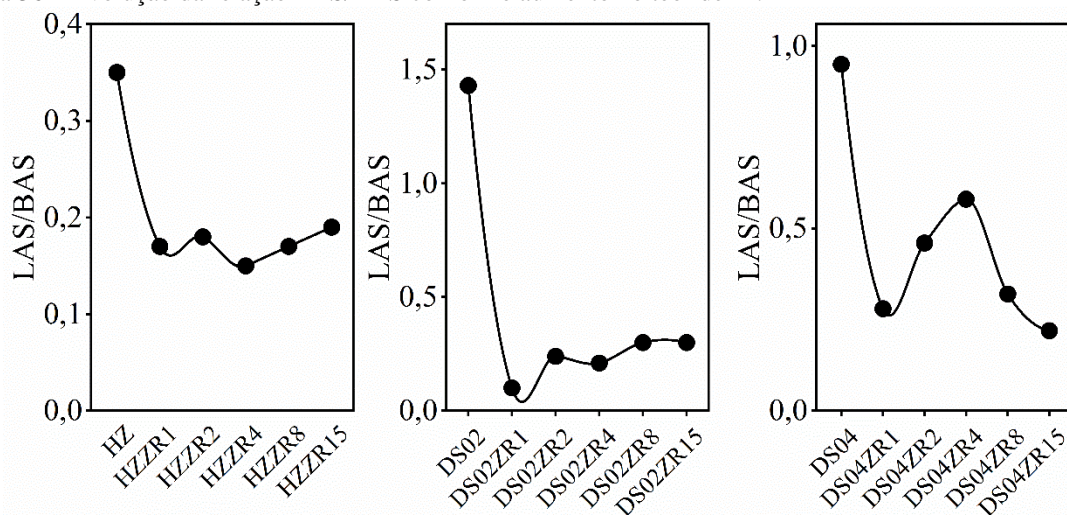
A deconvolução das áreas de cada banda do espectro de IF é apresentada no Apêndice D.

LAS/BAS = razão calculada entre as áreas obtidas das interações da molécula de piridina adsorvida em LAS e BAS.

Conforme visto na seção 5.1.5, a amostra HZ apresentou uma razão LAS/BAS de 0,35 e a amostra HZZR1, que possui um %Zr_{Exp} mínimo, diminuiu para 0,17. O aumento no %Zr_{Exp} resultou em um leve aumento da LAS/BAS que aparentemente segue o aumento do %Zr_{Exp}. As amostras DS02ZR_s apresentaram a mesma tendência, e sua LAS/BAS diminuiu de 1,43 da amostra DS02 para 0,10 para a amostra DS02ZR1 e esta propriedade aumentou conforme aumentou o teor de Zr das amostras de 0,10 para 0,30. Esta tendência foi observada também nas amostras DS04ZR_s, pois a LAS/BAS da amostra DS04 foi de 0,95 e após

incorporação de Zr, diminuiu para 0,28. Aparentemente o aumento da LAS/BAS foi conforme o teor de Zr até a amostra DS04ZR4. Após, a propriedade diminuiu para 0,32 e 0,22 para as amostras DS04ZR8 e DS04ZR15, respectivamente. Fica mais claro a variação LAS/BAS conforme o aumento do %Zr_{Exp} visualizando a Figura 36.

Figura 36 – Evolução da relação LAS/BAS conforme aumento no teor de Zr.



Fonte: Acervo próprio.

Os resultados de LAS/BAS obtidos pelas amostras incorporadas HZZRs, DS02ZR e DS04ZR são inferiores quando comparadas com suas precursoras HZ, DS02 e DS04. Com a finalidade de investigar os efeitos do tratamento de incorporação, sem a presença de Zr, na variação da LAS/BAS das amostras incorporadas, uma fração das amostras DS02 e DS04 foi submetida ao tratamento descrito na seção 4.2.4 sem que houvesse a mistura com o precursor de Zr. Após esse procedimento parcial, essas amostras foram analisadas por DRIFTS após adsorção e dessorção de piridina e como resultado a amostra DS02 apresentou LAS/BAS de 1,01 e a DS04 de 0,62. Esse resultado indica que o tratamento de incorporação não é capaz de modificar consideravelmente a acidez das zeólitas. As diferenças percebidas no valor de LAS/BAS pode ser atribuído ao fato de que não eram as mesmas amostras de uma mesma batelada de dessilicalização. Assim, confirma-se que a incorporação de Zr é responsável pela modificação acentuada das características ácidas das zeólitas precursoras.

Estudos que realizaram a incorporação de espécies de Zr a uma zeólita H-ZSM-5 mostraram uma redução considerável na concentração tanto de BAS quanto de LAS e esses resultados foram atribuídos a um possível bloqueio dos microporos, interação do Zr com os sítios ácidos ou a desidroxilação da zeólita durante o tratamento

(CABANILLAS et al., 2019; HERNANDO et al., 2018). No caso, a desidroxilação foi apontada como possível causadora desses resultados no estudo que realizou a incorporação por meio de reação em fase sólida utilizando um moinho de bolas para promover a homogeneização (CABANILLAS et al., 2019). Hou et al., 2019 incorporaram Zr em zeólitas ZSM-5 precursora e dessilicalizada e caracterizaram as propriedades ácidas por meio da técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD_{NH3}) e IF de piridina. Porém, a quantificação dos sítios ácidos foi realizada combinando as áreas obtidas no IF e a quantidade dessorvida no TPD_{NH3}. Porém, cabe salientar que moléculas de NH₃ e piridina possuem tamanhos específicos e se comportam diferentemente durante as análises e este tipo de combinação deve ser evitada, pois acarreta em sub quantificação da quantidade de sítios.

Além disso, a presença de Zr em posições tetraédricas na estrutura de zeólitas beta é propenso a gerar LAS (SONG et al., 2017; TANG et al., 2015a). Entretanto, nos espectros de IR de piridina de Tang et al., 2015a é possível observar uma banda em torno de 1550 cm⁻¹ em amostras com razão Si/Al > 1800 após a incorporação desse átomo. Esta banda era presente na temperatura de dessorção de 200 °C, porém, sua intensidade foi progressivamente diminuindo com o aumento da temperatura de dessorção, restando somente os LAS gerados pela presença das espécies de Zr (TANG et al., 2015a). A acidez de Brønsted de zeólitas é originada pelo desbalanceamento de cargas proporcionado pela presença de Al na estrutura coordenado tetraedricamente. A desaluminização promovida em uma primeira etapa pelos tratamentos realizados por meio de duas etapas para incorporação de Zr, eliminam grande parte dos átomos de Al. O átomo de Zr incorporado, e presente de forma tetraédrica na estrutura, não é capaz de gerar desequilíbrio de cargas, assim, não geraria BAS. Infelizmente o foco de Tang et al., 2015a foi na geração de LAS e nenhuma discussão foi realizada sobre os BAS. Da mesma forma, Song et al., 2017 discutiram a presença de BAS em seus espectros, porém, a razão Si/Al das amostras analisadas eram de 200, característico de zeólitas com baixa população de Al. Assim, apesar de pequena, a presença desses Al pode estar contribuindo com o sinal verificado em torno de 1550 cm⁻¹. Por outro lado, Popova et al., 2017 identificaram um aumento nos LAS e um pequeno decréscimo nos BAS em seus resultados de IR de piridina após incorporar Zr em uma zeólita mordenita após uma desaluminização parcial, porém, da mesma forma, os resultados não foram melhor discutidos. Uma característica dos estudos citados é a de que nenhum deles identificou a formação de espécies cristalinas de ZrO₂ após a incorporação e o foco da modificação está concentrada na geração de LAS.

Aumentos na concentração de BAS foram encontrados em alguns estudos sobre a incorporação de Zr em sílicas e sílicas mesoporosas. Em aerogéis de sílica-zircônia e óxidos

mistos de sílica-zircônia foram observados BAS e os LAS foram observados em ambientes ricos com Zr. Percebeu-se um aumento na concentração de LAS conforme foi aumentado o teor de Zr (ANDERSON et al., 2000; MILLER; KO, 1996). Por outro lado, a acidez de Brønsted aumentou até o teor máximo de Zr ser 20% e a partir deste percentual essa acidez estabilizou até resultar em seu decréscimo. A explicação dada para o desenvolvimento de acidez de Brønsted nesses materiais, que originalmente não apresentam acidez, após a incorporação de Zr, foi de que este átomo pode estar se ligado com grupos OH de silanóis vizinhos. Como consequência desta interação, a força das ligações Si-OH e SiO-H é enfraquecida, liberando os prótons para atuarem como BAS (ANDERSON et al., 2000). Da mesma forma, sílicas mesoporosas (Zr-MCM-41) obtidas por síntese direta, que originalmente não possuem acidez de Brønsted, geraram esse tipo de acidez, causada pela presença de Zr (GARCÍA-SANCHO et al., 2012; SALAS et al., 2009).

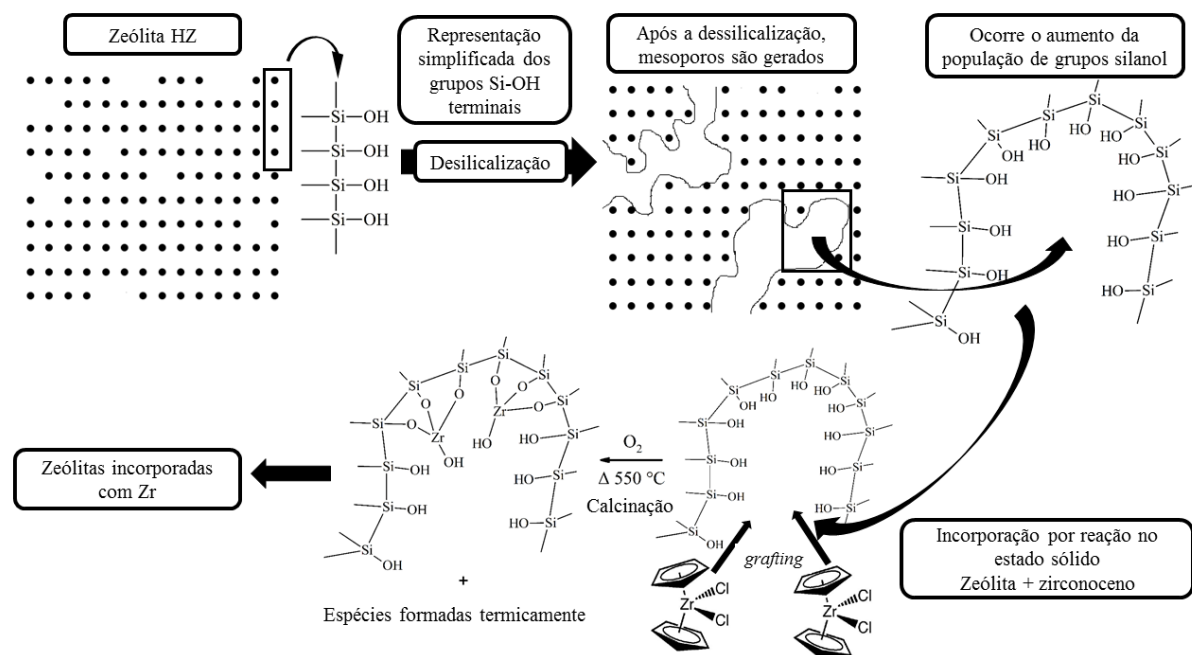
Desta forma podem ser propostas hipóteses para explicar os resultados desta tese relacionadas com os resultados encontrados na literatura. A primeira hipótese é a de que pode estar ocorrendo o bloqueio dos LAS pelas espécies de Zr incorporadas, porém, as análises de DRIFTS na região das vibrações das ligações das hidroxilas mostrou a presença de espécies de Al_{ef} . Assim, não é possível afirmar se esse bloqueio está ocorrendo, sabendo da existência de espécies extrarrede. A segunda hipótese é a de que os átomos de Zr incorporados estejam apenas parcialmente inseridos na estrutura, porém, com configuração tetraédrica, conforme visto por DRS-UV-Vis. O baixo teor de Zr pode estar formando espécies protônicas capazes de interagir com a molécula de piridina nas condições experimentais escolhidas. Esse fato pode ser mais fortemente percebido nas amostras que apresentaram espécies de Zr melhor dispersas, conforme visto no mapeamento químico por EDX. Assim, essas espécies atuariam enfraquecendo os grupos Si-OH, gerando acidez de Brønsted.

Complementando esta hipótese, por outro lado, com o aumento do teor de Zr, foram identificadas regiões ricas deste elemento e estas podem estar sendo responsáveis pela geração de acidez de Lewis. Por exemplo, foi demonstrado um aumento na razão LAS/BAS acompanhando um aumento no teor de Zr, sugerindo um aumento na densidade de LAS, conforme mostrado na Figura 36. Regiões ricas por Zr podem ser favoráveis a geração de LAS, suprimindo as espécies protônicas formadas pelo baixo teor deste elemento. De qualquer forma, diferentes teores de Zr incorporados na zeólita precursora ou após a aplicação de diferentes condições de dessilicalização, resulta na modificação das propriedades ácidas desses materiais. A técnica utilizada nesta tese para incorporar Zr, principalmente nas amostras dessilicalizadas

promoveu a substituição de espécies de Si, sem acidez, por espécies de Zr com características ácidas e que estimulam o aparecimento de acidez em regiões que esta não era esperada.

Alguns autores propuseram um mecanismo (Anexo B1) que descreve a incorporação pós-síntese de átomos de Nb e Ti, usando Cp_2NbCl_2 e Cp_2TiCl_2 como fontes dos respectivos átomos, em sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 e MCM-41. Resumidamente, após a aproximação do metalloceno ao grupo OH, ocorre o *grafting* de espécies de Zr ainda ligadas ao grupo CP (Nb-CP ou Ti-Cp) à oxigênios e estes ligados a átomos de Si individualmente. Após calcinação em ar sintético, resulta na eliminação do grupo CP e a formação de ligações do tipo $(\text{SiO})_3\text{-Nb=O}$ or $(\text{SiO})_3\text{-Ti-OH}$ (MASCHMEYER et al., 1995; TIOZZO et al., 2013a). Baseado nestas informações e nos resultados obtidos pelas caracterizações dos grupos de amostras DS02ZR e DS04ZR, uma representação da incorporação de Zr foi proposta e é apresentada na Figura 37. Esta representação abrange desde a dessilicalização da amostra HZ, gerando grupos Si-OH e mesoporos e a posterior interação do Zr com esses grupos e a obtenção das amostras incorporadas.

Figura 37 – Representação esquemática da Incorporação de Zr por reação no estado sólido após geração de grupos silanóis por dessilicalização da zeólita HZ.



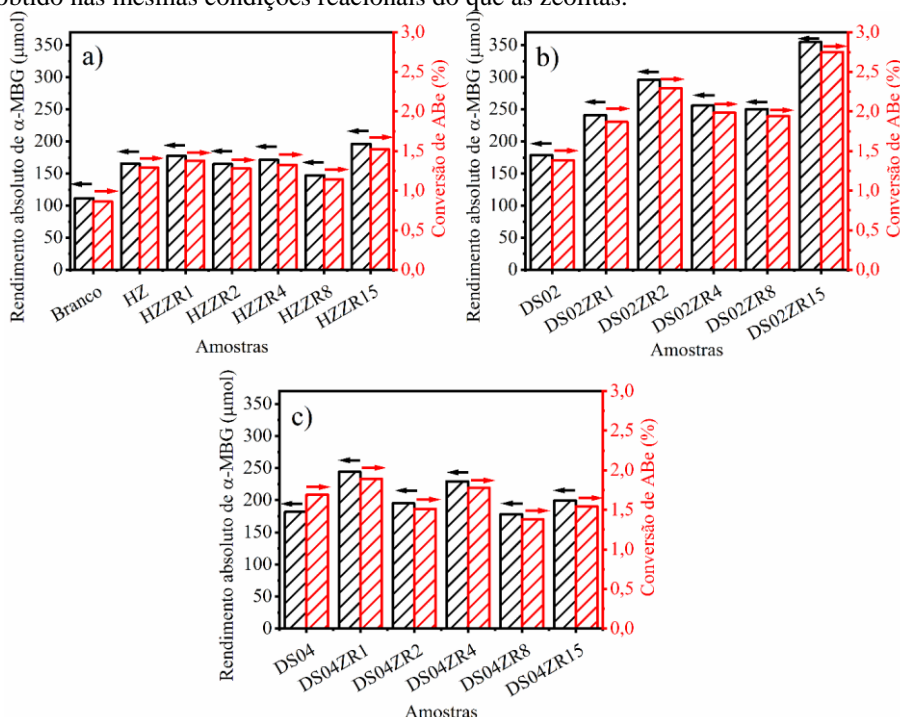
Fonte: Acervo próprio.

5.2.8 Atividade catalítica das amostras HZZRs, DS02ZR e DS04ZR

Nesta seção foi apresentado e discutido a atividade catalítica das zeólitas HZ, DS02 e DS04 incorporadas com espécies de Zr. Os cromatogramas obtidos por GCMS (não apresentados) não apontaram picos referentes a compostos diferentes de glicerol, ABe, MBe e α -MBG. Na Figura 38 são apresentados os dados de $Mol_{\alpha\text{-MBG}}$ e conversão de ABe dos grupos de amostras HZZRs, DS02ZR e DS04ZR. Observa-se que a incorporação de Zr nas amostras HZ e DS04 não resultaram em aumentos consideráveis no valor de $Mol_{\alpha\text{-MBG}}$, porém, as amostras DS04ZR apresentaram um desempenho levemente superior em relação às amostras HZZRs.

Por outro lado, foi observado que a presença de Zr nas amostras DS02 resultou no aumento da atividade desta zeólita, sendo que a amostra DS02ZR15 foi a que obteve o melhor desempenho entre todas. Conforme mostrado na Figura 5 e na Figura 10, ambos os sítios ácidos são capazes de promover reações de esterificação e supõem-se que os resultados obtidos sejam por consequência da variação da relação LAS/BAS e pela geração de mesoporos. Conforme comentado na seção 5.1.6 a menor hidrofobicidade das amostras dessilicalizadas poderia diminuir sua atividade em relação à amostra HZ, mas a presença de mesoporos poderia estar compensando este fato. Alguns autores mostraram que a desilicalização tende a aumentar a atividade catalítica das zeólitas submetidas a esse tratamento devido a maior acessibilidade aos sítios ácidos (ALMAS; SIEVERS; JONES, 2019; MILINA et al., 2013). O ganho em atividade das zeólitas incorporadas em relação as suas precursoras podem ser atribuídas a eliminação de grupos silanóis devido a geração de ligações Si-O-Zr. Essa diminuição da população de hidroxilas de grupos silanóis foi identificado por DRIFTS e esse fato pode estar contribuindo pela adsorção preferencial de ABe ao invés do glicerol. Esta afirmação é feita, pois com uma população maior de grupos OH, supõem-se que a zeólita apresente uma maior tendência a realizar interações com o glicerol ao invés do ABe. Ao passo que, a presença de Zr ocupando os grupos OH resulte em modificações superficiais, e essas estruturas formadas atuem por realizar a protonação do ABe seja cedendo um próton ou seja compartilhando um par eletrônico, é esperado uma maior atividade catalítica das zeólitas incorporadas. Este fato não se aplica as amostras HZZRs, pois a variação da LAS/BAS foi pequena, a quantidade de Zr presente foi menor e ela não possui mesoporos quando comparadas com as amostras DS02ZR e DS04ZR. Assim, os resultados mostraram a importância do balanço entre a intensidade do tratamento alcalino e o teor de Zr incorporado.

Figura 38 – Rendimento absoluto de α -MBG e conversão de ABe sobre as zeólitas a) HZZRs, b) DS02ZRs e c) DS04ZRs. Condições da reação: temperatura de 95 °C, 5 h, razão molar Gli:ABe = 4:1 e 0,079 mg de catalisador. O branco foi obtido nas mesmas condições reacionais do que as zeólitas.



Fonte: Acervo próprio

Com a finalidade de avaliar a influência da hidrofobicidade na atividade das zeólitas obtidas, foram realizadas bateladas na presença de água, sendo esta adicionada no início da reação junto com o ABe e zeólita. Foi testada a razão molar de 4:1:1 (Gli:ABe:H₂O) com as zeólitas HZ, DS02 e DS02ZR15, pois esta última foi a que apresentou o melhor desempenho catalítico. Porém, nenhuma das zeólitas testadas apresentou Mol α -MBG maior do que o branco nas mesmas condições, indicando que a água inibiu totalmente a atividade das zeólitas. Assim, nas condições aplicadas, não é possível explicar a atividade catalítica dessas amostras pela hidrofobicidade de cada uma, porém, deve-se salientar que as amostras que possuem maiores atividades, podem ter hidrofobicidade levemente superior. Este fato é explicado pelo motivo de que o glicerol, composto que possui grupos OH, não inibiu a adsorção de ABe durante as bateladas sem a adição de água pois o Mol α -MBG obtido foi superior em relação ao branco e deve ter ocorrido de acordo com os mecanismos de protonação preferencial do ABe.

Além do teste com a adição de água, a reprodutibilidade da amostra DS02ZR15 foi testada e para isso ela foi sintetizada novamente. Essa amostra obteve um Mol α -MBG de 302,7 μmol e esta quantidade foi levemente inferior ao resultado obtido anteriormente, porém, foi maior do que os resultados obtidos pelas demais amostras. Estes resultados corroboram a

reprodutibilidade do procedimento de dessilicalização com posterior incorporação de Zr utilizando os parâmetros e condições exploradas nesta tese.

Entretanto, da mesma forma do que para as amostras precursoras HZ, DS02 e DS04, as amostras incorporadas apresentaram valores de conversão de ABe e $Mol_{\alpha-MBG}$ abaixo dos valores esperados no equilíbrio de 0,014 para o R_{Teo}^{Eq} e 66% para conversão. Desta forma, apesar do ganho da amostra DS02ZR15, ainda serão necessários longos tempos de reação para que seja atingido as concentrações de reagentes e produtos no estado de equilíbrio, nas condições de reação empregadas nesta tese.

5.3 INCORPORAÇÃO PÓS-SÍNTESE DE Nb NAS ZEÓLITAS DS02 E DS04

As zeólitas DS02 e DS04 foram incorporadas com átomos de Nb por metodologia pós-síntese através de mistura física entre o reagente precursor de Nb e as zeólitas. O reagente utilizado como fonte de Nb foi o dicloreto de nioboceno, um composto metalocênico cujo o átomo de Nb está ligado a dois anéis do tipo CP e dois átomos de Cl (MARQUES et al., 1998). Este material apresenta cor marrom cobreado e para realizar a inserção de átomos de Nb nas zeólitas o nioboceno foi moído e misturado com as zeólitas da mesma forma do que a descrita utilizando dicloreto de zirconoceno. Durante a mistura, percebeu-se a alteração na tonalidade da zeólita, na qual foi adquirida a coloração castanha esverdeada de forma homogênea conforme ocorreu a continuidade do procedimento. Esta coloração sugere uma distribuição homogênea do precursor pela zeólita (GALLO et al., 2013). Após a calcinação, as amostras retornaram a sua coloração original branca.

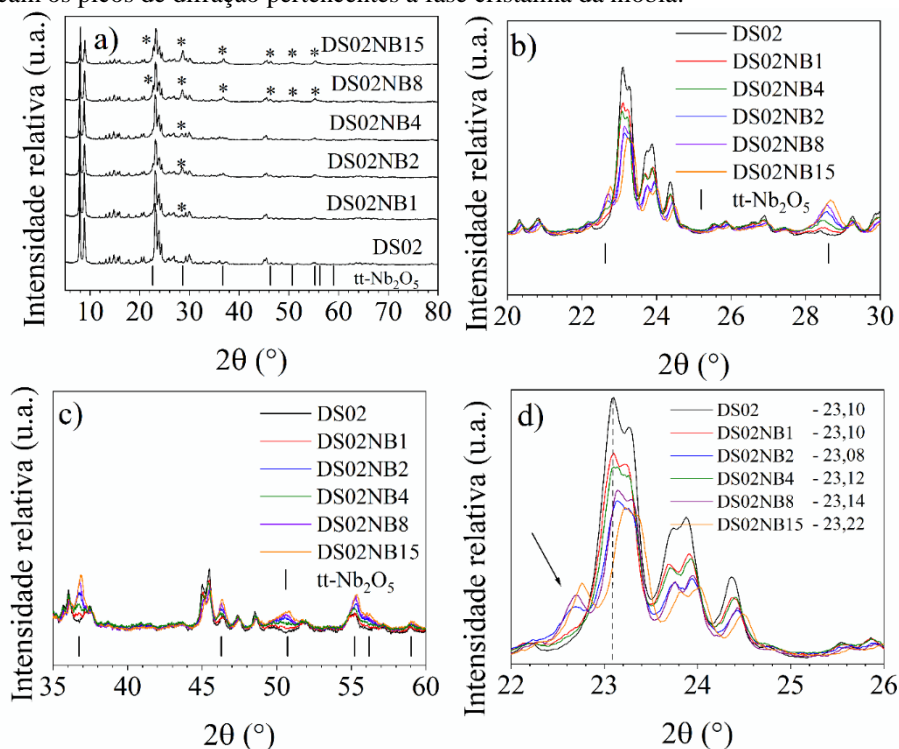
Para facilidade da discussão dos resultados das amostras incorporadas com Nb, da mesma forma que foi utilizado para as amostras com Zr, quando a discussão for sobre um comportamento similar ou uma tendência para todas as zeólitas de um mesmo tipo, incorporadas com diferentes teores de Nb, será utilizada a nomenclatura DS02NBs e DS04NBs. Quando for comentado sobre alguma amostra em específico, será utilizada a nomenclatura correspondente desta amostra.

5.3.1 Difractometria de raios X

Na Figura 39 são apresentados os difratogramas do grupo de amostras DS02NBs e foi observado que a estrutura cristalina da zeólita DS02 é mantida após a realização dos procedimentos de incorporação. Porém, foi percebida a formação de outra fase cristalina devido

ao aparecimento de picos de difração posicionados próximos de $22,7^\circ$; $50,7^\circ$ e $56,2^\circ$ (2θ), destacados por asteriscos. Além desses picos, foi percebido que picos característicos da zeólita apresentaram aumento de suas intensidades, o que indica que a fase cristalina formada possui picos de difração coincidentes com os seus. Esses picos ocupam posições em torno de $28,5^\circ$; $36,7^\circ$; $46,3^\circ$; $55,2^\circ$ e $58,9^\circ$ (2θ) e eles são facilmente observados na Figura 39b e c, nas quais são apresentadas regiões ampliadas dos difratogramas das amostras incorporadas com Nb. Observa-se que a intensidade dos picos de difração desta nova fase cristalina aumenta conforme aumenta o $\%Nb_{Teo}$, porém, este comportamento não é seguido pela amostra DS02NB2 e seu difratograma apresenta semelhanças com o difratograma da amostra DS02NB8. Este resultado é consequência da síntese em duplicata da amostra DS02NB8, porém, nomeada errada, caracterizando um erro experimental. Este fato será comprovado mais adiante pela análise de ICP-OES a qual identificará valores semelhantes de $\%Nb_{Exp}$ para ambas as amostras.

Figura 39 – a) Difratogramas de raios X das amostras DS02NBs, b) Difratogramas de raios X das amostras DS02NBs ampliado entre 20° e 30° (2θ), c) Difratogramas de raios X das amostras DS02NBs ampliado entre 35° e 60° (2θ) e d) Difratogramas de raios X das amostras DS02NBs ampliada entre 22° e 26° (2θ) ampliada. Os asteriscos indicam os picos de difração pertencentes a fase cristalina da nióbia.



Fonte: Acervo próprio

Em relação aos picos de difração da nova fase cristalina que surgiu nos difratogramas das amostras incorporadas por Nb, eles foram comparados com fases cristalinas da nióbia e identificou-se pertencerem a fase pseudo-hexagonal (tt-Nb₂O₅),

conforme ficha cristalográfica JCPDS-28-0317 (MURAYAMA et al., 2014; RABA; BAUTISTA-RUIZ; JOYA, 2016). O óxido de nióbio apresenta polimorfismo, dependendo das condições de síntese, diferentes fases cristalinas podem ser obtidas. Por exemplo, aplicando tratamentos térmicos, em temperaturas específicas, o composto $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo, pode cristalizar as fases cristalinas pseudo-hexagonal, ortorrômbica, tetragonal ou monoclinica (MURAYAMA et al., 2014; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). As fases ortorrômbica ou pseudo-hexagonal são obtidas em temperaturas consideradas como baixa, entre 500°C e 600°C , fases tetragonal ou monoclinica em temperaturas consideradas médias, próximas de 800°C e a fase monoclinica em temperaturas consideradas elevadas, próximas de 1000°C (KO; WEISSMAN, 1990). Usualmente, a fase pseudo-hexagonal é estabilizada devido à presença de impurezas do tipo íons OH^- e Cl^- ou ainda por vacâncias de O^{2-} (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

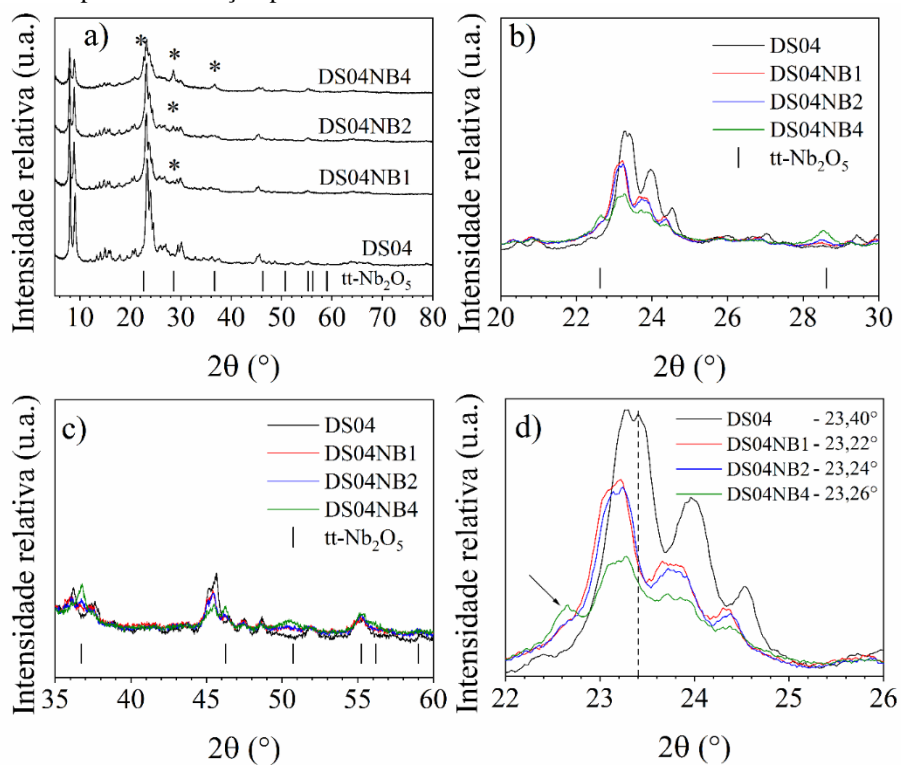
Na Figura 39c é apresentado o difratograma ampliado na região entre 22° e 26° (2θ) das amostras DS02NBs com a finalidade de monitorar a posição do pico em $23,10^\circ$. Foi percebido que o grupo de amostras DS02ZRs e DS02NBs possuem comportamento similar, no qual o deslocamento foi para ângulos maiores, conforme aumento no $\%\text{Nb}_{\text{Teo}}$, porém, somente as amostras DS02NB8 e DS02NB15 apresentaram deslocamento superior a $0,031^\circ$. Este resultado indica que nessas amostras, pode ter havido a modificação dos parâmetros de rede. Entretanto as amostras DS02NB2 e DS02NB8, não apresentaram posições do pico semelhantes, o que indica que esse deslocamento pode não ter relação com o $\%\text{Nb}_{\text{Teo}}$.

Na Figura 40 são apresentados os difratogramas das amostras DS04NBs, e picos de difração foram destacados por asteriscos, os quais foram identificados como a fase cristalina pseudo-hexagonal da nióbia, de forma idêntica ao grupo de amostras DS02NBs. Percebe-se que todas as amostras apresentaram a formação de nióbia cristalina, independente do $\%\text{Nb}_{\text{Teo}}$. Em relação aos deslocamentos nas posições dos picos de difração em relação à amostra DS04, conforme visualizado na Figura 40d observa-se deslocamento para posições 2θ inferiores em relação a amostra DS04, de maneira semelhante ao observado para o grupo de amostras DS04ZRs. Esse deslocamento foi superior a $0,031^\circ$ e esses resultados indicam que pode ter havido um maior grau de incorporação de átomos de Nb na estrutura das zeólitas em relação ao grupo de amostras DS02NBs.

A análise de DRX realizada em uma sílica mesoporosa incorporada com 2% de Nb (m/m) por reação no estado sólido utilizando nioboceno como fonte de Nb resultou no aparecimento de pequenos picos de difração referente a fase cristalina de seu óxido. Esses picos foram identificados pelos autores como pertencentes a fase cristalina ortorrômbica do Nb_2O_5 e

ocupavam posições 2θ em $22,7^\circ$ e $28,6^\circ$. A formação desta fase cristalina foi confirmada por espectroscopia Raman, porém, tanto no DRX quanto no Raman, os autores analisaram uma amostra comercial de Nb_2O_5 para fazer a comparação com seus resultados (GALLO et al., 2013). Amostras de sílicas mesoporosas, obtidas de forma semelhante por Tiozzo et al., 2014, resultaram na formação de pequenos picos de difração em seus difratogramas, os quais foram atribuídos a espécies de Nb_2O_5 cristalinas em escala nanométrica. Porém, não foi realizada a identificação da fase cristalina formada e os difratogramas não foram apresentados. Em ambos os trabalhos, a incorporação por reação no estado sólido foi comparada com a em fase líquida, na qual a dissolução do nioboceno foi realizada em clorofórmio. Os autores observaram que não foram formadas fases cristalinas de nióbia na metodologia em fase líquida e este fato foi atribuído a uma melhor dispersão dos átomos de Nb pela estrutura da sílica. No entanto, ao avaliarem a perda de material, ela foi menor na abordagem no estado sólido (GALLO et al., 2013; TIOZZO et al., 2014).

Figura 40 – a) Difratogramas de raios X das amostras DS04NBs, b) Difratogramas de raios X das amostras DS04NBs ampliado entre 20° e 30° (2θ), c) Difratogramas de raios X das amostras DS04NBs ampliado entre 35° e 60° (2θ) e d) Difratogramas de raios X das amostras DS04NBs ampliada entre 22° e 26° (2θ) ampliada. Os asteriscos indicam os picos de difração pertencentes a fase cristalina da nióbia.



Fonte: Acervo próprio

Por outro lado, Dworakowska et al., 2017 inseriu Nb por abordagem no estado sólido e obteve um teor de Nb próximo de 2% (m/m), sendo que não foram identificados

aglomerados amorfos ou fases cristalinas de nióbia por DRX, DRS-UV-Vis ou Raman. Esses resultados foram atribuídos à uma boa dispersão do reagente precursor de Nb pela superfície da sílica e os autores comentaram que a formação de espécies de nióbia podem ser o resultado de uma dispersão incompleta do nioboceno pela superfície da sílica mesoporosa.

A incorporação em fase líquida de Nb em uma sílica mesoporosa, calcinada a 550 °C não resultou no surgimento de picos de difração referentes a fases cristalinas da nióbia em teores de até 20% de Nb (m/m). Nesses teores elevados, os autores esperavam o surgimento de regiões aglomeradas de Nb, porém, caso isso tenha ocorrido, a fase cristalina de nióbia deve estar apresentando baixa cristalinidade (CARNITI; GERVASINI; MARZO, 2008). Não foram observados picos de difração de fases cristalinas de nióbia após incorporação de Nb em uma zeólita NH₄-ZSM-5 por reação no estado líquido. Porém, com 13% (m/m) de Nb e calcinação a 550 °C, resultou no aparecimento de um pico de difração em 28,5° (2θ) o qual foi atribuído a fase cristalina pseudo-hexagonal do Nb₂O₅. Os autores atribuíram este fato a formação de uma camada acima da monocamada de Nb₂O₅ inicialmente formada e a temperatura de calcinação empregada, pois, calcinando esta amostra a 450 °C, não foram observadas fases cristalinas diferentes em relação a zeólita (BARROS et al., 2008).

Estudos sobre a mobilidade de Nb em uma sílica Davison 952 foram realizados e este átomo foi incorporado por meio da solubilização de etóxido de nióbio em hexano com posterior secagem e calcinação em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos mostraram que este procedimento gerou uma monocamada de Nb₂O₅ na superfície da sílica e essa monocamada se manteve amorfa nas temperaturas de 500 °C, 600 °C e com baixa cristalinidade a 1000°C. Desta forma, evidenciou-se que não ocorre fácil sinterização da monocamada por ela estar estabilizada ao suporte devido as ligações Nb-O-Si formadas. Entretanto, na temperatura de 1000 °C ocorreu a diminuição dos grupos OH superficiais, resultando em uma interação interfacial mais fraca entre a nióbia e a sílica e os átomos de Nb adquiriram mobilidade, resultando na formação de nióbia de baixa cristalinidade. Ensaio adicional, realizando o empilhamento de três camadas de Nb₂O₅ sobre essa sílica acarretou na formação da fase cristalina ortorrômbica desse óxido na temperatura de 1000 °C. Nesta temperatura de calcinação era esperado a formação da fase cristalina monoclinica, mais ordenada do que a fase ortorrômbica. Porém, essa diferença foi atribuída ao efeito de estabilização da primeira monocamada que está firmemente fixada na sílica sendo capaz de acomodar mais facilmente a fase menos ordenada (BURKE et al., 1988; KO; WEISSMAN, 1990). De acordo com Ko; Weissman, 1990 as fases cristalinas pseudo-hexagonal e ortorrômbica do óxido de nióbio possuem padrões de DRX semelhantes com apenas diferenças sutis, tornando as duas fases

praticamente indistinguíveis em situações não ideais. Além do mais, a estrutura cristalina obtida depende dos seguintes parâmetros: a) reagentes utilizados, b) método escolhido para a síntese e c) temperatura do tratamento térmico (BURKE; KO, 1991; KO; WEISSMAN, 1990; RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016).

A definição da fase cristalina como sendo pseudo-hexagonal observada nos difratogramas das amostras DS02NBs e DS04NBs foi derivada de quatro motivos: 1) a temperatura de calcinação em 550 °C é inferior a temperatura de 600 °C, a qual, Braga et al., 2005 e Raba; Bautista-Ruíz; Joya, 2016 identificaram a formação da fase ortorrômbica. Porém, LI et al., 2016 identificaram a formação da fase pseudo-hexagonal após calcinação a 600 °C, 2) a possível presença de íons Cl^{-1} , provenientes da decomposição do reagente dicloreto de nioboceno que podem estar atuando na estabilização da fase pseudo-hexagonal, 3) a concordância com os picos da ficha cristalográfica JCPDS-28-0317 e 4) a forte interação da monocamada com a zeólita que é capaz de acomodar fases cristalinas menos ordenadas, como é o caso da fase pseudo-hexagonal. Porém, salienta-se que a formação de outras fases cristalinas da nióbia não deve ser descartada apesar de não terem sido identificadas por DRX.

Comparando os difratogramas obtidos pelos grupos de amostras incorporadas com Zr com os dos grupos de amostras incorporadas com Nb percebe-se que a formação da fase cristalina da nióbia ocorreu em $\% \text{Nb}_{\text{Teo}}$ menores do $\% \text{Zr}_{\text{Teo}}$. Estes fatos indicam que o Zr obteve um grau de dispersão muito maior do que o Nb nas zeólitas H-ZSM-5 estudadas com a estratégia de incorporação empregada. Comparando os resultados obtidos pela incorporação de Nb com os resultados da literatura, sugere-se que a provável baixa dispersão possa estar relacionada com a reação no estado sólido, porém, não é possível afirmar pois não foi realizado outro tipo de abordagem para inserir Nb nas zeólitas DS02 e DS04.

5.3.2 Espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente

A análise do percentual mássico de Nb experimental ($\% \text{Nb}_{\text{Exp}}$) do grupo de amostras DS02NBs e DS04NBs obtido por ICP-OES é apresentado na Tabela 11.

De maneira geral, percebe-se que os $\% \text{Nb}_{\text{Exp}}$ estão próximos dos $\% \text{Nb}_{\text{Teo}}$ com exceção das amostras DS02NB2 e DS02NB15. No caso da amostra DS02NB2, confirmou-se o erro identificado nos resultados de DRX, que a amostra DS02NB8 foi sintetizada duas vezes e em uma delas foi dada a nomenclatura errada. No caso da amostra DS02NB15, foi identificado a maior diferença entre o $\% \text{Nb}_{\text{Teo}}$ e o $\% \text{Nb}_{\text{Exp}}$, indício da perda de Nb durante procedimento de

incorporação. A amostra com o %Nb_{Exp} máximo obteve a maior perda e a observação desse fato foi idêntico ao que ocorreu com os grupos de amostras incorporadas com Zr. Da mesma forma, após procedimento de incorporação foi percebido um sólido cristalino com coloração similar ao do nioboceno no fundo do reator de quartzo, porém, não foi possível coletar quantidade suficiente para realizar o DRX. Apesar disto, supõem-se que este sólido seja o próprio nioboceno, semelhantemente ao que foi identificado para as amostras incorporadas com Zr.

Tabela 11 – Percentual mássico experimental de Nb (m/m) nas amostras submetidas ao tratamento de incorporação pós-síntese.

Amostra	%Nb _{Exp} (%)	Amostra	%Nb _{Exp} (%)
DS02NB1	1,41	DS04NB1	1,45
DS02NB2	6,29	DS04NB2	2,10
DS02NB4	3,93	DS04NB4	3,61
DS02NB8	6,93		
DS02NB15	10,39		

Fonte: Acervo próprio

%Nb_{Exp} = percentual mássico experimental de Nb obtidos por ICP-OES.

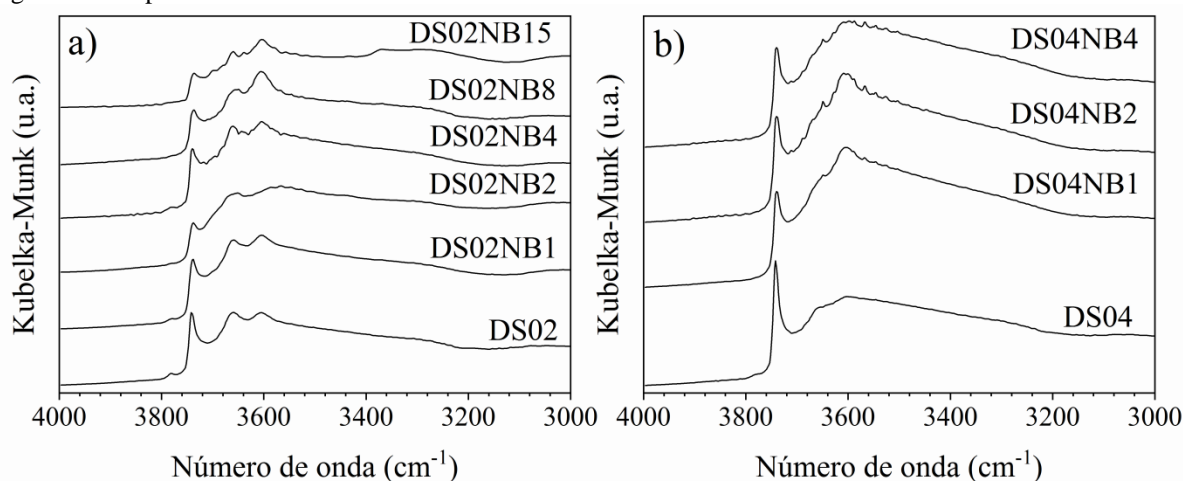
Os resultados obtidos reforçam a ideia de que as perdas obtidas tanto na síntese das amostras incorporadas com Zr quanto as com Nb estão relacionadas com a quantidade utilizada de reagente precursor e com o tipo de pré-tratamento, apesar de não terem sido obtidos grupos de amostras do tipo HZNBS. Apesar disto, supõem-se que esse grupo se comportaria da mesma forma do que as amostras HZZRs, indicando que a incorporação também depende de um pré-tratamento aplicado antes do procedimento de incorporação.

5.3.3 Espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

O monitoramento dos diferentes tipos de hidroxilas presentes nas amostras incorporadas com Nb foi realizado por DRIFTS na região entre 3000 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ e os resultados são apresentados na Figura 41. De maneira geral observa-se que os espectros do grupo de amostras DS02NBs e DS04NBs são idênticos aos espectros das amostras DS02 e DS04. Porém, foi observada a diminuição na intensidade da banda em 3740 cm⁻¹ indicando que o procedimento de incorporação de Nb resultou na diminuição da concentração de grupos

Si-OH. A diminuição da intensidade desta banda indica a formação de ligações do tipo Si-O-Nb (BARROS et al., 2008; BRAGA et al., 2005). Assim, fica inferido que parte dos átomos de Nb incorporados estão ocupando posições na estrutura cristalina da zeólita. Em relação as outras bandas nos espectros, não são observadas modificações consideráveis em suas intensidades, com exceção da banda em 3780 cm^{-1} . Esta banda praticamente desaparece dos espectros indicando que pode estar havendo uma interação entre os átomos de Nb incorporados e espécies de Al que se encontram parcialmente presentes na estrutura. Porém, esse fato não pode ser efetivamente comprovado.

Figura 41 – Espectros de infravermelho das amostras DS02NBs e DS04NBs.



Fonte: Acervo próprio

Vibrações de hidroxilas ligadas a átomos de Nb (Nb-OH) seriam observadas próximas de 3742 cm^{-1} e 3736 cm^{-1} e essas podem ser visualizadas no Anexo B5 (EL FERGANI et al., 2017; TIELENS; SHISHIDO; DZWIGAJ, 2010). Essas bandas não foram identificadas nos espectros dos grupos de amostras DS02NBs e DS04NBs e um possível motivo é devido a sua sobreposição pela banda em 3740 cm^{-1} ou, de fato, grupos Nb-OH não foram formados.

Em relação a discussão sobre a banda em 3780 cm^{-1} dos espectros de DRIFTS (Figura 24) dos grupos de amostras HZZRs, DS02ZRs e DS04ZRs, foi comentado que a presença de espécies Zr-OH no grupo de amostras HZZRs poderia ser confirmada pela existência desta banda. Porém, essa mesma afirmação não seria válida para o grupo de amostras DS02ZRs e DS04ZRs, pois esta banda já existia nos espectros das amostras DS02 e DS04. Nos DRIFTS das amostras incorporadas com Nb, a banda em 3780 cm^{-1} não foi observada em nenhuma amostra, e isto sugere que a banda em 3780 cm^{-1} observada nas

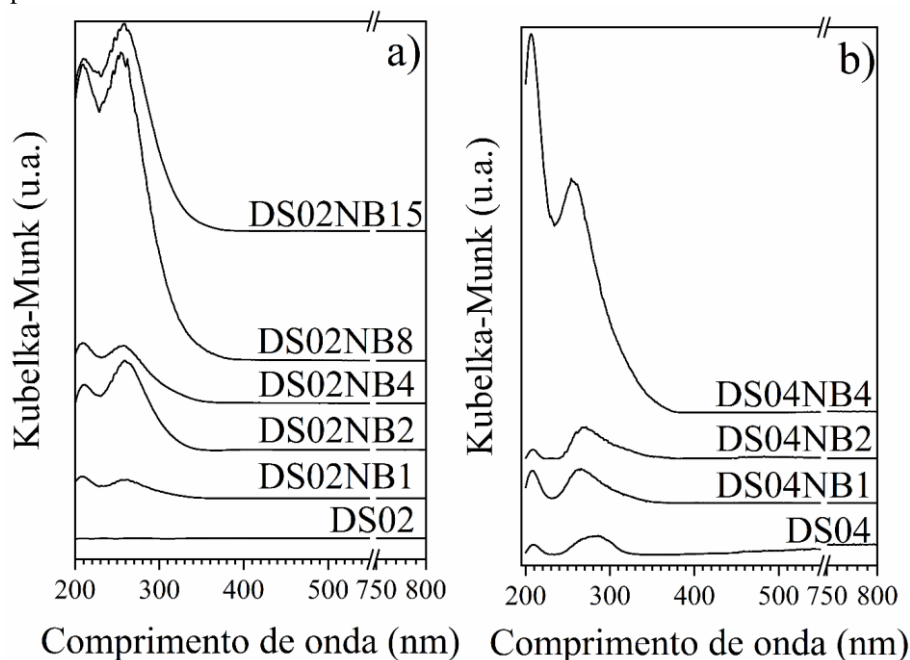
amostras dessilicalizadas e incorporadas com Zr pode ser devido a presença de espécies de Zr-OH. No entanto, é possível apenas sugerir sem confirmar esta afirmação.

Portanto, fica inferido que, apesar da formação de fases cristalinas do óxido de nióbio, conforme evidenciado nos difratogramas de DRX, uma parte dos átomos de Nb incorporados estão inseridos na estrutura da zeólita ZSM-5 através de ligações do tipo Si-O-Nb.

5.3.4 Espectroscopia por refletância difusa na região ultravioleta e visível

Na Figura 42 são apresentados os espectros de DRS-UV-Vis das amostras DS02NBs e DS04NBs, sendo possível observar duas bandas distintas, uma próxima de 208 nm e outra próxima de 260 nm.

Figura 42 – Espectros de DRS-UV-Vis das amostras DS02NBs e DS04NBs.



Fonte: Acervo próprio

Nióbio incorporado por metodologia pós síntese em uma zeólita beta, após desaluminização e reação no estado líquido, gerou duas bandas próximas 223 nm e 237 nm e estas foram identificadas como pertencentes a duas espécies diferentes de Nb mononuclear presente na estrutura dessa zeólita. Nessas espécies de nióbio ocorre a transferência de carga do O^{2-} ao Nb^{5+} coordenado tetraedricamente. Além do mais, a ausência de bandas entre 330 nm e 450 nm serve como indicio de que não ocorreu a formação de espécies polinucleares extrarrede

(DZWIGAJ et al., 2010; TIELENS; SHISHIDO; DZWIGAJ, 2010). Diferentes estudos sobre incorporação pós-síntese de Nb em sílicas mesoporosas resultaram no aparecimento de uma banda centralizada em 245 nm a qual foi atribuída a transferência de carga entre oxigênio e nióbio em posições isoladas de outros Nb. Além disso, foi identificado que essa banda apresentava alargamento em direções de comprimento de onda de menor energia e este fato foi atribuído a expansão da esfera de coordenação do Nb de tetraédrica para octaédrica devido a presença de moléculas de água. Adicionalmente, uma banda de pequena intensidade foi observada em 340 nm e esta indicava a presença de espécies nanométricas de Nb₂O₅ (DWORAKOWSKA et al., 2017; GALLO et al., 2013; TIOZZO et al., 2013a, 2013b, 2014). Por outro lado, Tiozzo et al., 2015 compararam a síntese direta e a incorporação pós-síntese de Nb em uma sílica mesoporosa e foram obtidos espectros de DRS-UV-Vis distintos entre as abordagens. A síntese direta resultou em uma única banda, larga, próxima de 210 nm a qual foi atribuída à presença de espécies de Nb coordenados tetraedricamente na estrutura. Devido a essa banda ser larga, os autores sugeriram a existência de uma banda em torno de 250 nm, e caso exista, pode indicar a presença de espécies de Nb octaédricos. Por outro lado, na abordagem pós-síntese, no espectro de DRS-UV-Vis foram observadas duas bandas, uma em 245 nm e outra em 340 nm as quais foram atribuídas como indícios da presença de espécies de Nb octaédricos e espécies nanométricas de Nb₂O₅.

Gomes; Cardoso, 2005 realizaram a síntese direta de sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 incorporadas com teores de Nb entre 1% e 6%. Os espectros obtidos pelos autores foram idênticos aos mostrados na Figura 42 e neles foram observadas bandas próximas de 211 e 260 nm. Os autores analisaram o óxido de nióbio e este material exibiu bandas em 216 nm e 280 nm e em relação as bandas observadas na amostra Nb-MCM-41 elas foram atribuídas à presença de espécies de Nb coordenado tetraedricamente, porém, sofrendo distorções provavelmente causadas pela presença de água e pequenos aglomerados de nióbia hidratada (GOMES; CARDOSO, 2005). As referências pesquisadas que discutem os espectros de DRS-UV-Vis de amostras incorporadas por Nb apresentam resultados bastante destoantes. Essa falta de concordância na interpretação de bandas de DRS-UV-Vis foi também observada por Gallo; Pastore; Schuchardt, 2006.

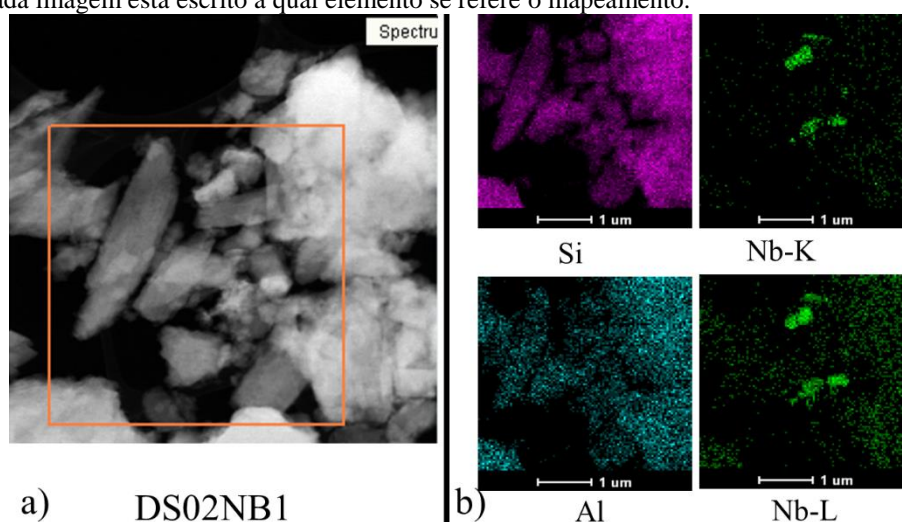
Assim, sugere-se que a banda em torno de 208 nm observada na Figura 42 seja o resultado da transferência de carga entre o O²⁻ e Nb⁵⁺ coordenado tetraedricamente, enquanto a banda em 260 nm seja referente a espécies com ligações Nb-O-Nb. Fases cristalinas de Nb₂O₅ foram identificadas em todos os difratogramas de DRX, porém, parte dos átomos de Nb estão incorporadas na estrutura das zeólitas dessilicalizadas, de maneira dispersa, tetraedricamente

coordenados a estrutura, além da provável existência de espécies nanométricas de óxido de nióbio.

5.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A investigação da dispersão dos átomos de Nb sobre a superfície das zeólitas incorporadas foi realizada por mapeamento químico por EDX. Na Figura 43 são apresentadas as imagens no modo HAADF – STEM e o mapeamento químico de Al (azul), Si (rosa) e Nb (verde) obtidos na análise da amostra DS02NB1.

Figura 43 – a) Imagens no modo HAADF – STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02NB1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



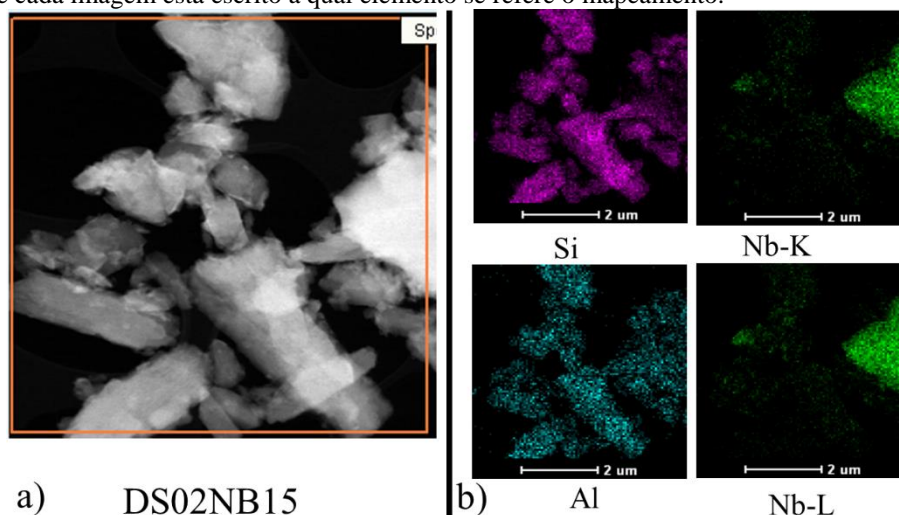
Fonte: Acervo próprio

As imagens mostram que os átomos de Si e Al estão homogeneamente distribuídos pela superfície da zeólita, enquanto que os de Nb, apesar de haver uma distribuição homogênea, é possível identificar regiões verdes intensas. Essas regiões indicam pontos de elevada concentração desse elemento na superfície do cristal da zeólita e este fato sugere a formação de partículas de Nb_2O_5 . No Apêndice F2a é apresentado a varredura de um segmento de reta de uma região da superfície de um cristal dessa amostra. Como resultado, conforme o feixe examina a transição entre o vácuo e a borda do cristal, ele identifica a presença de Si, porém não há um acúmulo de Al e nem de Nb nas bordas, coerente com o resultado obtido no mapeamento.

Na Figura 44 é apresentado o mapeamento químico da amostra DS02NB15 e, assim como na amostra DS02NB1, percebe-se regiões de elevada concentração Nb que sugerem

a formação de fases cristalinas de Nb_2O_5 . Porém, não foram percebidas regiões de elevada concentração nas bordas do cristal, assim como ocorreu com as amostras HZZR15 e DS02ZR15. Os mapeamentos químicos das amostras DS02NB1 e DS02NB15 sugerem que essas regiões de elevada concentração de Nb tenha ocorrido nas demais amostras e elas não são consequência do aumento no $\% \text{Nb}_{\text{Exp}}$. Esse fato era esperado de se visualizar no mapeamento, pois foram identificadas fases cristalinas de nióbia por DRX no grupo de amostras DS02NBs. Em relação à varredura do segmento de reta da amostra DS02NB15 exibido no Apêndice F2b percebe-se que conforme o feixe percorre o cristal em direção ao seu centro, são observados dois gradientes de Nb, indicando que este átomo pode estar aglomerado nas bordas ou em outras partes da superfície do cristal.

Figura 44 – a) Imagens no modo HAADF – STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS02NB15. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



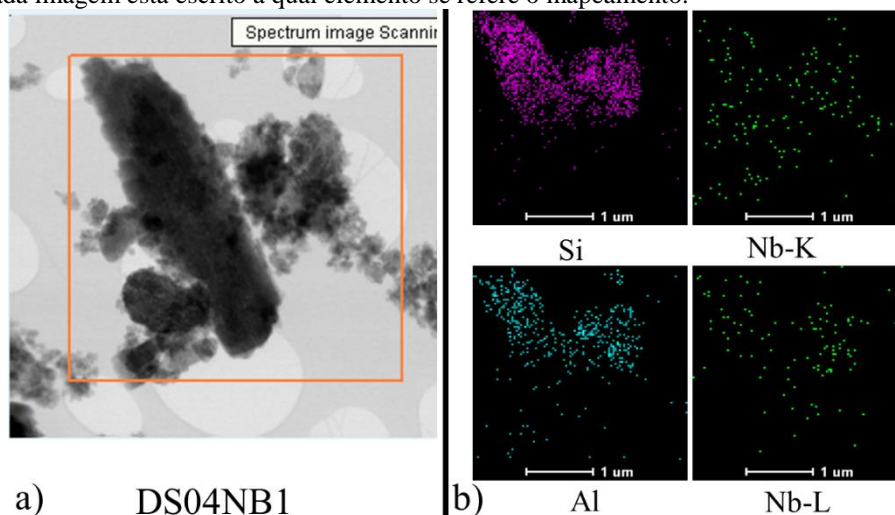
Fonte: Acervo próprio

Na Figura 45 é apresentado o mapeamento químico da amostra DS04NB1 e percebe-se que os átomos de Nb apresentam-se homogeneamente distribuídos. Porém, no decorrer da análise desta amostra, devido a incidência de irradiação do microscópio no ponto focado, ela se degradou e a imagem coletada não representa o cristal como um todo dificultando a discussão deste resultado. Entretanto, na imagem tirada no modo HAADF – STEM mostrado na Figura 45a, observam-se pontos escuros, que sugerem a presença de aglomerados de Nb e a formação de partículas. A diferença entre o peso molecular do Si e Al em relação aos átomos de Nb é capaz de gerar contrastes que podem ser percebidos nessas imagens.

Por meio da análise da varredura de um segmento de reta da amostra DS04NB1 exibido no Apêndice F2c, não são percebidas concentrações elevadas de Nb nas bordas do

crystal, conforme observado pelo mapeamento. Esse resultado pode indicar que a formação das partículas de nióbia tem a tendência de ocupar partes aleatórias do cristal.

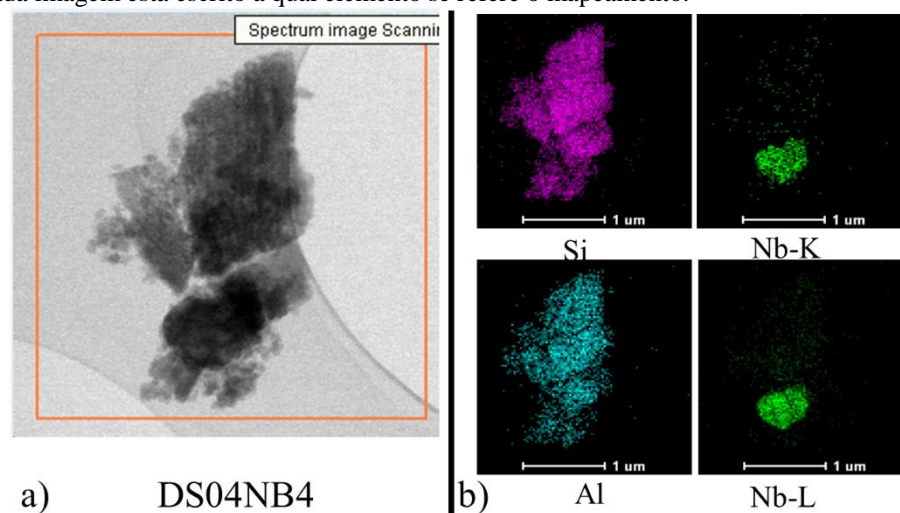
Figura 45 – a) Imagens no modo HAADF – STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04NB1. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



Fonte: Acervo próprio

No mapeamento da amostra DS04NB4 apresentado na Figura 46, é visualizado uma região de elevada concentração de átomos de Nb, indicando a má dispersão desse átomo pela superfície da zeólita DS04. Os difratogramas de DRX identificaram fases cristalinas de nióbia nesta amostra e é provável que estas fases sejam representadas por esses aglomerados. A linha de varredura de um segmento de reta, mostrado no Apêndice F2d mostra que não há aglomerados de Nb nas bordas dos cristais, coerente com os resultados obtidos no mapeamento.

Figura 46 – a) Imagens no modo HAADF – STEM e b) mapeamento químico por EDX da amostra DS04NB4. Na legenda de cada imagem está escrito a qual elemento se refere o mapeamento.



Fonte: Acervo próprio

Desta forma, a hipótese feita na discussão dos resultados de DRX de que o Zr apresentou melhor dispersão sobre a superfície das zeólitas do que o Nb foi confirmada. Ambos os átomos foram incorporados utilizando metodologias similares em zeólitas submetidas ao mesmo tipo de pré-tratamento. Enquanto o Zr se dispersa sobre toda a superfície e em $\%Zr_{Exp}$ elevados ele tende a se aglomerar na borda do cristal, o Nb, mesmo no $\%Nb_{Exp}$ mínimo, se dispersa menos e tende a formar aglomerados cristalinos em regiões aleatórias. De qualquer forma, os resultados obtidos por DRX, DRIFTS e DRS-UV-Vis estão coerentes com os resultados visualizados nas imagens de HAADF – STEM e mapeamento químico.

5.3.6 Investigação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier

No Apêndice D5 são apresentados os espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C dos grupos de amostras DS02NBs e DS04NBs. Todas as amostras apresentaram bandas bem definidas em torno de 1450 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} e duas bandas sobrepostas por volta de 1616 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} . Estes resultados indicam que, independente do teor de Nb incorporado, as amostras possuem tanto BAS quanto LAS. Na Tabela 12 são apresentados os resultados calculados da razão LAS/BAS das amostras DS02NBs e DS04NBs.

Tabela 12 – Propriedades ácidas das amostras DS02NBs e DS04NBs.

Amostra	A_L	A_B	LAS/BAS
DS02NB1	30,66	118	0,26
DS02NB4	16,50	72	0,23
DS02NB15	11,95	46,3	0,26
DS04NB4	14,59	56	0,26

Fonte: Acervo próprio

A_L = Área integrada do espectro de IF na região em torno de 1450 cm^{-1} referente à interação da molécula de piridina adsorvida em LAS.

A_B = Área integrada do espectro de IF na região em torno de 1545 cm^{-1} referente à interação da molécula de piridina adsorvida em BAS.

A deconvolução das áreas de cada banda do espectro de IF é apresentada no Apêndice D.

LAS/BAS = Razão entre as áreas integradas dos espectros de IF na região em torno de 1450 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} .

De acordo com os valores de LAS/BAS obtidos percebe-se que após a inserção do Nb na amostra DS02 o valor desta propriedade diminui de 1,43 para 0,26. Resultados

similares foram observados para as amostras incorporadas com Zr. Porém, observa-se que aumentos no %Nb_{Exp} não resulta no aumento ou decréscimo no valor da LAS/BAS, mantendo-se próximo de 0,26.

Esses resultados sugerem que o Nb incorporado pode estar interagindo com as espécies de Al parcialmente inseridas na estrutura ou de Al_{ef} resultando na diminuição dos LAS. Nos espectros de DRIFTS foi observada a redução ou eliminação da banda em 3780 cm⁻¹ sugerindo a remoção de hidroxilas de espécies Al-OH, entretanto o caráter LAS seria originado pelo átomo de Al pois este fica coordenativamente insaturado podendo receber um par eletrônico e não da hidroxila. Porém, salienta-se que é difícil separar cada um dos efeitos proporcionado pelas modificações propostas nas características ácidas dos catalisadores. Como foi visto, além da presença de espécies de Nb incorporadas a estrutura da zeólita, podem existir espécies formando estruturas cristalinas de nióbia e também uma monocamada não cristalina. Assim, é sensato inferir que as espécies de Nb inseridas podem estar impedindo o acesso da piridina aos LAS formados pela dessilicalização seja por barreira física ou pela sua interação direta com essas espécies de Al. Voltando ao que foi discutido nos resultados sobre a inserção de Zr, foi dito que espécies de Zr poderiam estar distorcendo os grupos OH de espécies Si-OH estruturais. Da mesma forma, essa hipótese pode ser válida para o grupo de amostras DS02NBs e DS04NBs, pois foram percebidas espécies de Nb dispersas pela estrutura, além de regiões de elevada aglomeração. Esse grau de aglomeração dos átomos de Nb conforme aumenta o %Nb_{Exp} pode estar contribuindo negativamente para a relação LAS/BAS, uma vez que impede a dispersão desses átomos e possível distorção de grupos OH em regiões mais dispersas da zeólita. De qualquer forma, a incorporação de Nb por meio de metodologia pós-síntese foi capaz de alterar as propriedades ácidas avaliadas pela adsorção e dessorção de piridina a 200 °C.

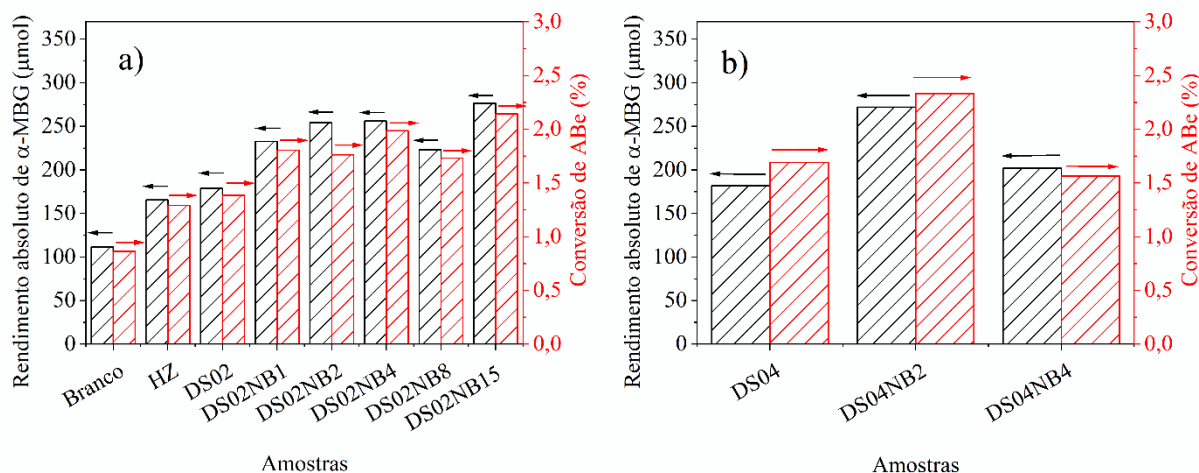
O óxido de nióbio é um sólido hidratado e amorfo e possui tanto acidez de Lewis quanto de Brønsted e sua calcinação resulta em sua desidratação e formação de estruturas cristalinas. Foi observado por Foo et al., 2014 que a calcinação desse óxido na temperatura de 500 °C reduz a concentração de seus LAS em 43% e de seus BAS em 80% enquanto que a 600 °C essa redução é em torno de 81% dos seus LAS e 97% de seus BAS. Por outro lado, Tanabe, 1987 observou a perda total de acidez deste óxido aplicando um tratamento térmico de 500 °C e 600 °C. Desta maneira, sugere-se que a fase cristalina do óxido formado nos grupos de amostras DS02NBs e DS04NBs possam não estar interagindo com a molécula de piridina e somente as espécies dispersas devem estar distorcendo os grupos Si-OH e gerando os BAS. Infelizmente, um dos objetivos desta tese era a obtenção de espécies de Nb dispersas pela superfície das zeólitas e não a obtenção de fases cristalinas de nióbia.

No Anexo B1 é exibido o mecanismo de incorporação de Nb em uma sílica mesoporosa proposto por Tiozzo et al., 2013a. Os autores basearam este mecanismo de incorporação de Nb na estrutura das sílicas no trabalho de Maschmeyer et al., 1995, no qual incorporaram Ti em uma sílica mesoporosa utilizando dicloreto de titanoceno como precursor de Ti. Da mesma forma que o mecanismo proposto na Figura 37, supõem-se que o mecanismo apresentado no Anexo B1 seja válido para demonstrar a incorporação de Nb nas zeólitas H-ZSM-5 desta tese.

5.3.7 Atividade catalítica das amostras DS02NBs e DS04NBs

A atividade catalítica do grupo de amostras DS02NBs e DS04NBs é apresentada na Figura 47 na qual são apresentados os valores de $Mol_{\alpha\text{-MBG}}$ e conversão de ABe conforme aumenta o $\%Nb_{Exp}$. Da mesma forma que os resultados obtidos pelas amostras HZ, DS02, DS04 e grupos de amostras HZZRs, DS02ZRs e DS04ZRs não foram percebidas formações de outros produtos nos cromatogramas (não apresentados), indicando que a reação é 100% seletiva ao éster $\alpha\text{-MBG}$ nas condições utilizadas nesta tese.

Figura 47 – Rendimento absoluto de $\alpha\text{-MBG}$ e conversão de ABe sobre as zeólitas a) DS02NBs e b) DS04NBs. Condições da reação: temperatura de 95 °C, 5 h, razão molar Gli:ABe = 4:1 e 0,079 mg de catalisador. O branco foi obtido nas mesmas condições reacionais do que as zeólitas.



Fonte: Acervo próprio

De forma geral, percebe-se que as amostras com Nb apresentaram atividade superior em relação as precursoras DS02 e DS04 e este ganho pode ser explicado pela eliminação de grupos silanóis devido a geração de ligações Si-O-Nb. Essa diminuição da população de hidroxilas de grupos silanóis foi identificado por DRIFTS e esse fato pode estar

contribuindo pela adsorção preferencial de ABe ao invés do glicerol. Esta afirmação é feita, pois com uma população maior de grupos OH, supõem-se que a zeólita apresente uma maior tendência a realizar interações com o glicerol ao invés do ABe. Ao passo que, a presença de Nb ocupando os grupos OH resulte em modificações superficiais, e essas estruturas formadas atuem por realizar a protonação do ABe, seja cedendo um próton ou seja compartilhando um par eletrônico, e assim é esperado uma maior atividade catalítica das zeólitas incorporadas. Porém, nenhuma amostra teve uma atividade discrepante entre elas, o que pode ser explicado pela pouca variação na razão LAS/BAS devido a formação de aglomerados de Nb que provavelmente não possuem atividade catalítica. Este fato pode explicar as diferenças encontradas nas atividades entre as amostras incorporadas com Zr e as incorporadas com Nb.

Entretanto, da mesma forma do que para as amostras HZ, DS02, DS04 e grupos de amostras HZZRs, DS02ZRs e DS04ZRs as amostras incorporadas com Nb apresentaram valores de conversão de ABe e $Mol_{\alpha-MBG}$ abaixo dos valores esperados no equilíbrio de 0,014 mol para o R_{Teo}^{Eq} e 66% para conversão. Desta forma, apesar do ganho obtido pelas amostras incorporadas com Nb em relação as amostras DS02 e DS04, ainda seriam necessários longos tempos de reação para que fossem atingidas as concentrações de reagentes e produtos no estado de equilíbrio, nas condições de reação empregadas nesta tese.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizada a dessilicalização de uma zeólita H-ZSM-5 com posterior, de forma inédita, incorporação átomos de Zr ou Nb por reação no estado sólido utilizando zirconoceno e nioboceno como fontes de Zr e Nb, respectivamente. Assim, dentro do escopo dos parâmetros utilizados para a realização dos objetivos propostos, é possível concluir que:

Foi possível realizar a incorporação dos átomos de Zr ou Nb à zeólita H-ZSM-5 dessilicalizada e que a incorporação foi intensificada pelo tratamento de dessilicalização. O tratamento de dessilicalização, além de gerar mesoporos, garantiu que um maior número de espécies de Zr ou Nb fossem incorporadas a estrutura dessas zeólitas. Além disso, quanto maior a intensidade da dessilicalização maior foi a dispersão de átomos de Zr percebida. Porém, o Nb não apresentou a mesma dispersão que o Zr, obtendo regiões de elevada concentração deste átomo. Assim, a incorporação desses átomos se mostrou ser dependente da quantidade inicial de precursor de Zr e Nb e da intensidade do pré-tratamento realizado na zeólita.

A incorporação desses átomos nas zeólitas foi responsável pela modificação de suas características ácidas observadas pela modificação da relação LAS/BAS. O aumento nessa relação foi acompanhado pelo aumento no teor de Zr nas amostras dessilicalizadas, principalmente na amostra DS02. Apesar da presença de Nb modificar a relação LAS/BAS das zeólitas dessilicalizadas, o aumento de seu teor não provocou alteração do valor da relação LAS/BAS. Esse fato foi atribuído à formação de regiões com aglomerados de Nb, provavelmente sem propriedades ácidas.

Independentemente do átomo incorporado, as zeólitas dessilicalizadas apresentaram atividade superior ou idêntica às suas análogas na reação de esterificação de glicerol e ABe, com exceção das amostras HZZRs. Este resultado é especial pois demonstra o potencial do ajuste das propriedades texturais e ácidas das zeólitas para serem utilizadas em reações de esterificação. Além do mais, amostras com Zr apresentaram atividade superior em relação às amostras com Nb, que pode ser explicado pela pobre dispersão deste último, resultando em prováveis aglomerados sem atividade catalítica.

Portanto, este estudo demonstra que ainda existe a necessidade de investigar a influência das condições de dessilicalização e posterior incorporação por reação no estado sólido para ajustar a acessibilidade e as propriedades ácidas de zeólitas. Comparando-se com as incorporações por reação em fase líquida e pelas metodologias em duas etapas realizando inicialmente a desaluminização por soluções ácidas altamente concentradas seguida da

incorporação no estado sólido, a estratégia empregada nesta tese se mostra menos complicada e com menor geração de resíduos. Além disso, através da dessilicalização, há o adicional do desenvolvimento da mesoporosidade intracristalina em maior extensão quando comparado com a desaluminização.

REFERÊNCIAS

- ALBINI, A.; PROTTI, S. **Paradigms in Green Chemistry and Technology**. 1. ed. Cham: Springer International Publishing, 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-25895-9>>
- ALMAS, Q.; SIEVERS, C.; JONES, C. W. Role of the mesopore generation method in structure, activity and stability of MFI catalysts in glycerol acetylation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 571, n. September 2018, p. 107–117, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.015>>
- ANDERSON, J.; FERGUSSON, C.; RODRIGUEZRAMOS, I.; GUERRERORUIZ, A. Influence of Si/Zr ratio on the formation of surface acidity in silica-zirconia aerogels. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 192, n. 2, p. 344–354, 2000. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951700928501>>
- ARGAUER, R. J.; LANDOLT, A. **Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of preparing the Same**, US3702886, 1972.
- ARTAMONOV, A. F.; NIGMATULLINA, F. S.; ALDABERGENOVA, M. T.; DZHIEMBAEV, B. Z. Synthesis of α -monoglycerides of aromatic acids. **Chemistry of Natural Compounds**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 404–408, 1999. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02282504>>
- BARAKOV, R.; SHCHERBAN, N.; YAREMOV, P.; SOLOMAKHA, V.; VYSHNEVSKYY, A.; ILYIN, V. Low-temperature synthesis, structure, sorption properties and acidity of zeolite ZSM-5. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 517–528, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10934-015-0105-8>>
- BARBOSA, S. L.; DABDOUB, M. J.; HURTADO, G. R.; KLEIN, S. I.; BARONI, A. C. M.; CUNHA, C. Solvent free esterification reactions using Lewis acids in solid phase catalysis. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 313, n. 2, p. 146–150, 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X06005564>>
- BARROS, I. C. L.; BRAGA, V. S.; PINTO, D. S.; DE MACEDO, J. L.; FILHO, G. N. R.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 109, n. 1–3, p. 485–493, 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181107003435>>
- BASAHHEL, S. N.; ALI, T. T.; MOKHTAR, M.; NARASIMHARAO, K. Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 73, 2015. Disponível em: <<http://www.nanoscalereslett.com/content/10/1/73>>
- BENSITEL, M.; MORAVER, V.; LAMOTTE, J.; SAUR, O.; LAVALLEY, J.-C. Infrared study of alcohols adsorption on zirconium oxide: reactivity of alkoxy species towards CO₂. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 43, n. 12, p. 1487–1491, 1987. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584853987800351>>
- BEPHARM. **Detail Product 2,3-Dihydroxypropyl benzoate**. 2018. Disponível em: <http://www.bepharm.com/web/en/product/pro_item.aspx?id=B294675>. Acesso em: 18 mar. 2018.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Viscosity and the Mechanisms of Momentum Transport. In: **Transport Phenomena**. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley and Sons, Inc., 2002. p. 11–39.
- BLASCO, T.; CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; ESTEVE, P.; GUIL, J. M.;

MARTÍNEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; VALENCIA, S. Direct Synthesis and Characterization of Hydrophobic Aluminum-Free Ti-Beta Zeolite. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 75–88, 1998. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp973288w>>

BORTNOVSKY, O. Structure of Al-Lewis Site in Beta Zeolite Active in the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Ketone to Alcohol. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 210, n. 1, p. 171–182, 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951702936614>>

BOURGEAT-LAMI, E.; MASSIANI, P.; DI RENZO, F.; ESPIAU, P.; FAJULA, F.; DES COURIÈRES, T. Study of the state of aluminium in zeolite- β . **Applied Catalysis**, [s. l.], v. 72, n. 1, p. 139–152, 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016698349185034S>>

BRADLEY, S. A.; BROACH, R. W.; MEZZA, T. M.; PRABHAKAR, S.; SINKLER, W. Zeolite Characterization. In: KULPRATHIPANJA, S. (Ed.). **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. 1. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 85–171.

BRAGA, V. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; DE MACEDO, J. L. Catalyst Materials Based on Nb₂O₅ Supported on SiO₂-Al₂O₃: Preparation and Structural Characterization. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 690–695, 2005. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm048673u>>

BRÄUER, P.; SITUMORANG, O.; NG, P. L.; D'AGOSTINO, C. Effect of Al content on the strength of terminal silanol species in ZSM-5 zeolite catalysts: a quantitative DRIFTS study without the use of molar extinction coefficients. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 4250–4262, 2018. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CP07826A>>

BRODU, N.; MANERO, M.-H.; ANDRIANTSIFERANA, C.; PIC, J.-S.; VALDÉS, H. Role of Lewis acid sites of ZSM-5 zeolite on gaseous ozone abatement. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 231, p. 281–286, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.002>>

BURKE, P. A.; WEISSMAN, J. G.; KO, E. I.; WYNBLATT, P. Effects of Interfacial Interactions on the Sintering and Reduction of Niobia Supported on Silica. In: WARD, ..J.W. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. Amsterdam: Elsevier Science, 1988. p. 457–467.

BURKE, P.; KO, E. I. Acidic properties of oxides containing niobia on silica and niobia in silica. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 129, n. 1, p. 38–46, 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002195179190007Q>>

BURTON, A. W. Powder Diffraction in Zeolite Science. In: CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. (Eds.). **Zeolite Chemistry and Catalysis**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. p. 1–64.

BUSCA, G. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 254, n. June 2016, p. 3–16, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.007>>

CABANILLAS, M.; FRANCO, A.; LÁZARO, N.; BALU, A. M.; LUQUE, R.; PINEDA, A. Continuous flow transfer hydrogenation of biomass derived methyl levulinate over Zr containing zeolites: Insights into the role of the catalyst acidity. **Molecular Catalysis**, [s. l.], v. 477, n. July, p. 110522, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110522>>

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; MARZO, M. Dispersed NbO_x Catalytic Phases in Silica Matrixes: Influence of Niobium Concentration and Preparative Route. **The Journal of**

Physical Chemistry C, [s. l.], v. 112, n. 36, p. 14064–14074, 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp803140x>>

CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Microporous–mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 243, n. C, p. 92–102, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.025>>

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUEZ, J. F.; PÉREZ, Á. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 106, p. 321–325, 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382012003086>>

CENI, G.; DA SILVA, P. C.; LERIN, L.; CHARIN, R. M.; OLIVEIRA, J. V.; TONIAZZO, G.; TREICHEL, H.; OESTREICHER, E. G.; DE OLIVEIRA, D. Enzyme-catalyzed production of 1-glyceryl benzoate in compressed n-butane. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 513–519, 2010. a. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141022910000190>>

CENI, G.; LERIN, L. A.; DE CONTO, J. F.; BRANCHER, C. V.; DA SILVA, P. C.; TONIAZZO, G.; TREICHEL, H.; DE OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; OESTREICHER, E. G.; ANTUNES, O. A. C. Optimization of 1-glyceryl benzoate production by enzymatic transesterification in organic solvents. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 107–112, 2010. b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141022909002130>>

CENI, G.; SILVA, P. C. Da; LERIN, L.; OLIVEIRA, J. V.; TONIAZZO, G.; TREICHEL, H.; OESTREICHER, E. G.; DE OLIVEIRA, D. Ultrasound-assisted enzymatic transesterification of methyl benzoate and glycerol to 1-glyceryl benzoate in organic solvent. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 169–174, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2010.10.004>>

CHENG, J. C.; DEGNAN, T. F.; BECK, J. S.; HUANG, Y. Y.; KALYANARAMAN, M.; KOWALSKI, J. A.; LOEHR, C. A.; MAZZONE, D. N. A Comparison of zeolites MCM-22, Beta, and USY for liquid phase alkylation of benzene with ethylene. In: **Science and technology in catalysis 1998**. [s.l.: s.n.]. v. 121p. 53–60.

CORMA, A.; FORNES, V.; PERGHER, S. B.; MAESEN, T. L. M.; BUGLASS, J. G. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **Nature**, [s. l.], v. 396, n. 6709, p. 353–356, 1998. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/24592>>

CORMA, A.; GARCIA, H.; IBORRA, S.; PRIMO, J. Modified faujasite zeolites as catalysts in organic reactions: Esterification of carboxylic acids in the presence of HY zeolites. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 120, n. 1, p. 78–87, 1989. a. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951789902522>>

CORMA, A.; JOSÉCLIMENT, M.; GARCÍA, H.; PRIMO, J. Design of synthetic zeolites as catalysts in organic reactions: Acylation of Anisole by Acyl Chlorides or Carboxylic Acids Over Acid Zeolites. **Applied Catalysis**, [s. l.], v. 49, n. 1, p. 109–123, 1989. b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016698340081427X>>

CORMA, A.; LLABRÉS I XAMENA, F. X.; PRESTIPINO, C.; RENZ, M.; VALENCIA, S. Water Resistant, Catalytically Active Nb and Ta Isolated Lewis Acid Sites, Homogeneously Distributed by Direct Synthesis in a Beta Zeolite. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 113, n. 26, p. 11306–11315, 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp902375n>>

CORMA, A.; NEMETH, L. T.; RENZ, M.; VALENCIA, S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations. **Nature**, [s. l.], v. 412, n. 6845, p. 423–425, 2001. Disponível em:

<<http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/35086546>>

CRONSTEDT, A. F. Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites. **kungliga Vetenskapsakademiens Handlingar**, [s. l.], v. 17, p. 120–123, 1756.

CSICSEY, S. M. Shape-selective catalysis in zeolites. **Zeolites**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 202–213, 1984. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0144244984900241>>

DANG, Z.; ANDERSON, B. G.; AMENOMIYA, Y.; MORROW, B. A. Silica-Supported Zirconia. 1. Characterization by Infrared Spectroscopy, Temperature-Programmed Desorption, and X-ray Diffraction. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 99, n. 39, p. 14437–14443, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100039a036>>

DAPSENS, P. Y.; MONDELLI, C.; JAGIELSKI, J.; HAUERT, R.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Hierarchical Sn-MFI zeolites prepared by facile top-down methods for sugar isomerisation. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 4, n. 8, p. 2302, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c4cy00172a>>

DAPSENS, P. Y.; MONDELLI, C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 44, n. 20, p. 7025–7043, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CS00028A>>

DATKA, J. Infrared spectroscopic studies of acid properties of NaHZSM-5 zeolites. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 43–51, 1986. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ba-1971-0101.ch029>>

DEL MONTE, F.; LARSEN, W.; MACKENZIE, J. D. Chemical Interactions Promoting the ZrO₂ Tetragonal Stabilization in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 83, n. 6, p. 1506–1512, 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01418.x>>

DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 148, n. 1, p. 88–100, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.012>>

DIJKMANS, J.; GABRIËLS, D.; DUSSELIER, M.; DE CLIPPEL, F.; VANELDEREN, P.; HOUTHOOFD, K.; MALFLIET, A.; PONTIKES, Y.; SELS, B. F. Productive sugar isomerization with highly active Sn in dealuminated β zeolites. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 10, p. 2777, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3gc41239c>>

DONGARE, M. K.; SINGH, P.; MOGHE, P. P.; RATNASAMY, P. Synthesis, characterization and catalytic properties of [Zr]-ZSM-5. **Zeolites**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 690–693, 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144244905801733>>

DUAN, Z.; LI, G.; ZHOU, L.; GUI, H.; TAN, W.; JEGATHEESAN, V.; LI, S.; WANG, H.; YANG, M. Preparation of zeolite-based zirconium functional materials (Ze-Zr) with the aid of response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 112, p. 353–361, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.007>>

DUCHET, J. C.; TILLIETTE, M. J.; CORNET, D. Preparation and stabilization of high specific area zirconia carriers. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 507–520, 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0920586191800369>>

DWORAKOWSKA, S.; TIOZZO, C.; NIEMCZYK-WRZESZCZ, M.; MICHORCZYK, P.; RAVASIO, N.; PSARO, R.; BOGDAŁ, D.; GUIDOTTI, M. Mesoporous molecular sieves containing niobium(V) as catalysts for the epoxidation of fatty acid methyl esters and rapeseed oil. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 166, p. 901–909, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617318097>>

DZWIGAJ, S.; MILLOT, Y.; MÉTHIVIER, C.; CHE, M. Incorporation of Nb(V) into BEA zeolite investigated by XRD, NMR, IR, DR UV-vis, and XPS. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 130, n. 1–3, p. 162–166, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.10.027>>

EL FERGANI, M.; CANDU, N.; COMAN, S.; PARVULESCU, V. Nb-Based Zeolites: Efficient bi-Functional Catalysts for the One-Pot Synthesis of Succinic Acid from Glucose. **Molecules**, [s. l.], v. 22, n. 12, p. 2218, 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1420-3049/22/12/2218>>

EL HASKOURI, J.; CABRERA, S.; GUILLEM, C.; LATORRE, J.; BELTRÁN, A.; BELTRÁN, D.; MARCOS, M. D.; AMORÓS, P. Atrane Precursors in the One-Pot Surfactant-Assisted Synthesis of High Zirconium Content Porous Silicas. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 14, n. 12, p. 5015–5022, 2002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm020131u>>

EMDADI, L.; WU, Y.; ZHU, G.; CHANG, C.-C.; FAN, W.; PHAM, T.; LOBO, R. F.; LIU, D. Dual Template Synthesis of Meso- and Microporous MFI Zeolite Nanosheet Assemblies with Tailored Activity in Catalytic Reactions. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 1345–1355, 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm401119d>>

EMEIS, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 141, n. 2, p. 347–354, 1993. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951783711450>>

ENAYATI, M.; GONG, Y.; ABBASPOURRAD, A. Synthesis of lactose lauryl ester in organic solvents using aluminosilicate zeolite as a catalyst. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 279, n. December 2018, p. 401–407, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.027>>

FERNANDEZ, S.; OSTRAT, M. L.; LAWRENCE, J. A.; ZHANG, K. Tailoring the hierarchical architecture of beta zeolites using base leaching and pore-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 263, n. December 2017, p. 201–209, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.023>>

FERREIRA, P.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 91, n. 1–2, p. 416–422, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337309002458>>

FLANIGEN, E. M. Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. In: BEKKUM, H. Van; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. (Eds.). **Studies in Surface Science and Catalysis 137**. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 11–35.

FOO, G. S.; WEI, D.; SHOLL, D. S.; SIEVERS, C. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 4, n. 9, p. 3180–3192, 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs5006376>>

FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. G.; TATCHELL, A. R. Esters. In: **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**. 5. ed. London: Longman Scientific & Technical, 1989. p. 695–696.

GALLO, A.; TIOZZO, C.; PSARO, R.; CARNIATO, F.; GUIDOTTI, M. Niobium metallocenes deposited onto mesoporous silica via dry impregnation as catalysts for selective epoxidation of alkenes. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 298, p. 77–83, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.11.015>>

GALLO, J.; PASTORE, H.; SCHUCHARDT, U. Silylation of [Nb]-MCM-41 as an efficient tool to improve epoxidation activity and selectivity. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 243, n. 1, p. 57–63, 2006. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951706002454>>

GARCÍA-SANCHO, C.; MORENO-TOST, R.; MÉRIDA-ROBLES, J.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Zirconium doped mesoporous silica catalysts for dehydration of glycerol to high added-value products. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 433–434, p. 179–187, 2012. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X12002827>>

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel? **Nature**, [s. l.], v. 258, n. 5537, p. 703–704, 1975. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/258703a0>>

GOMES, E. L.; CARDOSO, D. Synthesis of niobium molecular sieves with a new Nb source and catalytic oxidation of cyclohexene. In: JARONIEC, M.; SAYARI, A. (Eds.). **Studies in Surface Science and Catalysis 156**. Amsterdam: Elsevier B.V., 2005. p. 163–170.

GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 133–135, n. 1–4, p. 673–677, 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107008310>>

GONZALEZ-ARELLANO, C.; DE, S.; LUQUE, R. Selective glycerol transformations to high value-added products catalysed by aluminosilicate-supported iron oxide nanoparticles. **Catal. Sci. Technol.**, [s. l.], v. 4, n. 12, p. 4242–4249, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CY00714J>>

GROEN, J. .; PEFFER, L. A. .; MOULIJN, J. .; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 241, n. 1–3, p. 53–58, 2004. a. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775704002067>>

GROEN, J. C. **Mesoporous Zeolites Obtained by Desilication**. 2007. Delft University of Technology, [s. l.], 2007.

GROEN, J. C.; HAMMINGA, G. M.; MOULIJN, J. a; PÉREZ-RAMÍREZ, J. In situ monitoring of desilication of MFI-type zeolites in alkaline medium. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 9, n. 34, p. 4822, 2007. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b705418a>>

GROEN, J. C.; JANSEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 108, n. 35, p. 13062–13065, 2004. b. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp047194f>>

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. a.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **J. Mater. Chem.**, [s. l.], v. 16, n. 22, p. 2121–2131, 2006. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b517510k>>

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 153–161, 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181105003768>>

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 46, n. 12, p. 4193–4201, 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie061146v>>

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 11, n. 17, p. 4983–4994, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/chem.200500045>>

GROEN, J.; PEFFER, L. A. A.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. On the

introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 69, n. 1–2, p. 29–34, 2004. c. Disponible em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181104000216>>

GUAJARDO, N.; BERNAL, C.; WILSON, L.; CABRERA, Z. Selectivity of R- α -monobenzoate glycerol synthesis catalyzed by *Candida antarctica* lipase B immobilized on heterofunctional supports. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 50, n. 11, p. 1870–1877, 2015. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2015.06.025>>

GUAJARDO, N.; DOMÍNGUEZ DE MARÍA, P.; AHUMADA, K.; SCHREBLER, R. A.; RAMÍREZ-TAGLE, R.; CRESPO, F. A.; CARLESI, C. Water as Cosolvent: Nonviscous Deep Eutectic Solvents for Efficient Lipase-Catalyzed Esterifications. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 1393–1396, 2017. Disponible em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201601575>>

GUAN, F.-F.; MA, T.-T.; YUAN, X.; ZENG, H.-Y.; WU, J. Sn-Modified NaY Zeolite Catalysts Prepared by Post-Synthesis Methods for Baeyer–Villiger Oxidation. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 148, n. 1, p. 443–453, 2018. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-017-2224-0>>

GUERRERO-PEREZ, M.; ROSAS, J.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Recent Inventions in Glycerol Transformations and Processing. **Recent Patents on Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 11–21, 2009. Disponible em: <<http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&issn=2211-3347&volume=2&issue=1&spage=11>>

HARA, M.; NAKAJIMA, K.; KAMATA, K. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. **Science and Technology of Advanced Materials**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 034903, 2015. Disponible em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/16/3/034903>>

HATTORI, H.; ONO, Y. **Solid Acid Catalysis**. 1. ed. Boca Raton: Jenny Stanford Publishing, 2015. Disponible em: <<https://www.crcpress.com/Solid-Acid-Catalysis-From-Fundamentals-to-Applications/Hattori-Ono/p/book/9789814463287>>

HENDERSON, R. K.; HILL, A. P.; REDMAN, A. M.; SNEDDON, H. F. Development of GSK's acid and base selection guides. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 945–949, 2015. Disponible em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4GC01481B>>

HENSEN, E. J. ; ZHU, Q.; VAN SANTEN, R. . Extraframework Fe-Al-O species occluded in MFI zeolite as the active species in the oxidation of benzene to phenol with nitrous oxide. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 220, n. 2, p. 260–264, 2003. Disponible em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951703003579>>

HERNANDO, H.; HERNÁNDEZ-GIMÉNEZ, A. M.; OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; BRUIJNINCX, P. C. A.; HOUBEN, K.; BALDUS, M.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; FERMOSO, J.; ČEJKA, J.; WECKHUYSSEN, B. M.; SERRANO, D. P. Engineering the acidity and accessibility of the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 15, p. 3499–3511, 2018. Disponible em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8GC01722K>>

HEYKANTS, E.; VERRELST, W. H.; PARTON, R. F.; JACOBS, P. A. Shape-selective zeolite catalysed synthesis of monoglycerides by Esterification of fatty acids with glycerol. In: CHON, H.; IHM, S.-K.; UH, Y. S. (Eds.). **Progress in Zeolite and Microporous Materials, Pts a-C**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier Science B.V., 1997. v. 105p. 1277–1284.

HOANG, T. Q.; ZHU, X.; DANUTHAI, T.; LOBBAN, L. L.; RESASCO, D. E.; MALLINSON, R. G. Conversion of Glycerol to Alkyl-aromatics over Zeolites. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 24, n. 7, p. 3804–3809, 2010. Disponible em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef100160y>>

HOEFNAGEL, A. J.; VAN BEKKUM, H. Direct fries reaction of resorcinol with

benzoic acids catalyzed by zeolite H-beta. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 97, n. 2, p. 87–102, 1993. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0926860X93800763>>

HOFF, T. C.; THILAKARATNE, R.; GARDNER, D. W.; BROWN, R. C.; TESSONNIER, J.-P. Thermal Stability of Aluminum-Rich ZSM-5 Zeolites and Consequences on Aromatization Reactions. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 36, p. 20103–20113, 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6b04671>>

HOU, X.; QI, Y.; QIAO, X.; WANG, G.; QIN, Z.; WANG, J. Lewis acid-catalyzed transesterification and esterification of high free fatty acid oil in subcritical methanol. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 311–313, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11814-007-5052-x>>

HOU, X.; QIU, Y.; TIAN, Y.; DIAO, Z.; ZHANG, X.; LIU, G. Reaction pathways of n-pentane cracking on the fresh and regenerated Sr, Zr and La-loaded ZSM-5 zeolites. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 349, n. 1 October 2018, p. 297–308, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.026>>

HOU, X.; ZHU, W.; TIAN, Y.; QIU, Y.; DIAO, Z.; FENG, F.; ZHANG, X.; LIU, G. Superiority of ZrO₂ surface enrichment on ZSM-5 zeolites in n-pentane catalytic cracking to produce light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 276, n. 1 March 2019, p. 41–51, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.019>>

HOYDONCKX, H. E.; DE VOS, D. E.; CHAVAN, S. a.; JACOBS, P. a. Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 27, n. 1–4, p. 83–96, 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/B:TOCA.0000013543.96438.1a%5Cnhttp://link.springer.com/10.1023/B:TOCA.0000013543.96438.1a>>

INFANTES-MOLINA, A.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MAIRELES-TORRES, P.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; FIERRO, J. L. G.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. A new low-cost synthetic route to obtain zirconium containing mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 75, n. 1–2, p. 23–32, 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181104002495>>

IUPAC. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org>>

IZA. **Framework Type Codes**. 2018. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 13 abr. 2018.

JÉRÔME, F.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. Rational Design of Solid Catalysts for the Selective Use of Glycerol as a Natural Organic Building Block. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 1, n. 7, p. 586–613, 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.200800069>>

JIANG, X. Z. In situ FTIR studies of extraframework aluminum bound methoxy species in H-ZSM-5 zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 121, n. 1, p. 63–68, 1997.

JIN, F.; CUI, Y.; RUI, Z.; LI, Y. Effect of sequential desilication and dealumination on catalytic performance of ZSM-5 catalyst for pyridine and 3-picoline synthesis. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 272–282, 2010. a.

JIN, F.; CUI, Y.; RUI, Z.; LI, Y. Effect of sequential desilication and dealumination on catalytic performance of ZSM-5 catalyst for pyridine and 3-picoline synthesis. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 272–282, 2010. b. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291400006026/type/journal_article>

JIN, F.; WU, G.; LI, Y. Effect of Sublimation Treatment on the Catalytic Performance of MFI Catalysts in Pyridine and 3-Picoline Synthesis. **Chemical Engineering & Technology**,

[s. l.], v. 34, n. 10, p. 1660–1666, 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.201000423>>

JOBACK, K. G.; REID, R. C. ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 57, n. 1–6, p. 233–243, 1987. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00986448708960487>>

JORGE, E. Y. C.; LIMA, T. de M.; LIMA, C. G. S.; MARCHINI, L.; CASTELBLANCO, W. N.; RIVERA, D. G.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; VARMA, R. S.; PAIXÃO, M. W. Metal-exchanged magnetic β -zeolites: valorization of lignocellulosic biomass-derived compounds to platform chemicals. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 16, p. 3856–3868, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7GC01178D>>

KANT, A.; HE, Y.; JAWAD, A.; LI, X.; REZAEI, F.; SMITH, J. D.; ROWNAGHI, A. A. Hydrogenolysis of glycerol over Ni, Cu, Zn, and Zr supported on H-beta. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 317, p. 1–8, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.064>>

KATO, Y.; FUJIWARA, I.; ASANO, Y. A novel method for preparation of optically active α -monobenzoyl glycerol via lipase-catalyzed asymmetric transesterification of glycerol. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, [s. l.], v. 9, n. 22, p. 3207–3210, 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960894X99005569>>

KESHE, M.; MERZA, J.; KARAM, A. Studying the Optimum Reaction Conditions for Organic Esterification of Glycerol to Benzoic Acid and Some Devices by Using Ecofriendly Media. [s. l.], v. 8, n. 1, p. 48–54, 2016.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R.; NARAYANAN, S. Kinetics of esterification of aromatic carboxylic acids over zeolites H β and HZSM5 using dimethyl carbonate. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 248, n. 1–2, p. 161–167, 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X03001522>>

KLIEWER, C. E. Electron Microscopy and Imaging. In: CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. (Eds.). **Zeolite Chemistry and Catalysis**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. p. 169–196.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092058619087005N>>

KO, Y. S.; AHN, W. S. Synthesis and characterization of zirconium silicalite-1. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 423–428, 1998. a.

KO, Y. S.; AHN, W. S. Synthesis and characterization of zirconium silicalite-1. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 423–428, 1998. b. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02697133>>

KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; MEIER, W. M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature**, [s. l.], v. 272, n. 5652, p. 437–438, 1978. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/1978Natur.272..437K%5Cnhttp://www.nature.com/nature/journal/v272/n5652/abs/272437a0.html>>

KOLB, V. M. **Green Organic Chemistry and Its Interdisciplinary Applications**. 1. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2016.

KOSOVÁ, M.; HRÁDKOVÁ, I.; MÁTLOVÁ, V.; KADLEC, D.; ŠMIDRKAL, J.; FILIP, V. Antimicrobial effect of 4-hydroxybenzoic acid ester with glycerol. **Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 436–440, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/jcpt.12285>>

LEE, K.; LEE, S.; JUN, Y.; CHOI, M. Cooperative effects of zeolite mesoporosity and defect sites on the amount and location of coke formation and its consequence in deactivation.

Journal of Catalysis, [s. l.], v. 347, p. 222–230, 2017. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.01.018>>

LEE, K.; LEE, S.; JUN, Y.; CHOI, M. Cooperative effects of zeolite mesoporosity and defect sites on the amount and location of coke formation and its consequence in deactivation.

Journal of Catalysis, [s. l.], v. 347, p. 222–230, 2017. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.01.018>>

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. da C. “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000100020&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 46–66, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201300345>>

LI, S.; XU, Q.; UCHAKER, E.; CAO, X.; CAO, G. Comparison of amorphous, pseudo-hexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium ion insertion. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 18, n. 14, p. 2532–2540, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CE02069G>>

LIGIERO, C. B. P.; REIS, L. A. Dos; PARRILHA, G. L.; BAPTISTA FILHO, M.; CANELA, M. C. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 1338–1341, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000500043&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>

LIMA, T. M.; LIMA, C. G. S.; RATHI, A. K.; GAWANDE, M. B.; TUCEK, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; ZBORIL, R.; PAIXÃO, M. W.; VARMA, R. S. Magnetic ZSM-5 zeolite: a selective catalyst for the valorization of furfuryl alcohol to γ -valerolactone, alkyl levulinates or levulinic acid. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 20, p. 5586–5593, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6GC01296E>>

LIU, M.; YIN, Y.; GUO, X.; SONG, C. Oxalic Acid Modification of β Zeolite for Dehydration of 2-(4'-Ethylbenzoyl) Benzoic Acid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 56, n. 31, p. 8850–8856, 2017.

LOBO, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **HANDBOOK OF ZEOLITE SCIENCE AND TECHNOLOGY**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. p. 74–99.

LOBO, R. F.; TSAPATSI, M.; FREYHARDT, C. C.; KHODABANDEH, S.; WAGNER, P.; CHEN, C.-Y.; BALKUS, K. J.; ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. Characterization of the Extra-Large-Pore Zeolite UTD-1. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 119, n. 36, p. 8474–8484, 1997. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja9708528>>

MACHADO, M. d. S.; PÉREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E.; CARDOSO, D.; DE GUERÉNU, A. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 203, n. 2, p. 321–328, 2000. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X00004932>>

MAESEN, T.; MARCUS, B. Chapter 1 The zeolite scene—An overview. In: BEKKUM, H. Van; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. (Eds.). **INTRODUCTION TO ZEOLITE SCIENCE AND PRACTICE**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 1–9.

MAIJANEN, A.; DEROUANE, E. G.; NAGY, J. B. FT-IR and solid-state NMR investigation of surface hydroxyl groups on dealuminated ZSM-5. **Applied Surface Science**,

[s. l.], v. 75, n. 1–4, p. 204–212, 1994. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0169433294901600>>

MAMOTT, G. T.; BARNES, P.; TARLING, S. E.; JONES, S. L.; NORMAN, C. J. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 26, n. 15, p. 4054–4061, 1991. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02402946>>

MARQUES, M. de F. V.; C. JUNIOR, P. A.; GUIMARÃES, M. J. C.; COUTINHO, F. M. B. Catalisadores metalocênicos: aspectos gerais e heterogeneização. **Polímeros**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 26–40, 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281998000300005&lang=pt%0Ahttp://www.scielo.br/pdf/po/v8n3/8300.pdf>

MASCHMEYER, T.; REY, F.; SANKAR, G.; THOMAS, J. M. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. **Nature**, [s. l.], v. 378, n. 6553, p. 159–162, 1995. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/378159a0>>

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Chapter 3 Zeolite structures. In: **Studies in Surface Science and Catalysis 137**. [s.l.] : Elsevier Science, 2001. p. 37–67.

MELERO, J. A.; VAN GRIEKEN, R.; MORALES, G.; PANIAGUA, M. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 1782–1791, 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef060647q>>

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Sn(IV)-based organometallics as catalysts for the production of fatty acid alkyl esters. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 765–771, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CY01535E>>

MILINA, M.; MITCHELL, S.; MICHELS, N.-L.; KENVIN, J.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Interdependence between porosity, acidity, and catalytic performance in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by post-synthetic modification. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 308, p. 398–407, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.020>>

MILINA, M.; MITCHELL, S.; TRINIDAD, Z. D.; VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling porosity and compositional effects on desilicated ZSM-5 zeolites for optimal alkylation performance. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 759, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cy00456a>>

MILLER, J. B.; KO, E. I. Acidic Properties of Silica-Containing Mixed Oxide Aerogels: Preparation and Characterization of Zirconia–Silica and Comparison to Titania–Silica. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 159, n. 1, p. 58–68, 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951796900640>>

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**, [s. l.], v. 449, n. 2, p. 188–197, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.003>>

MOLBASE. **Properties of 2,3-Dihydroxypropyl benzoate**. 2018. Disponível em: <http://www.molbase.com/en/properties_3376-59-8-moldata-1557562.html#tabs>. Acesso em: 18 mar. 2018.

MOLINER, M.; CORMA, A. Advances in the synthesis of titanosilicates: From the medium pore TS-1 zeolite to highly-accessible ordered materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 189, p. 31–40, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.003>>

MOREY, M. S.; STUCKY, G. D.; SCHWARZ, S.; FRÖBA, M. Isomorphic Substitution and Postsynthesis Incorporation of Zirconium into MCM-48 Mesoporous Silica. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 103, n. 12, p. 2037–2041, 1999. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp980844t>>

MORIERRA, C.; ASCHIERI, R.; VOLANTE, M. Surface characterization of zirconium oxide. I. Surface activation and the development of a strong Lewis acidity. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 539–557, 1988. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0254058488900879>>

MURAYAMA, T.; CHEN, J.; HIRATA, J.; MATSUMOTO, K.; UEDA, W. Hydrothermal synthesis of octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid. **Catal. Sci. Technol.**, [s. l.], v. 4, n. 12, p. 4250–4257, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CY00713A>>

NAKAMOTO, H.; TAKAHASHI, H. Hydrophobic natures of zeolite ZSM-5. **Zeolites**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 67–68, 1982. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014424498280002X>>

NANDIWALE, K. Y.; DANBY, A. M.; RAMANATHAN, A.; CHAUDHARI, R. V.; SUBRAMANIAM, B. Zirconium-Incorporated Mesoporous Silicates Show Remarkable Lignin Depolymerization Activity. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 7155–7164, 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.7b01344>>

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 80, p. 1–37, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>>

NIE, Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. K. Zr-zeolite beta: A new heterogeneous catalyst system for the highly selective cascade transformation of citral to (±)-menthol. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 15, n. 8, p. 1991–1999, 2009.

NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K. **Characterization and Design of Zeolite Catalysts**. 1. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. v. 141 Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-12620-8>>

OECD-FAO. **Agricultural Outlook 2016-2025**. [s.l.] : OECD Publishing, 2016. Disponível em: <http://www.oecd-ilibrary.org/agriculture-and-food/oecd-fao-agricultural-outlook-2016_agr_outlook-2016-en>. Acesso em: 29 mar. 2018.

OGURA, M.; SHINOMIYA, S.; 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**, [s. l.], v. 219, n. 1–2, p. 33–43, 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X01006457>>

OKUHARA, T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 102, n. 10, p. 3641–3666, 2002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr0103569>>

OLSON, D. Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 390–396, 1980. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021951780903863>>

OREJUELA, J. J. T. **Producción enzimática de monoglicéridos por esterificación de glicerina con ácido benzoico y p-metoxicinámico**. 2014. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, [s. l.], 2014.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. **Esterification**. [s.l.] : Wiley, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527627622>>

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA PINA, C. From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 46, n. 24, p. 4434–4440, 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200604694>>

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. Disponível em: <<http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781849731089>>

PALACIOS, O. Y. S.; RINCÓN, P. C. N.; CORRIOU, J.-P.; PARDO, M. C.;

FONTEIX, C. Low-molecular-weight glycerol esters as plasticizers for poly(vinyl chloride). **Journal of Vinyl and Additive Technology**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 65–71, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/vnl.21351>>

PARRY, E. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 2, n. 5, p. 371–379, 1963. Disponível em: <<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000 CE/PDF/J Cat2, 371.pdf>>

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2003. p. 1170.

PERES, B. P.; MOTA, C. J. A. Catalytic Transformations of Glycerol for Innovation in the Chemical industry. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 135–149, 2017. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=697&nomeArquivo=v9n1a11.pdf>

PÉREZ-PARIENTE, J.; ÁLVARO-MUÑOZ, T. Strategies to Improve the Accessibility to the Intracrystalline Void of Zeolite Materials: Some Chemical Reflections. In: GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; LI, K. (Eds.). **Mesoporous Zeolites**. 1. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. p. 1–30.

POPOVA, M.; LAZAROVA, H.; KALVACHEV, Y.; TODOROVA, T.; SZEGEDI, Á.; SHESTAKOVA, P.; MALI, G.; DASIREDDY, V. D. B. C.; LIKOZAR, B. Zr-modified hierarchical mordenite as heterogeneous catalyst for glycerol esterification. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 100, n. May, p. 10–14, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736717302406>>

POSSATO, L. G.; DINIZ, R. N.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 300, p. 102–112, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.003>>

PRAKASH, A. M.; KEVAN, L. Synthesis of Niobium Silicate Molecular Sieves of the MFI Structure: Evidence for Framework Incorporation of the Niobium Ion. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 120, n. 50, p. 13148–13155, 1998. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja982262v>>

PRINSEN, P.; LUQUE, R.; GONZÁLEZ-ARELLANO, C. Zeolite catalyzed palmitic acid esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 262, n. May 2018, p. 133–139, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181117307503>>

QIN, Z.; LAKISS, L.; GILSON, J.-P.; THOMAS, K.; GOUPIL, J.-M.; FERNANDEZ, C.; VALTCHEV, V. Chemical Equilibrium Controlled Etching of MFI-Type Zeolite and Its Influence on Zeolite Structure, Acidity, and Catalytic Activity. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 25, n. 14, p. 2759–2766, 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm400719z>>

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, [s. l.], v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392016000601381&lng=en&tlng=en>

RAKSHE, B.; RAMASWAMY, V.; HEGDE, R. V.; RAMASWAMY, A. V. Crystalline, microporous zirconium silicates with MFI structure. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 45, n. 1–2, p. 41–50, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002195179690353X>>

RAMANATHAN, A.; CASTRO VILLALOBOS, M. C.; KWAKERNAAK, C.;

TELALOVIC, S.; HANEFELD, U. Zr-TUD-1: A Lewis Acidic, Three-Dimensional, Mesoporous, Zirconium-Containing Catalyst. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 961–972, 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/chem.200700725>>

RAVELO, M.; ESTEBAN, J.; LADERO, M.; GARCÍA-OCHOA, F. Enzymatic synthesis of ibuprofen monoglycerides catalyzed by free *Candida antarctica* lipase B in a toluene–glycerol biphasic medium. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 73, p. 69658–69669, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA15480H>>

RAVELO, M.; FUENTE, E.; BLANCO, Á.; LADERO, M.; GARCÍA-OCHOA, F. Esterification of glycerol and ibuprofen in solventless media catalyzed by free CALB: Kinetic modelling. **Biochemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 101, n. 15, p. 228–236, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2015.06.002>>

ROBSON, H. MFI High-Alumina ZSM-5 Si(93), Al(7). In: ROBSON, H.; LILLERUD, K. P. (Eds.). **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. 1. ed. Baton Rouge: Elsevier, 2001. p. 198–200.

ROTHENBERG, G. **Catalysis: Concepts and Green Applications**. Weinheim, Germany: Wiley, 2008. v. 22 Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9783527621866>>

RUTKOWSKA, M.; MACINA, D.; MIROCHA-KUBIEN, N.; PIWOWARSKA, Z.; CHMIELARZ, L. Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 174–175, p. 336–343, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337315001204>>

SADOWSKA, K.; GÓRA-MAREK, K.; DATKA, J. Hierarchic zeolites studied by IR spectroscopy: Acid properties of zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 63, p. 418–425, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.09.007>>

SADOWSKA, K.; GÓRA-MAREK, K.; DATKA, J. Accessibility of Acid Sites in Hierarchical Zeolites: Quantitative IR Studies of Pivalonitrile Adsorption. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 18, p. 9237–9244, 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp400400t>>

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**, [s. l.], v. 167, p. 82–88, 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181112001965>>

SALAS, P.; WANG, J. A.; ARMENDARIZ, H.; ANGELES-CHAVEZ, C.; CHEN, L. F. Effect of the Si/Zr molar ratio on the synthesis of Zr-based mesoporous molecular sieves. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 114, n. 1, p. 139–144, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058408007062>>

SASTRE, G.; CATLOW, C. R. A.; CORMA, A. Diffusion of Benzene and Propylene in MCM-22 Zeolite. A Molecular Dynamics Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 103, n. 25, p. 5187–5196, 1999. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp984776m>>

SATHYASEELAN, B.; MANIKANDAN, E.; BASKARAN, I.; SENTHILNATHAN, K.; SIVAKUMAR, K.; MOODLEY, M. K.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; MAAZA, M. Studies on structural and optical properties of ZrO₂ nanopowder for opto-electronic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 694, p. 556–559, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.002>>

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 4004–4035, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23138888>>

SHAH, K. K.; SAIKIA, J.; SAIKIA, D.; TALUKDAR, A. K. Synthesis and characterization of isomorphously zirconium substituted Mobil Five (MFI) zeolite. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 134, n. 1, p. 43–49, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.012>>

SHAHID, A.; LOPEZ-OROZCO, S.; MARTHALA, V. R.; HARTMANN, M.; SCHWIEGER, W. Direct oxidation of benzene to phenol over hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by sequential post synthesis modification. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 237, p. 151–159, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181116303936>>

SHELDON, R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. **Green Chem.**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 950–963, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C3GC41935E>>

SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W. C. E.; HANEFELD, U. **Green Chemistry and Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. v. 198 Disponível em: <<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0032-1400&volume=52&issue=2&spage=83>>

SHETTI, V.; KIM, J.; SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 254, n. 2, p. 296–303, 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951708000122>>

SILAGHI, M.-C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 191, p. 82–96, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.040>>

SIMONE, N.; CARVALHO, W. A.; MANDELLI, D.; RYOO, R. Nanostructured MFI-type zeolites as catalysts in glycerol etherification with tert -butyl alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 422, p. 115–121, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.005>>

SINGH, R.; DUTTA, P. K. MFI: A Case Study of Zeolite Synthesis. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTT, P. . (Eds.). **HANDBOOK OF ZEOLITE SCIENCE AND TECHNOLOGY**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. p. 1170.

SMIT, B.; MAESEN, T. L. M. Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 108, n. 10, p. 4125–4184, 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr8002642>>

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Organic chemistry**. 11. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2013.

SONG, S.; DI, L.; WU, G.; DAI, W.; GUAN, N.; LI, L. Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 205, p. 393–403, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316309900>>

SONG, Z.; TAKAHASHI, A.; MIMURA, N.; FUJITANI, T. Production of Propylene from Ethanol Over ZSM-5 Zeolites. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 131, n. 3–4, p. 364–369, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-009-0071-3>>

SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 41, n. 43, p. 4489, 2006. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b612116k>>

SUZUKI, T.; OKUHARA, T. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 83–

- 89, 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181100003498>>
- TAMAYO, J. J.; LADERO, M.; SANTOS, V. E.; GARCÍA-OCHOA, F. Esterification of benzoic acid and glycerol to α -monobenzoate glycerol in solventless media using an industrial free *Candida antarctica* lipase B. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 243–250, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2011.10.037>>
- TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 17, n. 1–2, p. 217–225, 1987. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0254058487900575>>
- TANG, B.; DAI, W.; SUN, X.; GUAN, N.; LI, L.; HUNGER, M. A procedure for the preparation of Ti-Beta zeolites for catalytic epoxidation with hydrogen peroxide. **Green Chem.**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 2281–2291, 2014. a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C3GC42534G>>
- TANG, B.; DAI, W.; SUN, X.; WU, G.; GUAN, N.; HUNGER, M.; LI, L. Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 1744–1755, 2015. a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4GC02116A>>
- TANG, B.; DAI, W.; SUN, X.; WU, G.; GUAN, N.; HUNGER, M.; LI, L. SUPPLEMENTAR - Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 1744–1755, 2015. b.
- TANG, B.; DAI, W.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L.; HUNGER, M. Improved Postsynthesis Strategy to Sn-Beta Zeolites as Lewis Acid Catalysts for the Ring-Opening Hydration of Epoxides. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 4, n. 8, p. 2801–2810, 2014. b. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs500891s>>
- TARACH, K. A.; TEKLA, J.; FILEK, U.; SZYMOCHA, A.; TARACH, I.; GÓRA-MAREK, K. Alkaline-acid treated zeolite L as catalyst in ethanol dehydration process. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 241, p. 132–144, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181116305947>>
- TARACH, K.; GÓRA-MAREK, K.; TEKLA, J.; BRYLEWSKA, K.; DATKA, J.; MLEKODAJ, K.; MAKOWSKI, W.; IGUALADA LÓPEZ, M. C.; MARTÍNEZ TRIGUERO, J.; REY, F. Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 312, p. 46–57, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951714000190>>
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, 2015.
- TIAN, F.; WU, Y.; SHEN, Q.; LI, X.; CHEN, Y.; MENG, C. Effect of Si/Al ratio on mesopore formation for zeolite beta via NaOH treatment and the catalytic performance in α -pinene isomerization and benzoylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 173, p. 129–138, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.021>>
- TIELENS, F.; SHISHIDO, T.; DZWIGAJ, S. What Do the Niobium Framework Sites Look Like in Redox Zeolites? A Combined Theoretical and Experimental Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114, n. 7, p. 3140–3147, 2010. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp910956j>>
- TIOZZO, C.; BISIO, C.; CARNIATO, F.; GALLO, A.; SCOTT, S. L.; PSARO, R.; GUIDOTTI, M. Niobium–silica catalysts for the selective epoxidation of cyclic alkenes: the generation of the active site by grafting niobocene dichloride. **Physical Chemistry Chemical**

Physics, [s. l.], v. 15, n. 32, p. 13354, 2013. a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp51570b>>

TIOZZO, C.; BISIO, C.; CARNIATO, F.; GUIDOTTI, M. Grafted non-ordered niobium-silica materials: Versatile catalysts for the selective epoxidation of various unsaturated fine chemicals. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 235, p. 49–57, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.027>>

TIOZZO, C.; BISIO, C.; CARNIATO, F.; MARCHESE, L.; GALLO, A.; RAVASIO, N.; PSARO, R.; GUIDOTTI, M. Epoxidation with hydrogen peroxide of unsaturated fatty acid methyl esters over Nb(V)-silica catalysts. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s. l.], v. 115, n. 1, p. 86–93, 2013. b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ejlt.201200217>>

TIOZZO, C.; PALUMBO, C.; PSARO, R.; BISIO, C.; CARNIATO, F.; GERVASINI, A.; CARNITI, P.; GUIDOTTI, M. The stability of niobium-silica catalysts in repeated liquid-phase epoxidation tests: A comparative evaluation of in-framework and grafted mixed oxides. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 431, p. 190–196, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.01.048>>

TOLBORG, S.; KATERINOPOULOU, A.; FALCONE, D. D.; SÁDABA, I.; OSMUNDTSEN, C. M.; DAVIS, R. J.; TAARNING, E.; FRISTRUP, P.; HOLM, M. S. Incorporation of tin affects crystallization, morphology, and crystal composition of Sn-Beta. **J. Mater. Chem. A**, [s. l.], v. 2, n. 47, p. 20252–20262, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA05119J>>

TUEL, A.; GONTIER, S.; TEISSIER, R. Zirconium containing mesoporous silicas: new catalysts for oxidation reactions in the liquid phase. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 105 B, n. 5, p. 651, 1996. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=cc9960000651>>

TURRILLAS, X.; BARNES, P.; HÄUSERMANN, D.; JONES, S. L.; NORMAN, C. J. Effect of chemical and heat treatment on the tetragonal-to-monoclinic transformation of zirconia. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 163–168, 1993. Disponível em: <http://www.mrs.org/jmr_93_0163>

VAN BOKHOVEN, J. .; TROMP, M.; KONINGSBERGER, D. .; MILLER, J. .; PIETERSE, J. A. .; LERCHER, J. .; WILLIAMS, B. .; KUNG, H. . An Explanation for the Enhanced Activity for Light Alkane Conversion in Mildly Steam Dealuminated Mordenite: The Dominant Role of Adsorption. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 202, n. 1, p. 129–140, 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951701932658>>

VAN DE VYVER, S.; ODERMATT, C.; ROMERO, K.; PRASOMSRI, T.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Solid Lewis Acids Catalyze the Carbon–Carbon Coupling between Carbohydrates and Formaldehyde. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 972–977, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs5015964>>

VAN DONK, S.; JANSSEN, A. H.; BITTER, J. H.; DE JONG, K. P. Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. **Catalysis Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 297–319, 2003. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/CR-120023908>>

VASILIU, M.; GUYNN, K.; DIXON, D. A. Prediction of the Thermodynamic Properties of Key Products and Intermediates from Biomass. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 31, p. 15686–15702, 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp204243m>>

VERBOEKEND, D.; MITCHELL, S.; MILINA, M.; GROEN, J. C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 29, p. 14193–14203, 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp201671s>>

VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 1, n. 6, p. 879, 2011.

VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Towards a Sustainable Manufacture of Hierarchical Zeolites. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 753–764, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201301313>>

VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Organic Chemistry Structure and Function**. 7. ed. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2014.

WANG, D.; ZHANG, L.; CHEN, L.; WU, H.; WU, P. Postsynthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite by piperidine-assisted desilication and its superior catalytic properties in hydrocarbon cracking. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 3511–3521, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA06438K>>

WANG, G.-R.; WANG, X.-Q.; WANG, X.-S.; YU, S.-X. Synthesis and catalytic Reaction of [Zr] ZSM-5. In: HATTORI, T.; YASHIMA, T. (Eds.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. Tokyo: Elsevier, 1994. v. 83p. 67–74.

WANG, L.; ZHANG, Z.; YIN, C.; SHAN, Z.; XIAO, F.-S. Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 131, n. 1–3, p. 58–67, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.12.001>>

WANG, Q.; XU, S.; CHEN, J.; WEI, Y.; LI, J.; FAN, D.; YU, Z.; QI, Y.; HE, Y.; XU, S.; YUAN, C.; ZHOU, Y.; WANG, J.; ZHANG, M.; SU, B.; LIU, Z. Synthesis of mesoporous ZSM-5 catalysts using different mesogenous templates and their application in methanol conversion for enhanced catalyst lifespan. **RSC Adv.**, [s. l.], v. 4, n. 41, p. 21479–21491, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c4ra02695k>>

WANG, Q.; ZHU, M.; ZHANG, H.; XU, C.; DAI, B.; ZHANG, J. Enhanced catalytic performance of Zr-modified ZSM-5-supported Zn for the hydration of acetylene to acetaldehyde. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 120, n. June 2018, p. 33–37, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.07.002>>

WANG, Y.; ZHI, H.; LUO, J. A facile and efficient protocol for esterification and acetalization in a PEG1000-D(A)IL/toluene thermoregulated catalyst–media combined systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 379, p. 46–52, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.07.013>>

WEISZ, P. B. Molecular shape selective catalysis. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 52, n. 9, p. 2091–2103, 1980. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/pac.1980.52.issue-9/pac198052092091/pac198052092091.xml>>

WERNER, A.; BLUDOVSKY, P.; SELZER, C.; KOCH, U.; GIEBELER, L.; OSWALD, S.; KASKEL, S. Hierarchical Ti-Beta Obtained by Simultaneous Desilication and Titanation as an Efficient Catalyst for Cyclooctene Epoxidation. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 9, n. 20, p. 3860–3869, 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201700633>>

WOLF, P.; HAMMOND, C.; CONRAD, S.; HERMANS, I. Post-synthetic preparation of Sn-, Ti- and Zr-beta: a facile route to water tolerant, highly active Lewis acidic zeolites. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 43, n. 11, p. 4514, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3dt52972j>>

WOOLERY, G. L.; ALEMANY, L. B.; DESSAU, R. M.; CHESTER, A. W. Spectroscopic evidence for the presence of internal silanols in highly siliceous ZSM-5. **Zeolites**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 14–16, 1986. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0144244986900059>>

YANG, X.; BIAN, J.; HUANG, J.; XIN, W.; LU, T.; CHEN, C.; SU, Y.; ZHOU, L.; WANG, F.; XU, J. Fluoride-free and low concentration template synthesis of hierarchical Sn-

Beta zeolites: efficient catalysts for conversion of glucose to alkyl lactate. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 692–701, 2017. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2016/GC/C6GC02437H>>

YANG, X.; WANG, F.; WEI, R.; LI, S.; WU, Y.; SHEN, P.; WANG, H.; GAO, L.; XIAO, G. Synergy effect between hierarchical structured and Sn-modified H[Sn, Al]ZSM-5 zeolites on the catalysts for glycerol aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 257, p. 154–161, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.039>>

YANG, X.; WU, L.; WANG, Z.; BIAN, J.; LU, T.; ZHOU, L.; CHEN, C.; XU, J. Conversion of dihydroxyacetone to methyl lactate catalyzed by highly active hierarchical Sn-USY at room temperature. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 1757–1763, 2016. a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CY01037C>>

YANG, X.; WU, L.; WANG, Z.; BIAN, J.; LU, T.; ZHOU, L.; CHEN, C.; XU, J. Conversion of dihydroxyacetone to methyl lactate catalyzed by highly active hierarchical Sn-USY at room temperature. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 1757–1763, 2016. b. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CY01037C>>

YE, J.; LIU, S.; XIANG, J.; LEI, J.; ZHOU, C. Preparation and application of triglyceride plasticizers for poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 129, n. 4, p. 1915–1921, 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.38823>>

YOU, S. J.; PARK, E. D. Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 186, p. 121–129, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.042>>

YUAN, E.; TANG, Z.; MO, Z.; LU, G. A new method to construct hierarchical ZSM-5 zeolites with excellent catalytic activity. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 957–965, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10934-014-9844-1>>

ZAIKOVSKII, V. I.; VOSMERIKOVA, L. N.; VOSMERIKOV, A. V. Nature of the Active Centers of In-, Zr-, and Zn-Aluminosilicates of the ZSM-5 Zeolite Structural Type. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 92, n. 4, p. 689–695, 2018.

ZAIKU, X.; QINGLING, C.; CHENGFANG, Z.; JIAQING, B.; YUHUA, C. Influence of Citric Acid Treatment on the Surface Acid Properties of Zeolite Beta. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 104, n. 13, p. 2853–2859, 2000.

ZHANG, J.; WANG, L.; WANG, G.; CHEN, F.; ZHU, J.; WANG, C.; BIAN, C.; PAN, S.; XIAO, F. S. Hierarchical Sn-Beta Zeolite Catalyst for the Conversion of Sugars to Alkyl Lactates. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 3123–3131, 2017.

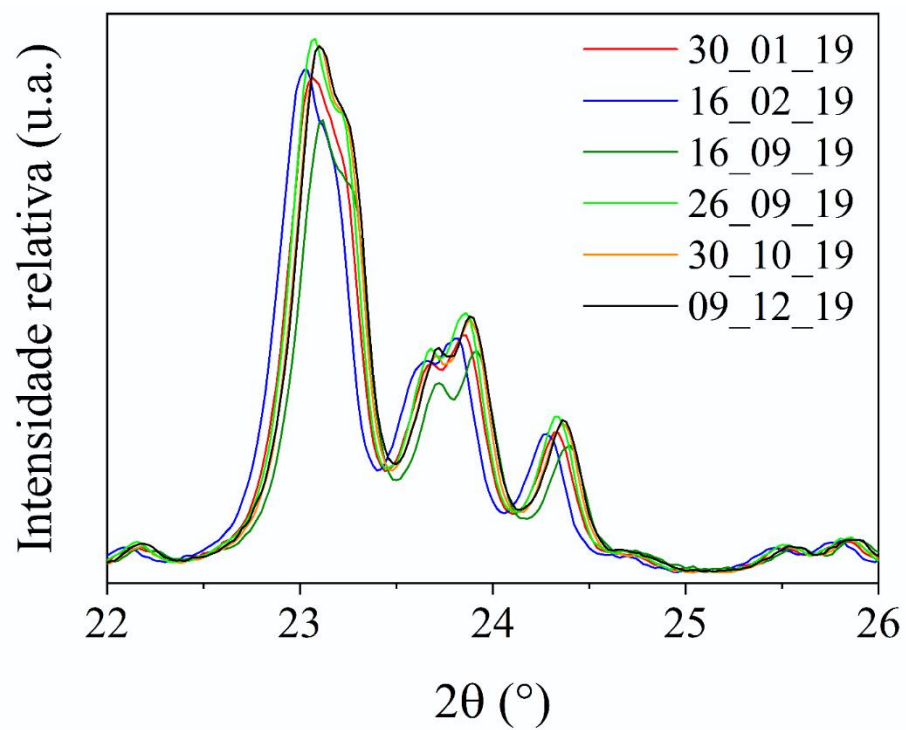
ZHANG, R.; XU, S.; RAJA, D.; KHUSNI, N. B.; LIU, J.; ZHANG, J.; ABDULRIDHA, S.; XIANG, H.; JIANG, S.; GUAN, Y.; JIAO, Y.; FAN, X. On the effect of mesoporosity of FAU Y zeolites in the liquid-phase catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 278, n. October 2018, p. 297–306, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.003>>

ZHOU, C.-H. (Clayton); BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.-X.; LU, G. Q. (Max). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B707343G>>

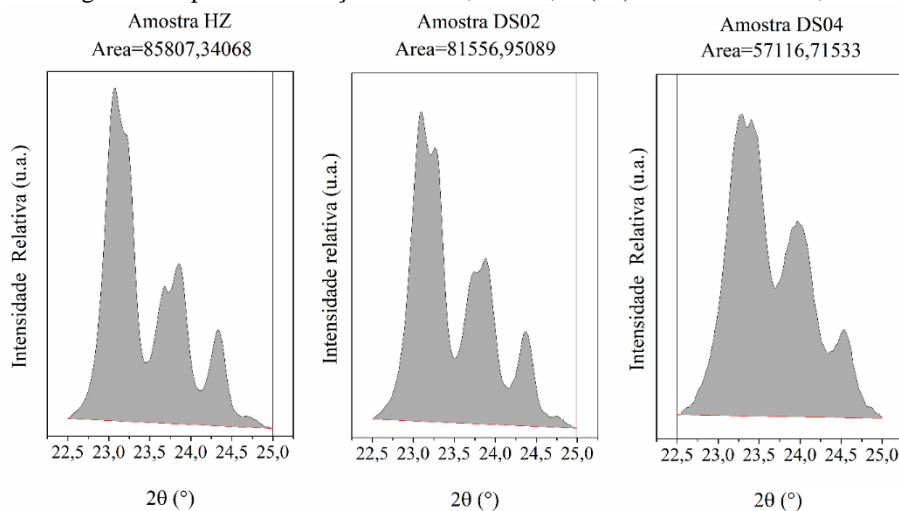
ZHOU, F.; GAO, Y.; WU, G.; MA, F.; LIU, C. Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 240, p. 96–107, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.014>>

APÊNDICE A

Figura A1 – Difratogramas de raios X da amostra HZ coletados em diferentes datas.

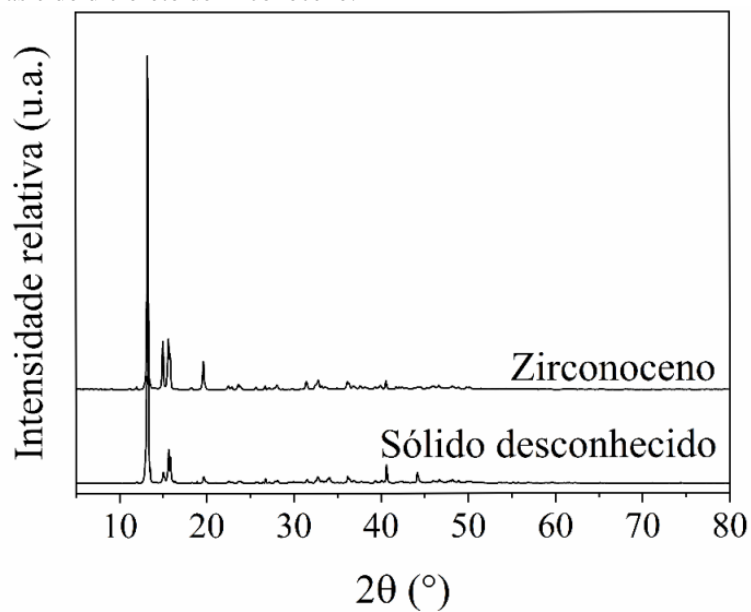


Fonte: Acervo próprio

APÊNDICE BFigura B1– Área integrada dos picos de difração entre 22,5° e 25,0° (2θ) das amostras HZ, DS02 e DS04.

Fonte: Acervo próprio

Figura B2– Difratogramas de DRX do sólido desconhecido formado na base do reator de quartzo durante a calcinação das amostras e do dicloreto de zirconoceno.



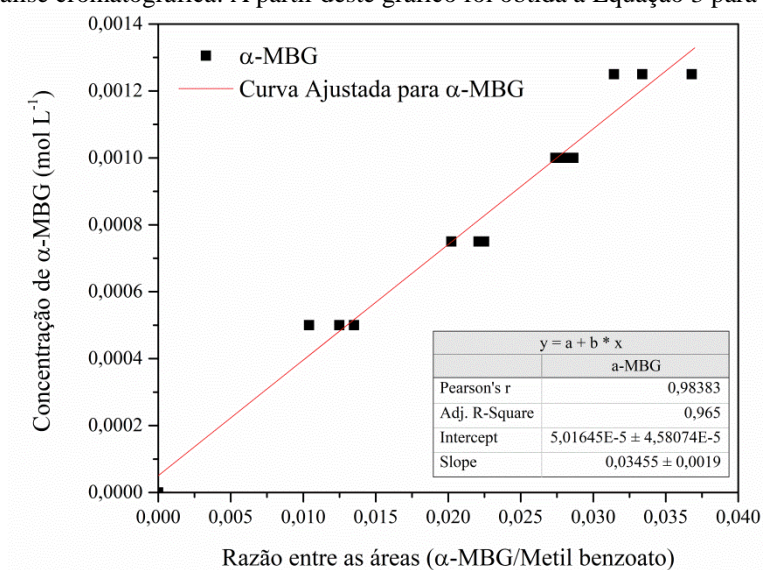
APÊNDICE C

Tabela C1 – Dados para obtenção da curva de calibração da concentração de α -MBG utilizando MBe como padrão interno. Cada solução padrão preparada foi injetada três vezes e foram utilizados os resultados da razão entre as áreas do analito e do padrão interno para obtenção da curva de calibração e da equação.

CURVA DE CALIBRAÇÃO								
Reagente: α -MBG								
Concentração analito (mol L^{-1})	0,0005			0,00075				
Concentração padrão interno	0,1			0,1				
#injeção	1	2	3		1	2	3	
Área do padrão interno	14234440	15301030	16245386		16344923	15369650	14425339	
Área do analito	192212	191124	169097	Média	330498	339636	324287	Média
Razão entre áreas	0,014	0,012	0,010	0,012	0,020	0,022	0,022	0,022

Concentração analito	0,001			0,00125				
Concentração padrão interno	0,1			0,1				
#injeção	1	2	3		1	2	3	
Área do padrão interno	16819476	16721501	16685496		16252861	16261312	16053204	
Área do analito	460781	468322	477846	Média	510886	598407	535983	Média
Razão entre áreas	0,027	0,028	0,029	0,028	0,031	0,037	0,033	0,034

Figura C1 – Curva de calibração da concentração de α -MBG em função da razão entre as áreas do α -MBG e do MBe obtidas pela análise cromatográfica. A partir deste gráfico foi obtida a Equação 3 para o cálculo de $C_{\alpha\text{-MBG}}$.



APÊNDICE D

Figura D1 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras HZ, DS02 e DS04. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm^{-1} -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm^{-1} – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm^{-1} – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R2 superiores a 0,99.

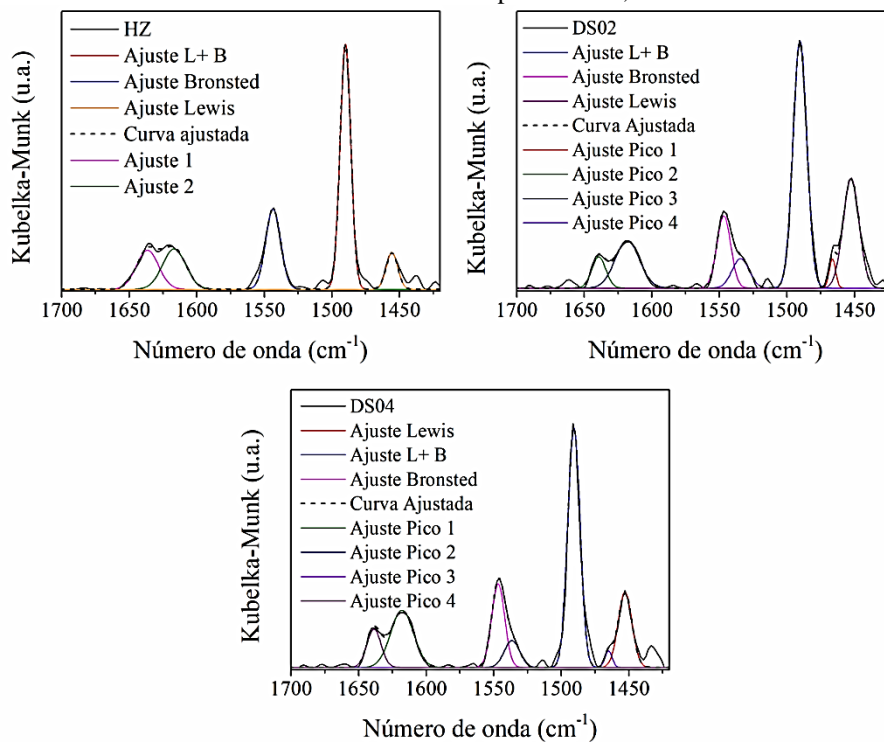


Figura D 2 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras HZZRs. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm⁻¹-Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm⁻¹ – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm⁻¹ – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R² superiores a 0,99.

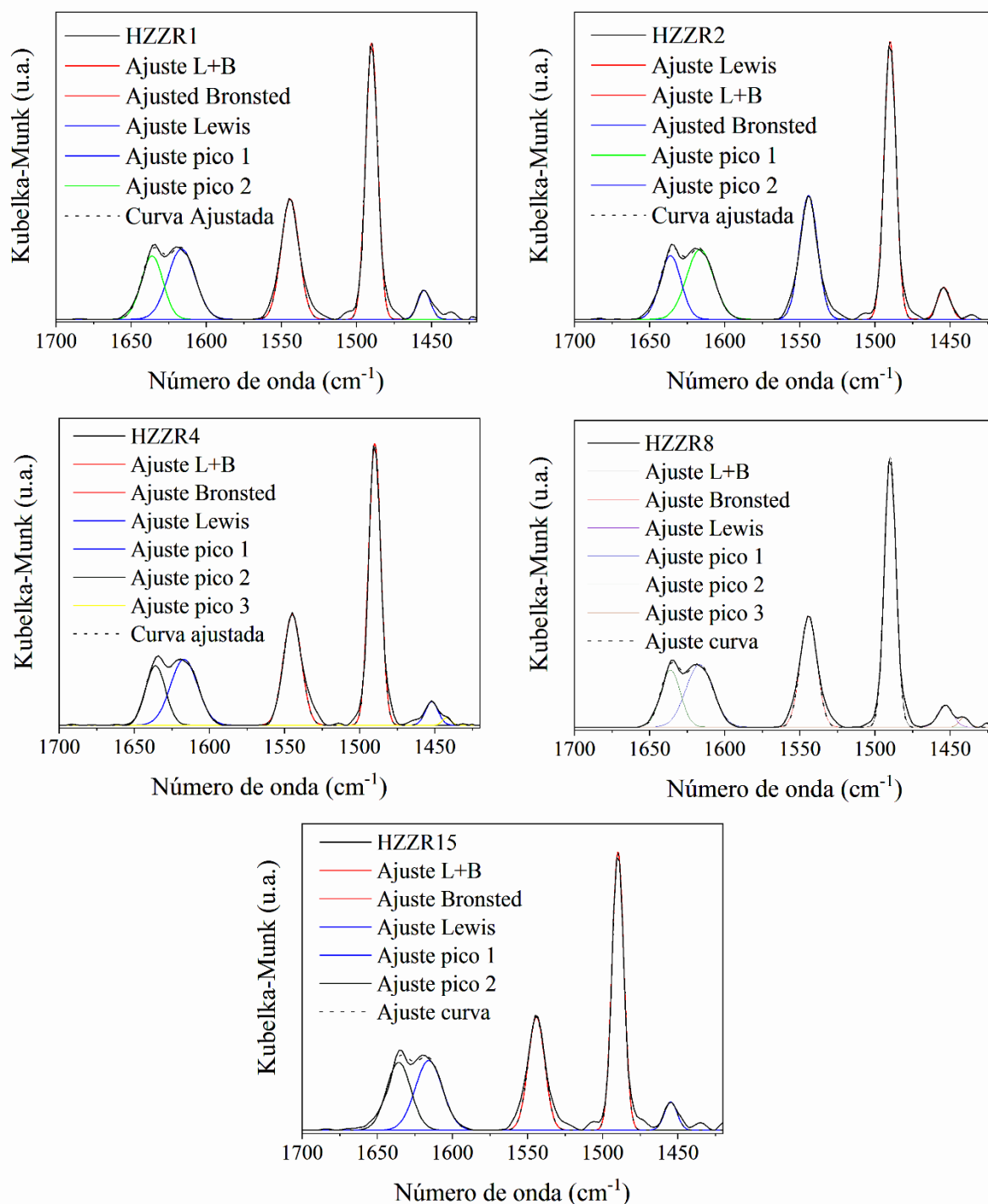


Figura D3 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras DS02ZR. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm^{-1} -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm^{-1} – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm^{-1} – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R^2 superiores a 0,99.

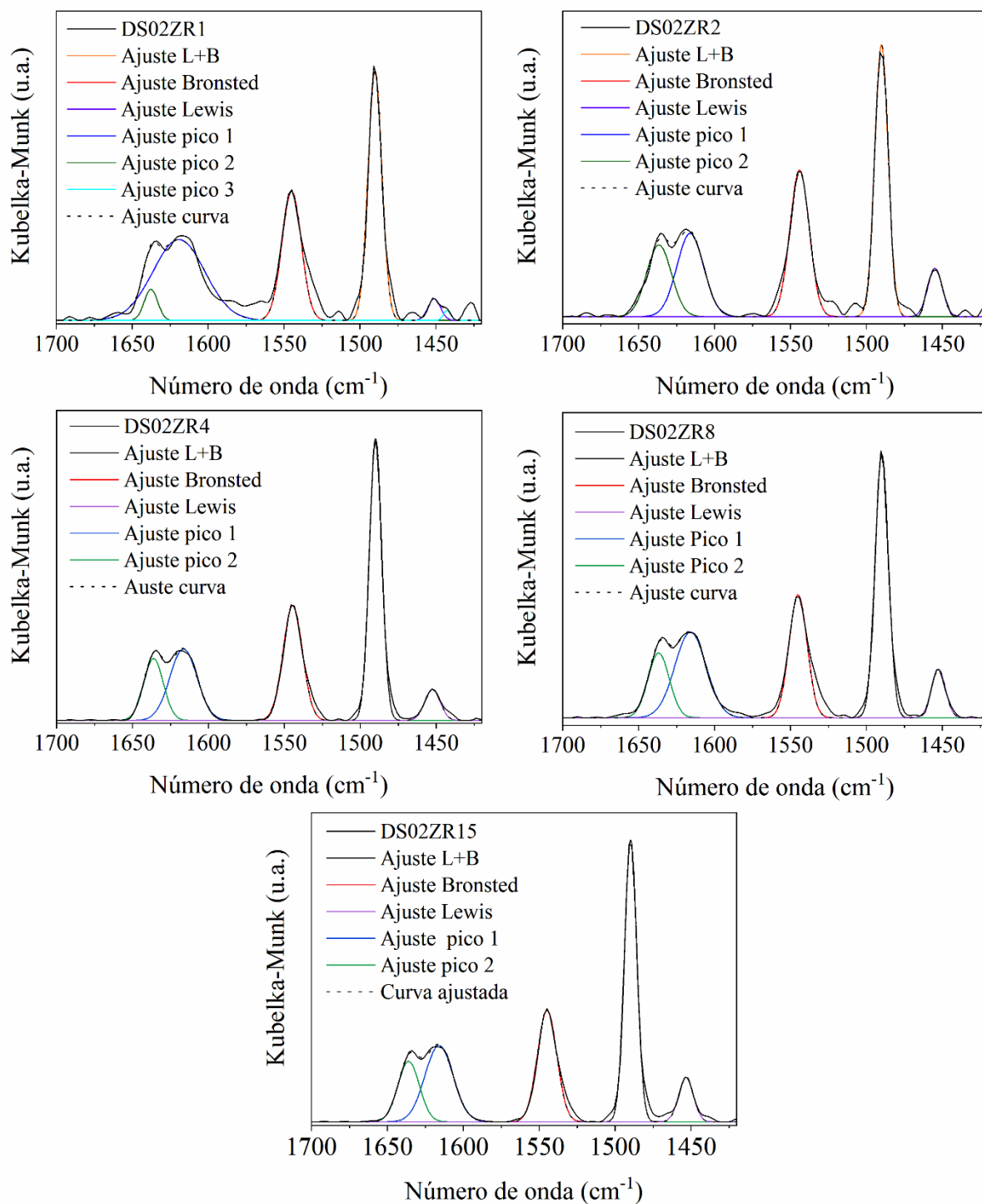


Figura D4 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras DS04ZR. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm^{-1} -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm^{-1} – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm^{-1} – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R^2 superiores a 0,99.

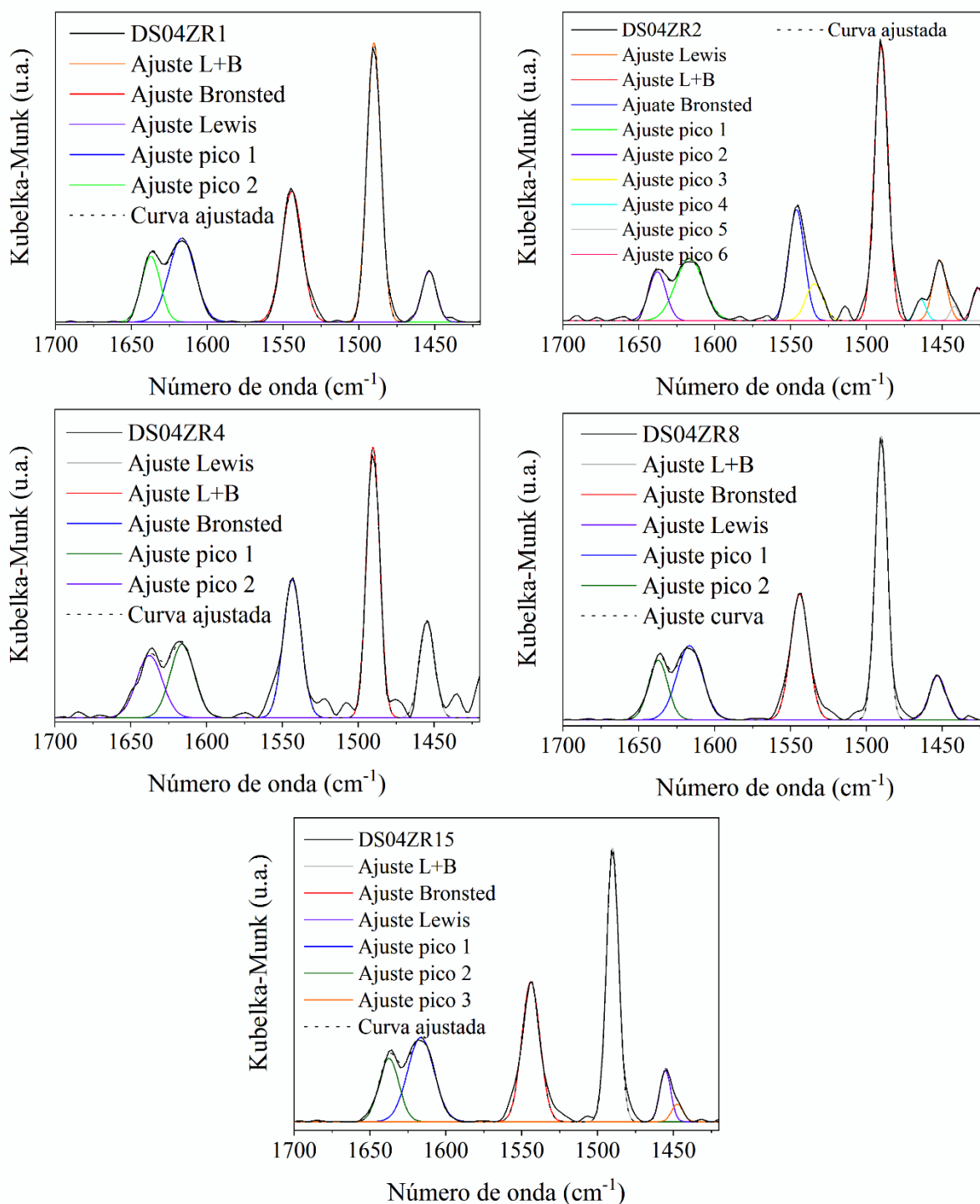
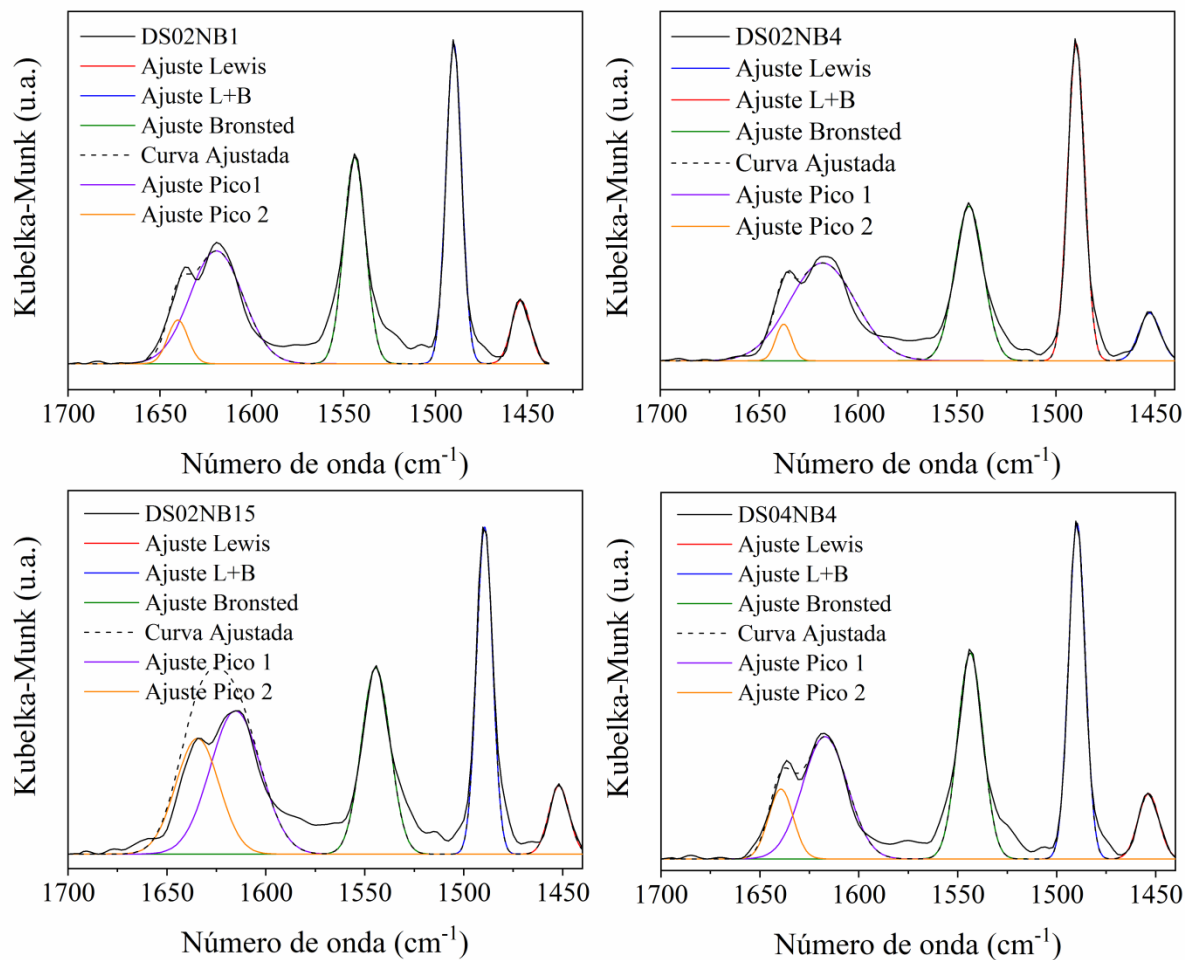


Figura D5 – Espectros de DRIFTS obtidos após adsorção e dessorção de piridina na temperatura de 200 °C das amostras DS02NBs, DS02NB4, DS02NB15 e DS04NB4. Os picos das bandas de piridina adsorvida em LAS (~1450 cm^{-1} -Ajuste Lewis), BAS (~1545 cm^{-1} – Ajuste Brønsted), em ambos os sítios (~1490 cm^{-1} – Ajuste L + B) e o espectro como um todo foram ajustadas através de um modelo Gaussiano com R2 superiores a 0,99.



APÊNDICE E

Tabela E1 – Planilhas de cálculos utilizadas para obtenção do diâmetro cinético do glicerol.

Molécula	Gli					
Massa Molar (g mol ⁻¹)	92,02					
Numero de átomos da molécula	14					
Grupos constituintes	*->CH-		*->CH2-		*->OH	
Quantidade do Grupo	1		2		3	
Propriedade	Tabelado Grupo	Total do Grupo	Tabelado Grupo	Total do Grupo	Tabelado Grupo	Total do Grupo
Tb (K)	21,74	21,74	22,88	45,76	92,88	278,64
Tf (K)	12,64	12,64	11,27	22,54	44,45	133,35
Tc (K)	0,0164	0,0164	0,0189	0,0378	0,0741	0,2223
Vc (cm ³ mol ⁻¹)	41	41	56	112	28	84
Pc (bar)	0,002	0,002	0	0	0,0112	0,0336
			Calculados Eq. 7 a 11			
	Somatório todos Grupos		Valor Propriedade		Diâmetro Cinético	
Tb (K)	346,14		544,34		Cálculo Eq. 12 (Å)	5,98
Tf (K)	168,53		291,03		Cálculo Eq. 13 (Å)	5,34
Tc (K)	0,2765		702,9453934		Cálculo Eq. 14 (Å)	5,57
Vc (cm ³ mol ⁻¹)	237		254,5		Média (Å)	5,63
Pc (bar)	0,0356		66,966498			

Tabela E2– Planilhas de cálculos utilizadas para obtenção do diâmetro cinético do ABe.

Molécula	ABe					
Massa Molar (g mol ⁻¹)	122,12					
Numero de átomos da molécula	15					
Grupos constituintes	*=>CH- Anel		*=>C< Anel		*->COOH-	
Quantidade do Grupo	5		1		1	
Propriedade	Tabelado Grupo	Total do Grupo	Tabelado Grupo	Total do Grupo	Tabelado Grupo	Total do Grupo
Tb (K)	26,73	133,65	31,01	31,01	169,09	169,09
Tf (K)	8,13	40,65	37,02	37,02	155,5	155,5
Tc (K)	0,0082	0,041	0,0143	0,0143	0,0791	0,0791
Vc (cm ³ mol ⁻¹)	41	205	32	32	89	89
Pc (bar)	0,0011	0,0055	0,0008	0,0008	0,0077	0,0077
			Calculados Eq. 7 a 11			
	Somatório todos Grupos		Valor Propriedade		Diâmetro Cinético	
Tb (K)	333,75		531,95		Cálculo Eq. 12 (Å)	6,61
Tf (K)	233,17		355,67		Cálculo Eq. 13 (Å)	6,21
Tc (K)	0,1344		764,6995978		Cálculo Eq. 14 (Å)	6,12
Vc (cm ³ mol ⁻¹)	326		343,5		Média (Å)	6,32
Pc (bar)	0,014		46,27701421			

Tabela E3 – Planilhas de cálculos utilizadas para obtenção do diâmetro cinético do α -MBG.

Molécula	α -MBG					
Massa Molar (g mol ⁻¹)	196,2					
Numero de átomos da molécula	26					
Grupos constituintes	*CH- Anel		*C< Anel		*-COO-	
Quantidade do Grupo	5		1		1	
Propriedade	Tabelado Grupo	Total do Grupo	Tabelado Grupo	Total do Grupo	Tabelado Grupo	Total do Grupo
Tb (K)	26,73	133,65	31,01	31,01	81,1	81,1
Tf (K)	8,13	40,65	37,02	37,02	53,6	53,6
Tc (K)	0,0082	0,041	0,0143	0,0143	0,0481	0,0481
Vc (cm ³ mol ⁻¹)	41	205	32	32	82	82
Pc (bar)	0,0011	0,0055	0,0008	0,0008	0,0005	0,0005

Grupos constituintes	*-CH2-		*-CH<		*-OH	
Quantidade do Grupo	2		1		2	
Propriedade	Tabelado Grupo	Total do Grupo	Tabelado Grupo	Total do Grupo	Tabelado Grupo	Total do Grupo
Tb (K)	22,88	45,76	21,74	21,74	92,88	185,76
Tf (K)	11,27	22,54	12,64	12,64	44,45	88,9
Tc (K)	0,0189	0,0378	0,0164	0,0164	0,0741	0,1482
Vc (cm ³ mol ⁻¹)	56	112	41	41	28	56
Pc (bar)	0	0	0,002	0,002	0,0112	0,0224

			Calculados Eq. 7 a 11	
	Somatório todos Grupos	Valor Propriedade	Diâmetro Cinético	
Tb (K)	499,02	697,22	Cálculo Eq. 12 (Å)	7,71
Tf (K)	255,35	377,85	Cálculo Eq. 13 (Å)	7,05
Tc (K)	0,3058	887,5187988	Cálculo Eq. 14 (Å)	7,17
Vc (cm ³ mol ⁻¹)	528	545,5	Média (Å)	7,31
Pc (bar)	0,0312	36,73094582		

APÊNDICE F

Figura F1– Imagem em HAADF – STEM e linha de varredura das amostras a) HZZR1, b) HZZR4, c) HZZR15, d) DS02ZR1, e) DS02ZR4, f) DS02ZR15, g) DS04ZR1, h) DS04ZR4 e i) DS04ZR15.

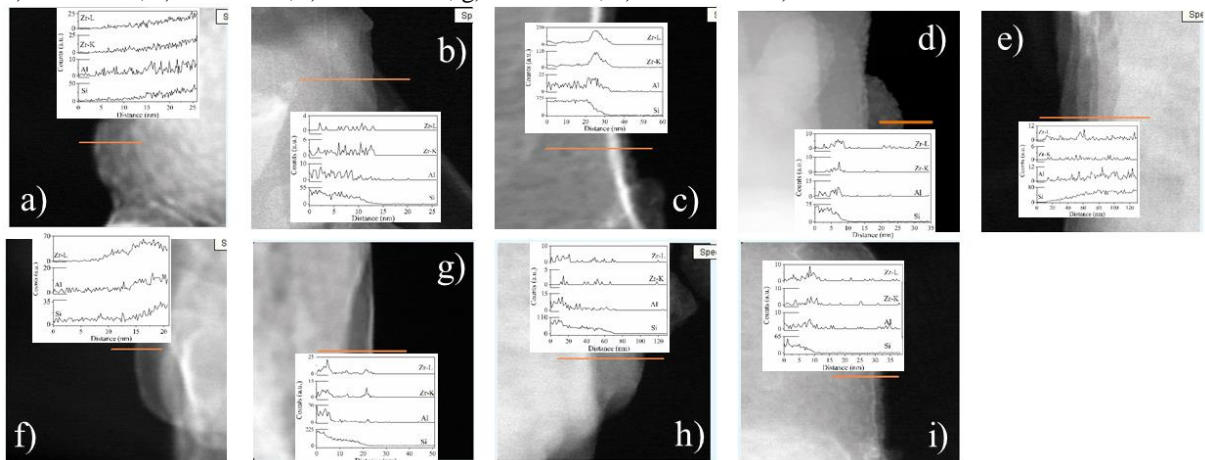
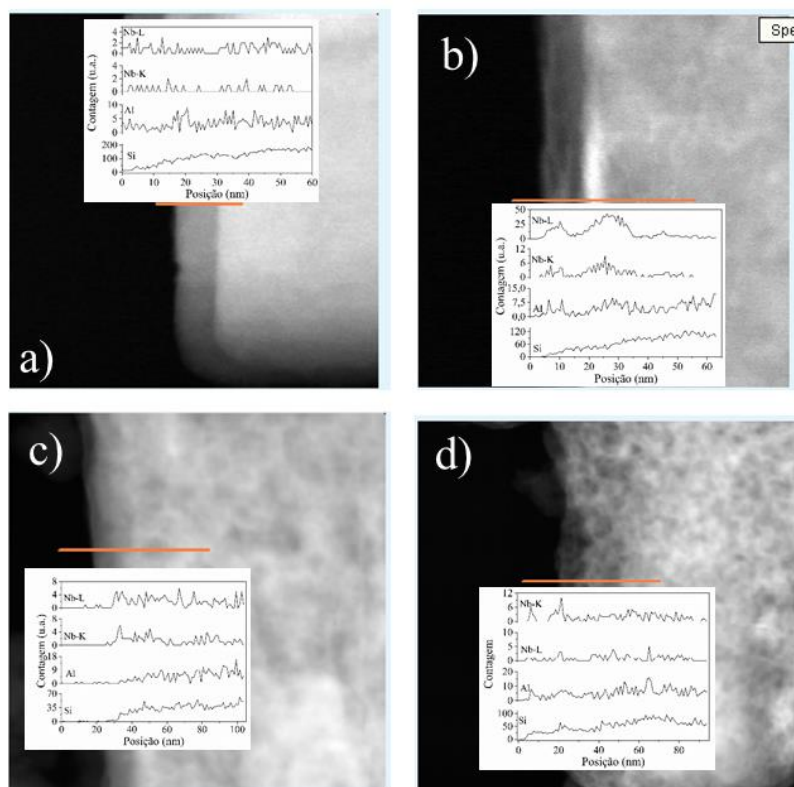
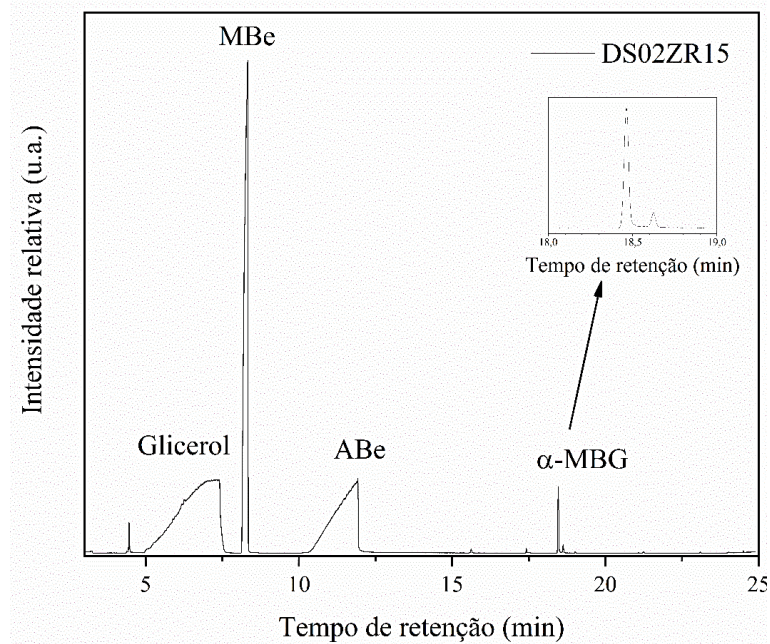


Figura F2 – Imagem em HAADF – STEM e linha de varredura das amostras a) DS02NB1, DS02NB15, c) DS04NB1 e d) DS04NB4.



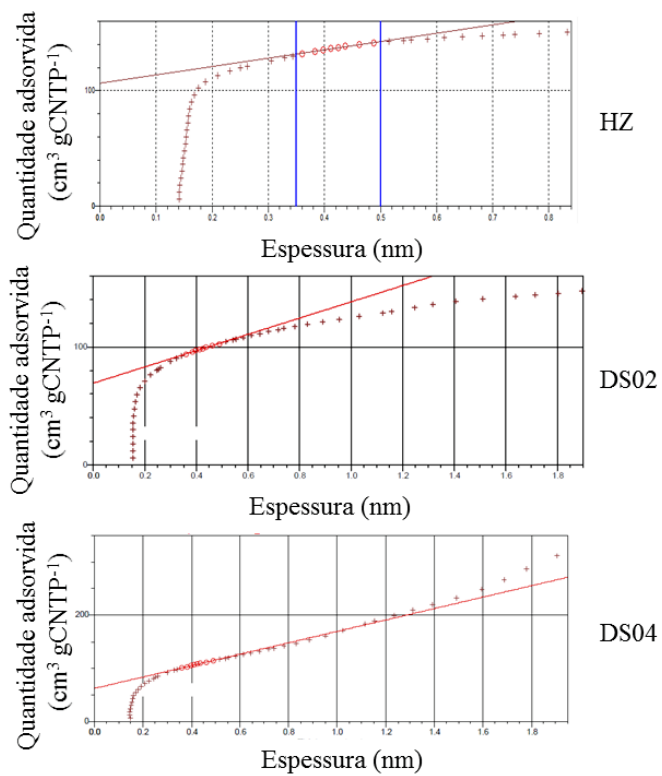
APENDICE G

Figura G1 – Cromatograma da alíquota da reação utilizando a amostra DS02ZR15 como catalisador.



Fonte: Acervo próprio

Figura G2 – t-plot das amostras HZ, DS02 e DS04.



ANEXO A

A seguir estão as equações utilizadas para o cálculo das propriedades termodinâmicas e diâmetro cinético das moléculas de glicerol, MBe, ABe e α -MBG constantes no Apêndice E (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002; JOBACK; REID, 1987).

$$T_b = 198,2 + \Sigma_{grupos} \quad A1$$

$$T_f = 122,5 + \Sigma_{grupos} \quad A2$$

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 * \Sigma_{grupos} - (\Sigma_{grupos})^2 \right]^{-1} \quad A3$$

$$P_c = (0,113 + 0,032\eta_a - \Sigma_{grupos})^{-2} \quad A4$$

$$V_c = 17,5 + \Sigma_{grupos} \quad A5$$

$$\sigma = 0,841(V_c)^{1/3} \quad A6$$

$$\sigma = 2,44 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3} \quad A7$$

$$\sigma = 1,234(MM)^{1/3} \quad A8$$

Onde:

T_b = temperatura de ebulição em Kelvin na $P = 1$ atm

T_f = temperatura de fusão na $P = 1$ atm

Σ_{grupos} = somatório da propriedade referente aos diferentes grupos químicos constituintes da molécula.

T_c = temperatura crítica

P_c = pressão crítica

V_c = volume crítico

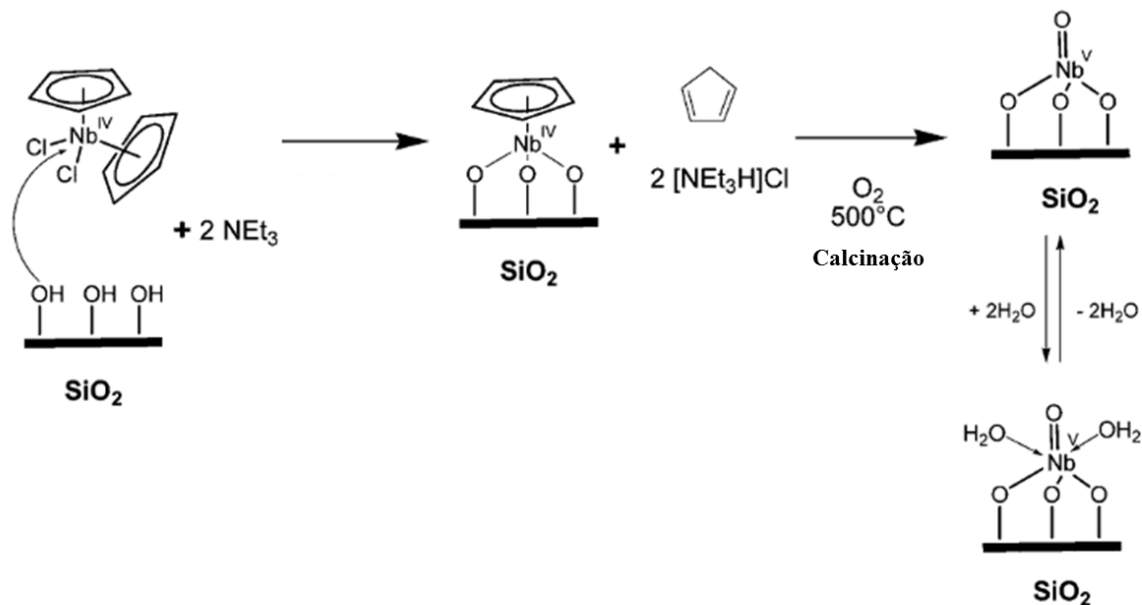
η_a = número de átomos que constituem a molécula.

σ = diâmetro cinético de cada molécula

MM = massa molecular de cada molécula.

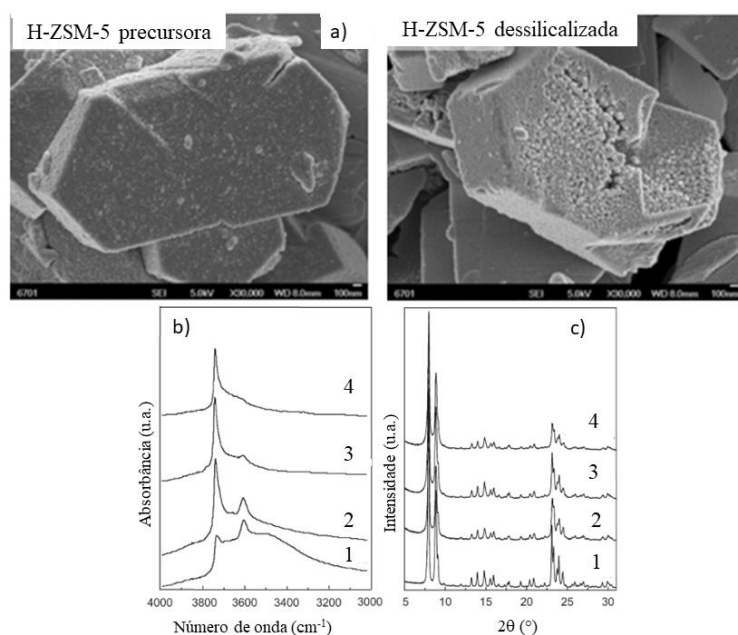
ANEXO B

Figura Anexo B1 – Mecanismo de incorporação de Nb na estrutura de uma sílica mesoporosa MCM-41 em etapas utilizando dicloreto de nioboceno. As sílicas sofreram pré-tratamento térmico com ar seco a 500 °C durante 1h.



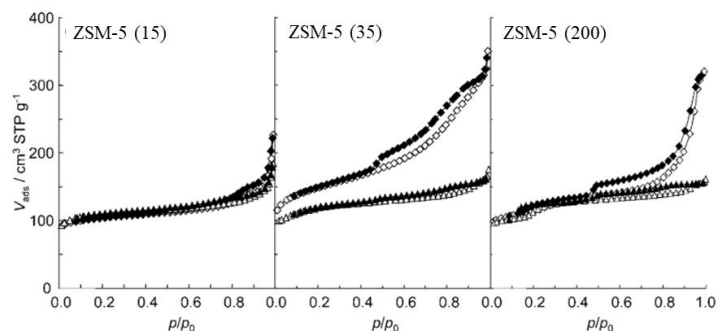
Fonte: adaptado de Tiozzo et al., 2013a

Figura Anexo B2 – a) Zeólita H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 15,7$) dessilicalizada por solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; 4 h, 70°C ; obtidas por YUAN et al., 2014. b) e c) o número 1 é referente à zeólita H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 35$) precursora e o número 2 indica a amostra dessilicalizada por solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Os demais números referem-se a outros tipos de tratamento pós-síntese que não serão discutidos neste texto; obtidas por GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006. Apesar das imagens serem de fontes diferentes, a totalidade da imagem tem o objetivo de mostrar algumas das consequências do tratamento de dessilicalização de amostras de zeólitas H-ZSM-5.



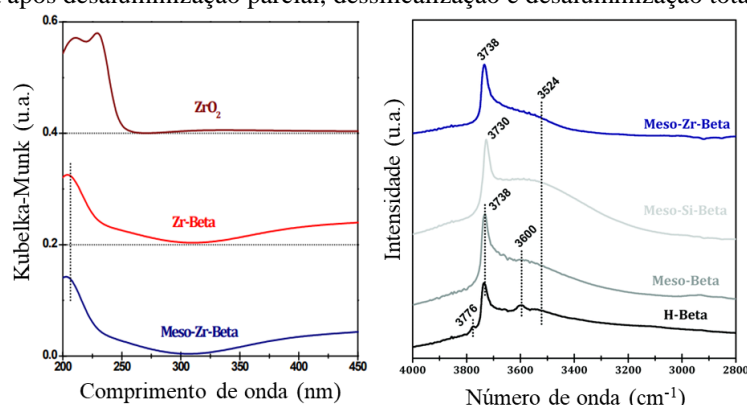
Fonte: adaptado de GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2006; YUAN et al., 2014.

Figura Anexo B3 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de três zeólitas ZSM-5 comerciais. Cada gráfico apresenta duas isotermas; uma da amostra precursora e outra da amostra após tratamento de dessilicalização. Condições do tratamento ($\text{NaOH } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$, temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 30 min). Símbolos vazios indicam a adsorção de N_2 e símbolos cheios indicam a dessorção. O número entre parênteses indica a razão Si/Al de cada uma das zeólitas antes da dessilicalização.



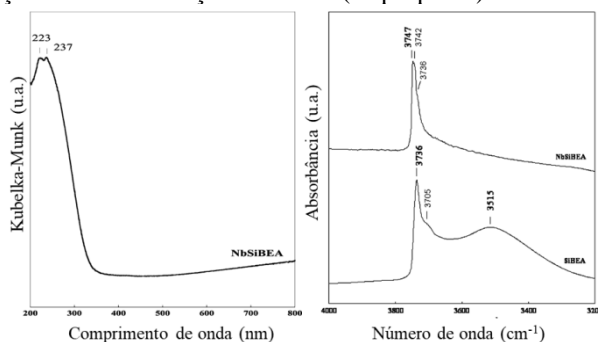
Fonte: adaptado de Groen et al., 2005.

Figura Anexo B4 – DRS-UV-VIS e DRIFTS de zeólitas beta obtidas por incorporação de Zr após tratamento de desaluminização e incorporação no estado sólido (Zr-Beta) e desaluminização parcial, dessilicalização e desaluminização total (Meso-Zr-Beta) utilizando Cp_2ZrCl_2 como precursor metálico. H-Beta se refere à amostra precursora, Meso-Beta a amostra precursora dessilicalizada após desaluminização parcial e Meso-Si-Beta se refere a amostra precursora após desaluminização parcial, dessilicalização e desaluminização total.



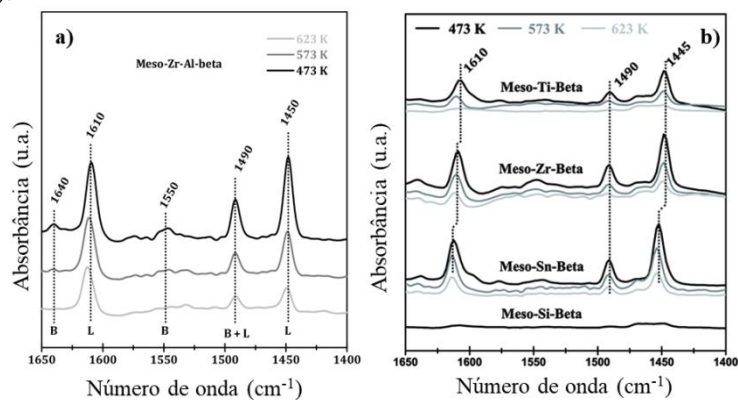
Fonte: adaptado de TANG et al., 2015.

Figura Anexo B5 – DRS-UV-VIS e DRIFTS de zeólitas beta obtidas por incorporação de Nb após tratamento de desaluminização e incorporação com uma solução alcoólica (isopropanol) utilizando etóxido de nióbio.



Fonte: adaptado de TIELENS; SHISHIDO; DZWIGAJ, 2010.

Figura Anexo B6 – FTIR utilizando piridina como molécula sonda. Em ambos os espectros está sendo demonstrado o efeito do aumento da temperatura de dessorção e a evolução das bandas referente à vibração da molécula de piridina adsorvida em SAB e em SAL. a) Incorporação de Zr em uma zeólita beta após desaluminização parcial por ácido oxálico, seguido de dessilicização e posterior desaluminização total com ácido nítrico (SONG et al., 2017) e b) mesmo procedimento do que em a), no entanto comparando Ti, Zr e Sn em zeólita beta (TANG et al., 2015a).



Fonte: adaptado de SONG et al., 2017; TANG et al., 2015.

