

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRUNA PES NICOLA

Sistemas Catalíticos de Ni(II) com 2,2'-Dipiridilamina: Do Meio Homogêneo à Heterogeneização em Zeólitas MFI Hierárquicas e Aplicação em Oligomerização do Etileno

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química.

Porto Alegre, março de 2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRUNA PES NICOLA

Sistemas Catalíticos de Ni(II) com 2,2'-Dipiridilamina: Do Meio Homogêneo à Heterogeneização em Zeólitas MFI Hierárquicas e Aplicação em Oligomerização do Etileno

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química.

Prof^a. Dr^a. Katia Bernardo Gusmão
Orientadora

Prof. Dr. David Pedro Serrano Granados
Coorientador e Supervisor do estágio de Doutorado Sanduíche no
IMDEA Energía (Espanha)

Porto Alegre, março de 2026

CIP - Catalogação na Publicação

Nicola, Bruna Pes
Sistemas Catalíticos de Ni(II) com
2,2'-Dipiridilamina: Do Meio Homogêneo à
Heterogeneização em Zeólitas MFI Hierárquicas e
Aplicação em Oligomerização do Etileno / Bruna Pes
Nicola. -- 2026.
321 f.
Orientadora: Katia Bernardo Gusmão.

Coorientador: David Pedro Serrano Granados.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2026.

1. oligomerização do etileno. 2. sistemas
heterogeneizados de níquel. 3. zeólitas MFI
hierárquicas. 4. morfologia dendrítica. 5.
decomposição catalítica do metano. I. Bernardo Gusmão,
Katia, orient. II. Serrano Granados, David Pedro,
coorient. III. Título.

A presente Tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2020 e janeiro de 2026, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e no IMDEA-Energia (Móstoles/Espanha) no período de Fevereiro de 2024 à Julho de 2024, sob Orientação da Professora Doutora Katia Bernardo Gusmão e Coorientação do Professor Doutor David Pedro Serrano. A Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza – UFRGS – Titular

Prof. Dr. Christian Wittee Lopes – UFPR – Titular

Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue – PUC-RS – Titular

Prof. Dr. Rafael Stieler – PPGQ/UFRGS - Titular

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todo o amor, carinho, apoio, confiança, paciência e dedicação. Obrigada por apoiarem as minhas escolhas profissionais e viabilizarem que eu me tornasse doutora em Química, mesmo não sendo o caminho mais fácil a ser trilhado, e por sempre se demonstrarem tão orgulhosos das minhas conquistas. Em especial, destaco o agradecimento à minha mãe, que viveu de maneira tão presente e intensa este último ano de doutorado, por absolutamente toda a ajuda e apoio incondicional nesta etapa. À minha irmã Silvana, pela ajuda e apoio ao longo de todo este processo.

Ao Douglas, meu parceiro de trajetória e de vida, por caminhar ao meu lado em todos os momentos desta jornada, dividindo comigo as dores e as delícias de mais esta etapa sempre com muito amor, carinho, cumplicidade, paciência e apoio constantes, por estar sempre presente e por nunca soltar a minha mão.

À memória de Marisa, pela generosidade infinita, carinho, incentivo e apoio ao longo deste caminho, que, apesar de sua ausência hoje, sem dúvida seguem presentes em cada conquista que ajudou a tornar possível.

Aos inúmeros amigos que estiveram ao meu lado ao longo dessa longa trajetória, dos momentos de maior alegria aos mais sombrios, especialmente pelo apoio, amor e amizade com os quais sempre pude contar: Aline, Kate, Anita, Duda e Leo, Chris e Fran, Viviane, Tati e Luciana. Não posso deixar de mencionar também os amigos que a vida me presenteou: Tiago, Julia, Mari, Lenon e Douglas, que tornaram minha rotina fora da universidade muito mais leve, divertida e saudável, física e mentalmente.

Aos colegas de disciplinas e do Laboratório de Reatividade e Catálise, pelo companheirismo diário e por, na grande maioria das vezes, tornarem os dias mais leves.

Aos professores do Instituto de Química, pela contribuição na minha formação, e aos técnicos e bolsistas, pela colaboração na elaboração deste trabalho.

Ao Instituto de Química da UFRGS, por ser minha casa há tantos anos, ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH 50.1 – Química do Petróleo e Energias Limpas), e aos órgãos de fomento CNPq, Finep e Fapesp, pela bolsa concedida e pelos auxílios financeiros.

Ao meu coorientador, Professor David Serrano, pela oportunidade de desenvolver parte deste trabalho no IMDEA Energía, pela acolhida em seu grupo de pesquisa (Unidade de Processos Termoquímicos) e pelos valiosos ensinamentos compartilhados ao longo deste período, que contribuíram não apenas para este trabalho, mas também para minha formação e trajetória profissional, sempre conduzidos com muita paciência, atenção e gentileza.

Às então pesquisadoras de pós-doutorado Elena, pelos ensinamentos e por me acompanhar ao longo dos seis meses em que estive no IMDEA, e Mara, por toda a ajuda, paciência e disponibilidade durante e, principalmente, após esse período.

Aos técnicos e funcionários do IMDEA, e em especial aos colegas da Unidade de Processos Termoquímicos, pela recepção tão acolhedora, pela gentileza constante e por tornarem essa oportunidade uma experiência única e transformadora. Em especial, agradeço a Maria, Ainhoa, Bea, Ana, Dani, Lúcia, Mauri, Sinay, Nacho e Jenni, por sempre me tratarem com tanto carinho e por terem sido também bons amigos.

Por fim, à minha orientadora, Professora Katia Gusmão, pela orientação ao longo dos últimos 13 anos, por investir em mim, me proporcionar tantas oportunidades, por contribuir para a minha formação pessoal e profissional e pela amizade desenvolvida ao longo desse caminho.

Produção científica desenvolvida no período

Publicações Científicas

- Masson, G. H. C.; **Nicola, B. P.**; Santos, D. H. N.; Machado, A. E. H.; Pinto Bernardes, Y. R. C.; Goi, B. E.; Bernardo-Gusmão, K.; Carvalho-Jr, V. P., “Tailored Ru-Ni Heterobimetallic Complexes as Dual Catalysts for ROMP of Norbornene and Ethylene Oligomerization.” – submetido na revista *Results in Chemistry*.
- **Nicola, B. P.**; Giner, E. A.; Romay, M.; Alonso-Doncel, M.; Bernardo-Gusmão, K.; Gómez-Pozuelo, G.; Pizarro, P.; Serrano, D. P.; “Challenging the deactivation resistance of Co/Cu-dendritic ZSM-5 zeolites in methane pyrolysis for clean hydrogen”. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2026**, 401, p. 113939.
- Zanette, T.; Variani, Y. M.; **Nicola, B. P.**; Gutiérrez-Tarriño, S.; Cerezo-Navarrete, C.; Agostini, G.; Oña-Burgos, P.; Lopes, C. W.; Bernardo-Gusmão, K. “Synthesis of NiZn-based paddle-wheel metal-organic framework and its use as a catalytic precursor for ethylene dimerization”. *Catalysis Today*, **2025**, 444, p. 114988.
- Variani, Y. M.; Lopes, C. W.; **Nicola, B. P.**; Meira, D. M.; Pergher, S. B. C.; Bernardo-Gusmão, K. “Activated carbon fibers as support for nickel diimine complexes and its application in ethylene oligomerization.” *New Journal of Chemistry*, **2020**, v. 44, p. 15100-15108.

Trabalhos publicados em anais de congressos

- Alonso-Doncel, M. M.; Briones, L.; Gómez-Pozuelo, G.; de la Calle, D.; Cueto, J.; **Nicola, B. P.**; Bernardo-Gusmão, K.; Giner, E. A.; Escola, J. M.; Serrano, D. P. “Second-Generation Dendritic ZSM-5 Zeolites: Efficient and Versatile Catalysts for Green Chemistry and Clean Energy Applications.” 16th European Congress on Catalysis (EUROPACAT), 2025, Trondheim - Noruega. (Pôster)
- Zanette, T.; **Nicola, B. P.**; Variani, Y. M.; Gutierrez-Tarrino, S.; Navarrete, C. C.; Agostini, G.; Ona-Burgos, P.; Lopes, C. W.; Bernardo-Gusmão, K. Synthesis And Characterization of Bimetallic MOFs as Catalytic Precursors in Ethylene Oligomerization In: 9th Latin American Symposium on Coordination

and Organometallic Chemistry (SILQCOM9), 2024, Havana - CUBA. (Apresentação Oral)

- **Nicola, B. P.**; Paixão, D. B.; Lopes, C. W.; Schneider, P. H.; Bernardo-Gusmão, K. *“Desenvolvimento de novos sistemas catalíticos contendo ligantes N,N-quelantes visando a oligomerização de etileno.”* XXIX Congresso Ibero-americano de Catálise, 2024, Bilbao. (Apresentação Oral)
- Zanette, T.; Variani, Y. M.; **Nicola, B. P.**; Gutiérrez-Tarriño, S.; Agostini, G.; Oña-Burgos, P.; Lopes, C. W.; Bernardo-Gusmao, K. *“Bimetallic Ni/Zn pillared-layered MOFs applied as catalytic precursors on the oligomerization of ethylene.”* XXIX Congresso Ibero-americano de Catálise, 2024, Bilbao. (Apresentação Oral)
- **Nicola, B. P.**; Paixão, D. B.; Lopes, C. W.; Schneider, P. H.; Bernardo-Gusmão, K. *“Desenvolvimento de novos sistemas catalíticos contendo ligantes N,N-quelantes visando a oligomerização de etileno.”* XXII Congresso Brasileiro de Catálise - 22° CBCat, 2023, Bento Gonçalves - RS. (Pôster)
- Zanette, T.; **Nicola, B. P.**; Gutiérrez-Tarriño, S.; Agostini, G.; Oña-Burgos, P.; Lopes, C. W.; Bernardo-Gusmão, K. *“MOFs bimetalicos baseados em Ni e Zn aplicados na oligomerização do eteno.”* XXII Congresso Brasileiro de Catálise - 22° CBCat, 2023, Bento Gonçalves - RS. (Apresentação Oral)
- Masson, G. H. C.; **Nicola, B. P.**; Nunes, D. H. S.; Bernardo-Gusmão, K.; Carvalho-JR, V. P. *“Heterobimetallic Ru(II)-Ni(II) complexes as promising catalysts for coupling mechanistically incompatible catalytic reactions: ROMP and ethylene oligomerization.”* 6th EuChemS Inorganic Chemistry Conference, 2023, Viena. (Pôster)
- Masson, G. H.C.; **Nicola, B. P.**; dos Santos, D.H. N.; Goi, B. E.; Bernardo-Gusmão, K.; Carvalho Jr., V. P. *“Multifunctional heterobimetallic RuII/NiII complex linked by an N,N,O ligand and synergic effect in catalysis.”* 46° Reunião Anual da SBQ (RASBQ), 2023, Águas de Lindóia. (Pôster)
- Zanette, T.; Lopes, C. W.; **Nicola, B. P.**; Bernardo-Gusmão, K.; Agostini, G.; Gutiérrez-Tarriño, S.; Oña-Burgos, P. *“Ethylene oligomerization using Ni-based paddle-wheel MOFs.”* XXVIII Congresso Ibero-americano de Catálise (CICat), 2022, Natal. (Apresentação Oral)

RESUMO

A oligomerização do etileno constitui uma rota industrial central para a produção de α -olefinas lineares (LAOs), intermediários estratégicos para a fabricação de polietilenos e outros insumos petroquímicos. Catalisadores à base de níquel destacam-se pela elevada reatividade frente a olefinas, porém apresentam como principal limitação o controle de seletividade. Nesse contexto, esta tese investiga estratégias para modular a atividade e a seletividade na oligomerização do etileno por meio da combinação entre o desenho do ambiente de coordenação do Ni, via ligantes N,N'-quelantes, e a heterogeneização de sistemas homogêneos em suportes zeolíticos hierarquicamente estruturados, com ênfase em materiais MFI de morfologia dendrítica e em sua modificação composicional por inserção e coinserção de Al, Co e Cu. Inicialmente, complexos de Ni(II) contendo 2,2'-dipiridilamina (*dpa*), 2,2'-bipiridina (*bpy*) e 1,10-fenantrolina (*phen*) foram sintetizados, caracterizados e avaliados cataliticamente, estabelecendo-se condições ótimas de ativação. Em seguida, foram desenvolvidas rotas sintéticas para a obtenção de suportes MFI hierárquicos, evidenciando o papel central do alumínio na formação da nanoarquitetura dendrítica e a modulação de propriedades texturais e químicas por meio do controle de parâmetros sintéticos. A etapa principal consistiu na heterogeneização do sistema baseado em *dpa* em suportes MFI selecionados, demonstrando correlação entre acidez, acessibilidade e desempenho catalítico. O sistema heterogeneizado em suporte dendrítico contendo alumínio (Si/Al=25) apresentou atividade comparável ao análogo homogêneo e seletividade superior para C₄ e α -C₄, enquanto a presença de cobre revelou efeito sinérgico, ampliando a atividade sem prejuízo da seletividade. De forma complementar, materiais MFI com diferentes composições e morfologias, foram avaliados como catalisadores heterogêneos na decomposição catalítica do metano, empregada como reação-modelo com forte efeito de desativação e como rota promissora para a produção de hidrogênio de alta pureza, livre de emissões de CO_x.

Palavras-chave: oligomerização do etileno; α -olefinas lineares; 2,2'-dipiridilamina; sistemas heterogeneizados de níquel; zeólitas MFI hierárquicas; morfologia dendrítica; decomposição catalítica do metano; produção de H₂ livre de CO_x.

ABSTRACT

Ethylene oligomerization is a key industrial route to produce linear alpha-olefins (LAOs), which are strategic intermediates for the manufacture of polyethylenes and other petrochemical products. Nickel-based catalysts are distinguished by their high reactivity toward olefins; however, their main limitation lies in selectivity control. In this context, this thesis investigates strategies to modulate activity and selectivity in ethylene oligomerization through a combined approach involving the design of the nickel coordination environment using N,N'-chelating ligands and the heterogenization of homogeneous systems on hierarchically structured zeolitic supports, with emphasis on dendritic MFI materials and their compositional modification by insertion and co-insertion of Al, Co, and Cu. Initially, Ni(II) complexes containing 2,2'-dipyridylamine (*dpa*), 2,2'-bipyridine (*bpy*), and 1,10-phenanthroline (*phen*) were synthesized, characterized, and catalytically evaluated, establishing optimal activation conditions. Subsequently, synthetic routes were developed for the preparation of hierarchical MFI supports, highlighting the central role of aluminum in the formation of the dendritic nanoarchitecture and the modulation of textural and chemical properties through the control of synthetic parameters. The main stage consisted of the heterogenization of the *dpa*-based system on selected MFI supports, demonstrating a clear correlation between acidity, accessibility, and catalytic performance. The heterogenized system supported on an aluminum-containing dendritic material (Si/Al = 25) exhibited activity comparable to that of the homogeneous analogue and superior selectivity toward C₄ and α-C₄ products, while the presence of copper revealed a synergistic effect, enhancing activity without compromising selectivity. In a complementary study, MFI materials containing Co, Cu, Al/Co, and Al/Cu with different morphologies were evaluated as heterogeneous catalysts for the catalytic decomposition of methane, employed as a model reaction with a strong deactivating effect and as a promising route to produce high-purity, CO_x-free hydrogen.

Keywords: ethylene oligomerization; linear alpha-olefins; 2,2'-dipyridylamine; heterogenized nickel systems; hierarchical MFI zeolites; dendritic morphology; catalytic methane decomposition; CO_x-free hydrogen production.

LISTA DE FIGURAS

Introdução

Figura 1.1. Estruturas moleculares dos ligantes N,N'-quelantes à base de piridina comumente empregados em catálise homogênea: (a) 2,2'-bipiridina (*bpy*), (b) 1,10-fenantrolina (*phen*) e (c) 2,2'-dipiridilamina (*dpa*).. 4

Revisão Bibliográfica

Figura 2.1. Relação entre olefinas leves, intermediários petroquímicos e suas aplicações industriais. 9

Figura 2.2. Representação esquemática do mecanismo de Cossee–Arlman aplicado à oligomerização do etileno. 12

Figura 2.3. Representação esquemática do mecanismo de metalaciclo aplicado à oligomerização do etileno..... 14

Figura 2.4. Comparação de cocatalisadores alquilalumínio quanto à razão Cl/Al, acidez de Lewis e poder alquilante. 16

Figura 2.5. Linha do tempo dos principais marcos históricos no desenvolvimento de sistemas catalíticos à base de níquel e de processos industriais para oligomerização e dimerização de olefinas leves. 18

Figura 2.6. Exemplificação do conceito *ship-in-a-bottle*. A figura tem caráter conceitual e ilustrativo, não correspondendo a um sistema catalítico específico discutido neste trabalho. 24

Figura 2.7. Esquema comparativo entre catalisadores SOMC e catalisadores homogêneos suportados. 26

Figura 2.8. Representação esquemática da funcionalização do SBA-15 com unidades bipiridínicas (L1), em diferentes concentrações, seguida da coordenação de NiCl₂ para obtenção de sistemas heterogeneizados do tipo (bpy)Ni(II)Cl₂ suportados. 27

Figura 2.9. Representação esquemática da estrutura do MOF UiO-66 e da incorporação de sítios isolados de Ni acessíveis ao substrato..... 29

Figura 2.10. Representação esquemática da formação do COF imínico PD-TPA e da posterior incorporação de centros metálicos Ni(II) e Cr(III) por coordenação às unidades imínicas da rede..... 30

Figura 2.11. Esquema geral da estratégia de funcionalização de ligantes β -diimina, ancoragem covalente em suportes sólidos e posterior complexação com Ni(II).	34
Figura 2.12. Ilustração esquemática das diferenças de acessibilidade estrutural aos centros metálicos ancorados em nanoarquiteturas de argilas porosas, comparando argila comercial (CSNa ⁺), arquitetura bidimensional (CS2D) e tridimensional (CS3D).	44
Figura 2.13. Representação esquemática da progressão racional de suportes sólidos investigados para a heterogeneização de complexos β -diimina de Ni(II) via ancoragem covalente.	47
Figura 2.14. Representação esquemática de complexos do tipo Grubbs (a) e do tipo Brookhart (b), amplamente empregados em reações de transformação de olefinas.....	49
Figura 2.15. Conformações do ligante 2,2'-dipiridilamina (a) e modos de coordenação associados a complexos derivados de <i>dpa</i> (b).....	51
Figura 2.16. Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo dipiridilamina avaliados na oligomerização do etileno: (a) complexos binucleares reportados por Mapolie e colaboradores ^[50] ; (b) complexos com ligantes contendo unidades quinolínicas reportados por Kempe e colaboradores. ^[51]	53
Figura 2.17. Progressão estrutural das zeólitas, partindo da unidade primária de construção (TO ₄), passando pela formação de unidades secundárias de construção (SBUs), até a geração de diferentes topologias zeolíticas.....	58
Figura 2.18. Ilustração da classificação das zeólitas quanto à dimensionalidade do sistema de canais (1D, 2D e 3D).....	60
Figura 2.19. Ilustração esquemática dos principais tipos de seletividade de forma em zeólitas.	63
Figura 2.20. Classificação das espécies de alumínio relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, originadas de alumínio extrarrede (EFAI), alumínio associado à rede (FAAI) e alumínio na rede (FAI).	65
Figura 2.21. Representação esquemática do processo de desaluminação da zeólita Y por tratamento hidrotérmico severo (<i>steaming</i>).....	70
Figura 2.22. Representação esquemática da influência do teor de Al na dessilicação de zeólitas MFI em solução de NaOH e do mecanismo de formação de poros associado.	71

Figura 2.23. Representação ilustrativa da interação do agente de silanização (PHAP - fenilaminopropil) com unidades protozeolíticas de ZSM-5 na presença do agente direcionador de estrutura (TPA ⁺).....	74
Figura 2.24. Ilustração esquemática das etapas de formação da zeólita ZSM-5 dendrítica.....	79
Figura 2.25. Representação esquemática da localização de espécies metálicas confinadas em sistemas zeolíticos. (a) Zeólitas contendo metal, com átomos metálicos incorporados à (b) rede cristalina e (c) a sítios associados à rede; (d) Zeólitas trocadas com metal, com cátions metálicos localizados em posições extrarrede trocáveis; (e) Compósitos metal@zeólita com (f) átomos ou <i>clusters</i> metálicos extrarrede (< 1 nm); e (g) nanopartículas metálicas extrarrede (> 1 nm) fixadas no interior dos cristais zeolíticos mediante ruptura local da rede para acomodar o tamanho da nanopartícula.....	82

Capítulo 1

Figura 3.1. Procedimento de síntese do ligante 2,2'-dipiridilamina (dpa).	95
Figura 3.2. Síntese dos complexos [Ni(<i>dpa</i>)Br ₂] (a), [Ni(<i>bpy</i>)Br ₂] (b) e [Ni(<i>phen</i>)Br ₂] (c).	95
Figura 3.3. Espectros de infravermelho dos ligantes livres e seus respectivos complexos <i>dpa</i> e [Ni(<i>dpa</i>)Br ₂] (a), <i>bpy</i> e [Ni(<i>bpy</i>)Br ₂] (b) e <i>phen</i> e [Ni(<i>phen</i>)Br ₂] (c).	101
Figura 3.4. Espectro ESI ⁺ (a), perfil isotópico experimental (b) e perfil isotópico teórico (c) do complexo [Ni(<i>dpa</i>)Br] ⁺	103
Figura 3.5. Espectro ESI ⁺ (a), perfil isotópico experimental (b) e perfil isotópico teórico (c) do complexo [Ni(<i>bpy</i>)Br] ⁺	104
Figura 3.6. Espectro ESI ⁺ (a), perfil isotópico experimental (b) e perfil isotópico teórico (c) do complexo [Ni(<i>phen</i>) ₂ Br] ⁺	104
Figura 3.7. Espectros XANES normalizados na borda K do Ni (a) e Magnitude da Transformada de Fourier dos sinais EXAFS (b) do complexo [Ni(<i>dpa</i>)Br ₂].	105
Figura 3.8. Estrutura molecular do complexo [Ni(<i>dpa</i>)(H ₂ O) ₃ Br]Br obtida por difração de raios X de monocristal.	106
Figura 3.9. Mecanismo de ativação dos precursores catalíticos (azul), oligomerização do etileno (preto) e isomerização de produtos (vermelho). ...	109

Figura 3.10. Resultados de atividade catalítica em função do precursor catalítico e co-catalisador utilizado.	110
Figura 3.11. Escala de poder ácido e poder alquilante dos co-catalisadores frequentemente estudados, e suas respectivas estruturas.	111
Figura 3.12. Atividade catalítica em função da razão Al/Ni (a); F.R. e seletividade de produtos em função da razão Al/Ni (b, d, f); e seletividade dentro da fração C ₄ (c, e, g) para os precursores catalíticos [Ni(<i>bpy</i>)Br ₂], [Ni(<i>dpa</i>)Br ₂] e [Ni(<i>phen</i>)Br ₂], respectivamente.	114
Figura 3.13. Representação do equilíbrio entre propriedades estruturais e eletrônicas nos complexos estudados.	116

Capítulo 2

Figura 4.1. Metodologia geral aplicada para a síntese dos materiais.	123
Figura 4.2. Difrátogramas de raios X dos materiais com razões Si/Al igual a 25 (a), 30 (b) e 40 (c), após a calcinação.	130
Figura 4.3. Imagens de MET das amostras Al-MFI(d) ₍₂₅₎ (a-d), Al-MFI(d) ₍₃₀₎ (e-f) e Al-MFI(d) ₍₄₀₎ (i-l).	131
Figura 4.4. Imagens de MET da amostra Al-MFI(d) ₍₂₅₎ , destacando os domínios cristalinos presentes ao longo das nanounidades que compõem as ramificações das estruturas dendríticas.	132
Figura 4.5. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e sua respectiva distribuição de tamanho de poros para os materiais Al-MFI(d) ₍₂₅₎ (a e b), Al-MFI(d) ₍₃₀₎ (c e d) e Al-MFI(d) ₍₄₀₎ (e e f).	133
Figura 4.6. Espectros de RMN de ²⁹ Si-MAS das amostras calcinadas Al-MFI(d) ₍₂₅₎ (a), Al-MFI(d) ₍₃₀₎ (b) e Al-MFI(d) ₍₄₀₎ (c).	134
Figura 4.7. Espectros de RMN de ²⁷ Al-MAS das amostras calcinadas Al-MFI(d) ₍₂₅₎ (a), Al-MFI(d) ₍₃₀₎ (b) e Al-MFI(d) ₍₄₀₎ (c).	136
Figura 4.8. Concentração de sítios ácidos de Brønsted (a) e de Lewis (b) em diferentes temperaturas, medidos por Py-FTIR.	137
Figura 4.9. Difrátogramas de raios X dos materiais sintetizados com diferentes fontes metálicas: CoCl ₂ (a), Co(NO ₃) ₂ (b), CuCl ₂ (c) e Cu(NO ₃) ₂ (d).	138
Figura 4.10. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e sua respectiva distribuição de tamanho de poros para os materiais sintetizados com diferentes	

fontes metálicas: CoCl_2 (a e b), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (c e d), CuCl_2 (e e f) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (g e h).	140
Figura 4.11. Imagens de MET obtidas para os materiais sintetizados com diferentes fontes metálicas: CoCl_2 (a e b), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (c e d), CuCl_2 (e e f) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (g e h).	141
Figura 4.12. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com soluções de impregnação com diferentes pHs dos materiais com Co (a) ou com Cu (b).	142
Figura 4.13. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e gráficos de distribuição de tamanho de poros para os materiais sintetizados a partir de soluções de impregnação com diferentes pHs dos materiais com Co (a e b) ou com Cu (c e d).	144
Figura 4.14. Imagens de MET obtidas para os materiais sintetizados com soluções de impregnação com diferentes pHs: 13,67 (a e b, para Cu e Co, respectivamente), 11,80 (c), 10,76 (d) 10,23 (e) e 10,17 (f) para as amostras com Co.	147
Figura 4.15. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com diferentes tempos de cristalização, em pH fixo de 10,76, para os materiais com cobalto (a) e cobre (b).	149
Figura 4.16. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e gráficos de distribuição de tamanho de poros referente ao estudo cinético de cristalização dos materiais com Co (a e b) e Cu (c e d).	150
Figura 4.17. Relação entre cristalinidade relativa e superfície externa dos materiais ao longo do estudo cinético.	152
Figura 4.18. Imagens de MET dos materiais sintetizados com diferentes tempos de cristalização. As imagens a–e correspondem às amostras com cobalto e f–j às amostras com cobre, abrangendo tempos de 6 h a 3 dias.	153
Figura 4.19. Concentração de sítios ácidos em função da temperatura para os materiais $\text{Co-MFI}_{(10,76)}$ e $\text{Cu-MFI}_{(10,76)}$.	154
Figura 4.20. Análises de STEM-EDS da amostra $\text{Co-MFI}_{(10,76)}$: (a) espectro global; (b) imagem sobreposta dos elementos; (c–e) mapas elementares de Si, O e Co.	155
Figura 4.21. Análises de TEM-EDS da amostra $\text{Cu-MFI}_{(10,76)}$: (a) micrografia eletrônica de transmissão; (b) espectro global de EDS.	156

Figura 4.22. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados por impregnação de IPA e MCl_2 em presença de TPAOH 20%, para Co (a) e Cu (b).	158
Figura 4.23. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais sintetizados através da co-inserção de Al/Co (a e b) e Al/Cu (c e d).	158
Figura 4.24. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e sua respectiva distribuição de tamanho de poros para os materiais sintetizados com Co (a e b) e Cu (c e d).	159
Figura 4.25. Difratogramas de raios X dos materiais impregnados com	162
Figura 4.26. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais impregnados com Co e Cu em diferentes pHs.	163
Figura 4.27. Isotermas de fisissorção de argônio e distribuições de tamanho de poros (PSD) para os materiais impregnados com Al/Co e Al/Cu a diferentes pHs.	164
Figura 4.28. Difratogramas de raios X (DRX) das amostras impregnadas com Co (a) e Cu (b) no XG-Si/Al com TPAOH a 20%.	166
Figura 4.29. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras obtidas por impregnação de Co (a-b) e Cu (c-d).	167
Figura 4.30. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e distribuições de tamanho de poros dos materiais impregnados com Co (a-b) e Cu (c-d).	168
Figura 4.31. Espectros de XPS de (a) Co 2p, (b) Cu 2p _{1/2} e (c) Cu 2p _{3/2} das amostras Co-Al-MFI _(XG) e Cu-Al-MFI _(XG) .	170
Figura 4.32. Difratogramas de raios X dos materiais M-MFI _(10,76, 1d) (menor escala) e M-MFI(m) (maior escala), onde M = Co ou Cu.	172
Figura 4.33. Micrografias de MET dos materiais Co-MFI(m) (a–d) e Cu-MFI(m) (e–h).	173
Figura 4.34. Isotermas de adsorção/dessorção de argônio (a–b) e distribuições de tamanho de poros por NL-DFT (c–f) dos materiais M-MFI _(10,76, 1d) e M-MFI(m), onde M = Co ou Cu. Distribuições em escala ampliada em (e–f).	174
Figura 4.35. Espectros de RMN de ²⁹ Si-MAS dos materiais M-MFI(m), onde (a) M = Co e (b) M = Cu, com atribuição das espécies Q ² , Q ³ e Q ⁴ .	176
Figura 4.36. Concentração de sítios ácidos em função da temperatura para os materiais Co-MFI(m) e Cu-MFI(m).	177

Figura 4.37. Difractogramas de raios X dos materiais M-Al-MFI _(XG) e M-Al-MFI(d), onde M = Co (a–b) e Cu (c–d).....	179
Figura 4.38. Micrografias de MET dos materiais M-Al-MFI(d) sintetizados em maior escala, onde M = Co (a–d) e Cu (e–h).	179
Figura 4.39. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio (a e c) e distribuições de tamanho de poros (c e d) dos materiais M-Al-MFI obtidos em menor e maior escala, onde M = Co ou Cu.....	180
Figura 4.40. Espectros de RMN de ²⁹ Si-MAS dos materiais M-Al-MFI(d) sintetizados em maior escala, onde M = Co (a) e Cu (b).	181
Figura 4.41. Concentração de sítios ácidos em função da temperatura para os materiais Co-Al-MFI(d) e Cu-Al-MFI(d).	183

Capítulo 3

Figura 5.1. Esquema representativo do processo de heterogeneização do ligante <i>dpa</i> nos suportes e posterior complexação com níquel.....	191
Figura 5.2. Difractogramas de raios X dos materiais heterogeneizados e de seus respectivos suportes.	195
Figura 5.3. Imagens de MET dos materiais heterogeneizados.....	196
Figura 5.4. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio (a, c, e) e distribuição de tamanho de poros (PSD) (b, d, f) dos materiais Al-MFI(d) _(Si/Al) heterogeneizados.....	197
Figura 2.5. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio (a e c) e distribuição de tamanho de poros (PSD) (b e d) dos materiais M-Al-MFI(d) heterogeneizados.....	199
Figura 5.6. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio (a e c) e distribuição de tamanho de poros (PSD) (b e d) dos materiais M-MFI(m) heterogeneizados.	199
Figura 5.7. Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (dTG) do ligante <i>dpa</i> (a) e dos materiais heterogeneizados (b–h).	200
Figura 5.8. Espectros de RMN de ²⁹ Si-MAS no estado sólido dos materiais heterogeneizados (a–g) e representação esquemática dos diferentes ambientes de silício possíveis (h).	204
Figura 5.9. Resultados da oligomerização de etileno com complexos de Ni(II) heterogeneizados: (a) Al-MFI(d) com diferentes razões Si/Al, comparados ao	

complexo em meio homogêneo; (b) materiais com Cu, em comparação ao Al-MFI(d) ₍₄₀₎ ; (c) materiais com Co, em comparação ao Al-MFI(d) ₍₄₀₎ ; e (d) comparação global entre todos os sistemas heterogeneizados e o complexo homogêneo.	212
Figura 5.10. (a) Difratoograma de raios X do catalisador [Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -Ni] após a reação, confirmando a preservação da cristalinidade da estrutura MFI. (b–d) Imagens de MET do mesmo material em diferentes escalas de ampliação...	213
Figura 5.11. Atividade catalítica e seletividade para α -C ₄ nos testes de reuso do catalisador [Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -Ni] na oligomerização de etileno;	215
Figura 5.12. (a) Difratoograma de raios X do catalisador [Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -Ni] após os testes de reuso. (b–d) Imagens de MET do mesmo material em diferentes magnificações.	216

Capítulo 4

Figura 6.1. Difratoogramas de raios X das amostras zeolíticas MFI calcinadas.	227
Figura 6.2. Isotermas de argônio (-186 °C) (à esquerda) e distribuições de tamanho de poros (à direita) das amostras de catalisadores calcinados: (a) Si-MFI, Cu-MFI(m) e Co-MFI(m); (b) Al-MFI(d1), Cu-Al-MFI(d) e Co-Al-MFI(d); (c) Al-MFI(d2), Cu/Al-MFI(d) e Co/Al-MFI(d).....	229
Figura 6.3. Imagens de TEM das amostras de zeólitas dendríticas Al-MFI (d1) e Al-MFI (d2).	231
Figura 6.4. Imagens de TEM das amostras de zeólitas dendríticas contendo Co ou Cu.....	232
Figura 6.5. Linhas espectrais de XPS de Co 2p (a-c) e O 1s (d-f) nas amostras zeolíticas Co-MFI(m) (a, d), Co-Al-MFI(d) (b, e) e Co/Al-MFI(d) (c, f).	234
Figura 6.6. Linhas espectrais de XPS de Cu 2p _{3/2} (a-c), 2p _{1/2} (d-f) e O 1s (g-i) nas amostras zeolíticas Cu-MFI(m) (a, d, g), Cu-Al-MFI(d) (b, e, h) e Cu/Al-MFI(d) (c, f, i).....	235
Figura 6.7. Decomposição catalítica do metano sobre as amostras Co-Al-MFI(d), Cu-Al-MFI(d), Co/Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d): aumento de massa em TG (esquerda) e curvas de DTG (direita).	237

Figura 6.8. Decomposição catalítica do metano sobre as amostras Si-MFI, Co-MFI(m), Cu-MFI(m), Al-MFI(d1) e Al-MFI(d2): aumento de massa em TG (esquerda) e curvas de DTG (direita).....	238
Figura 6.9. Comparação dos parâmetros de decomposição do metano entre os catalisadores em função da temperatura de reação: (a) tempo de indução; (b) razão de deposição de carbono; (c) taxas máximas de reação; e (d) taxas finais de reação.	240
Figura 6.10. Imagens de TEM dos catalisadores Cu-Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d) após a reação de decomposição do metano a 980 °C.....	243
Figura 6.11. Ensaios de decomposição catalítica do metano (980 °C): (a) tempo de indução em função da área de superfície externa (Sext); (b) taxa final de reação em função do tempo de indução; (c) razão de deposição de carbono em função da taxa final de reação; e (d) razão de deposição de carbono em função do volume total de poros.	245
Figura 6.12. Ensaios de decomposição catalítica do metano em reator de leito fixo (900 °C) utilizando os catalisadores Al-MFI(d2), Cu-Al-MFI(d) e Co-Al-MFI(d). A conversão média de CH ₄ é indicada para cada amostra.....	246

ANEXO

Capítulo 1

Figura A1.1. Espectro de RMN de ¹ H do ligante sintetizado 2,2'-dipiridilamina (<i>dpa</i>) em DMSO- <i>d</i> ₆	285
Figura A1.2. Espectro de RMN de ¹³ C do ligante sintetizado 2,2'-dipiridilamina (<i>dpa</i>) em CDCl ₃	286

Capítulo 3

Figura A3.1. Espectro de ¹ H NMR (DMSO- <i>d</i> ₆) do ligante funcionalizado com silano (CPTMS).	288

Capítulo 4

Figura A4.1. Imagens de TEM das amostras zeolíticas dMFI(m) e Cu-MFI(m).	289
Figura A4.2. Imagem de HR-TEM images da amostra Al-MFI(d2).....	289
Figura A4.3. Espectros de FTIR na região das hidroxilas das zeólitas Al-MFI(d1), Al-MFI(d2) e Si-MFI.....	290

Figura A4.4. Padrões de difração de raios X da amostra Al-MFI(d2) antes da reação e após tratamentos térmicos a 900 °C e 980 °C sob atmosfera de nitrogênio.....	290
Figura A4.5. Decomposição catalítica do metano a 950 °C por 24 h sobre a amostra Co-Al-MFI(d): aumento de massa na análise TG (à esquerda) e curvas DTG (à direita).....	291

LISTA DE TABELAS

Revisão Bibliográfica

Tabela 2.1. Comparação entre o precursor catalítico testado em meio homogêneo e os heterogeneizados utilizando como suporte MCM-41 e SBA-15, bem como seus análogos com alumínio, e ITQ-2.	41
Tabela 2.2. Classificação das zeólitas com relação ao tamanho de poros. ^[264, 266]	59

Capítulo 1

Tabela 3.1. Valores teóricos e experimentais obtidos através da análise elementar de C, H e N.....	100
Tabela 3.2. Atribuição de bandas de infravermelho dos complexos [Ni(<i>dpa</i>)Br ₂], [Ni(<i>bpy</i>)Br ₂] e [Ni(<i>phen</i>)Br ₂], com respectivos deslocamentos ($\Delta\nu$ ou $\Delta\delta$) em relação aos ligantes livres.	102
Tabela 3.3. Resultados dos testes catalíticos para o estudo dos diferentes cocatalisadores.	109
Tabela 3.4. Resultados dos testes catalíticos para diferentes razões Al/Ni... ..	113

Capítulo 2

Tabela 4.1. Propriedades texturais e percentual das espécies Q ² e Q ³ dos materiais dendríticos sintetizados.	134
Tabela 4.2. Valores de razão Si/Al teórica e experimental, percentual de alumínio tetraédricos (Al ^{IV}) e octaédricos (Al ^{VI}), e concentração de sítios ácidos de Brønsted (C _{BAS}) e Lewis (C _{LAS}).	135
Tabela 4.3. Propriedades texturais, razões Si/M teóricas e experimentais, resultados de ICP-OES e rendimento molar das sínteses dos materiais obtidos a partir de diferentes fontes metálicas.....	139
Tabela 4.4. Cristalinidade relativa, propriedades texturais, resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e rendimento molar das sínteses dos materiais obtidos a partir de soluções de impregnação com diferentes pHs.	145
Tabela 4.5. Cristalinidade relativa e propriedades texturais das sínteses dos materiais obtidos com diferentes tempos de cristalização.	149

Tabela 4.6. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais, e rendimento molar das sínteses conduzidas para o estudo cinético.	152
Tabela 4.7. Propriedades texturais dos materiais impregnados com Co ou Cu, comparadas ao material Al-MFI(d) ₍₄₀₎ sintetizado na mesma razão Si/Al= 40.160	
Tabela 4.8. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais, e rendimento molar das sínteses.	161
Tabela 4.9. Propriedades texturais dos materiais impregnados com Co ou Cu, a partir de soluções de impregnação com diferentes valores de pH.	165
Tabela 4.10. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais, e rendimento molar das sínteses.	166
Tabela 4.11. Propriedades texturais dos materiais impregnados com Co ou Cu, comparadas ao material Al-MFI(d) ₍₄₀₎ sintetizado na mesma razão Si/Al= 40.169	
Tabela 4.12. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais, e rendimento molar das sínteses.	170
Tabela 4.13. Cristalinidade relativa, propriedades texturais e percentual das espécies Q ² e Q ³ dos materiais M-MFI _(10,76) (menor escala) e M-MFI(m) (maior escala), onde M = Co ou Cu.....	175
Tabela 4.14. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teórica e experimental, e rendimentos molares dos materiais M-MFI _(10,76, 1d) e M-MFI(m), onde M = Co ou Cu.....	177
Tabela 4.15. Propriedades texturais e percentual de espécies Q ² +Q ³ , determinadas por RMN de ²⁹ Si-MAS, dos materiais M-Al-MFI _(xG) (menor escala) e M-Al-MFI(d) (maior escala), onde M = Co ou Cu.....	181
Tabela 4.16. Resultados de ICP-OES, razões teóricas e experimentais Si/M e rendimentos molares dos materiais M-Al-MFI _(xG) (menor escala) e M-Al-MFI(d) (maior escala), onde M = Co ou Cu.....	182

Capítulo 3

Tabela 5.1. Propriedades texturais dos materiais antes e após a heterogeneização.....	198
Tabela 5.2. Resultados de análise elementar (CHN), razões C/N teórica e experimental, composição estimada de %C+N+Cl e comparação com as perdas de massa obtidas por TG para os materiais heterogeneizados.	202

Tabela 5.3. Percentual de ligante e de impregnação, obtidos a partir da análise elementar, e parâmetros dos suportes de partida: área externa (S_{ext}) e fração relativa de grupos Q^2+Q^3	203
Tabela 5.4. Percentual relativo das espécies Q^2 , Q^3 , Q^4 e T^3 dos materiais antes e depois da heterogeneização, determinadas pela deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si -MAS.....	205
Tabela 5.5. Teor de níquel e quantificação molar nos materiais heterogeneizados.....	206
Tabela 5.6. Resultados da oligomerização de etileno com complexos de Ni(II) heterogeneizados, comparados ao complexo análogo em meio homogêneo.....	208
Tabela 5.7. Resultados dos testes de reuso do catalisador $[Al-MFI(d)_{(25)}-Ni]$ na oligomerização de etileno.....	214

Capítulo 4

Tabela 6.1. Composição e propriedades texturais dos catalisadores calcinados.	230
Tabela 6.2. Valores dos tempos de indução, das taxas máximas de reação e das taxas finais de reação obtidos durante a decomposição do metano sobre os diferentes catalisadores em função da temperatura de reação.....	239

ANEXO

Tabela A1.1. Dados de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculados para $[Ni(dpa)(H_2O)_3Br]Br$	286
Tabela A1.2. Principais comprimentos e ângulos de ligação da estrutura do complexo $[Ni(dpa)(H_2O)_3Br]Br$	287

LISTA DE ABREVIATURAS

ACF	<i>Activated Carbon Fiber</i> (fibra de carbono ativado)
AIPO	<i>Aluminophosphate</i> (aluminofosfato)
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (refletância total atenuada)
B2- <i>c</i>	Buteno-2- <i>cis</i>
B2- <i>t</i>	Buteno-2- <i>trans</i>
BAS	<i>Brønsted Acid Site</i> (sítio ácido de Brønsted)
BEA	Código estrutural da IZA para zeólitas do tipo BEA
<i>bpy</i>	2,2'-bipiridina
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i> (número de registro do Chemical Abstracts Service)
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i> (Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge)
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CHA	Código estrutural da IZA para zeólitas do tipo CHA
CHN	<i>Carbon, Hydrogen and Nitrogen Elemental Analysis</i> (análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio)
CMK-3	<i>Carbon Mesostructured by KAIST-3</i> (carbono mesoestruturado CMK-3)
CMK-5	<i>Carbon Mesostructured by KAIST-5</i> (carbono mesoestruturado CMK-5)
COF	<i>Covalent Organic Framework</i> (estrutura orgânica covalente)
CPTMS	(3-cloropropil)trimetoxisilano
DEAC	<i>Diethylaluminum chloride</i> (cloreto de dietilalumínio)
DeCH ₄	Decomposição do metano

DFNP	<i>Dendritic Fibrous Nanoparticle</i> (nanopartícula fibrosa dendrítica)
DMSN	<i>Dendritic Mesoporous Silica Nanosphere</i> (nanoesfera de sílica mesoporosa dendrítica)
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DON	Código estrutural da IZA para zeólitas do tipo DON
<i>dpa</i>	2,2'-dipiridilamina
DRX	Difração de Raios X (<i>X-ray Diffraction</i>)
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> (termogravimetria derivada)
EADC	<i>Ethylaluminum dichloride</i> (dicloreto de etilalumínio)
EASC	<i>Ethylaluminum sesquichloride</i> (sesquicloreto de etilalumínio)
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (espectroscopia de raios X por dispersão de energia)
EFAI	<i>Extra-Framework Aluminum</i> (alumínio extrarrede)
ESI-HRMS	<i>Electrospray Ionization High-Resolution Mass Spectrometry</i> (espectrometria de massas de alta resolução com ionização por electrospray)
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> (estrutura fina estendida de absorção de raios X)
F.R.	Frequência de rotação
FAAI	<i>Framework-Associated Aluminum</i> (alumínio associado à rede)
FAI	<i>Framework Aluminum</i> (alumínio na rede)
Far-IR	<i>Far-Infrared</i> (infravermelho distante)
FAU	Código estrutural da IZA para zeólitas do tipo FAU
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (craqueamento catalítico em leito fluidizado)

FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (detector de ionização em chama)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
HDPE	<i>High-Density Polyethylene</i> (polietileno de alta densidade)
HR-MET	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)
IFPEN	<i>IFP Energies nouvelles</i> (Instituto Francês do Petróleo e Energias Renováveis)
IMDEA Energía	Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía
IPA	<i>Aluminum isopropoxide</i> (isopropóxido de alumínio)
ITQ-2	Instituto de Tecnología Química No. 2
ITQ-6	Instituto de Tecnología Química No. 6
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
IZA	<i>International Zeolite Association</i> (Associação Internacional de Zeólitas)
LAO	<i>Linear Alpha Olefin</i> (alfa-olefina linear)
LAS	<i>Lewis Acid Site</i> (sítio ácido de Lewis)
LLDPE	<i>Linear Low-Density Polyethylene</i> (polietileno linear de baixa densidade)
LTA	Código estrutural da IZA para zeólitas do tipo LTA
MAO	<i>Methylaluminoxane</i> (metilaluminoxano)
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter No. 41</i>
MCM-48	<i>Mobil Composition of Matter No. 48</i>

MEL	Código estrutural da IZA para zeólitas do tipo MEL
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MFI	Código estrutural da IZA para zeólitas do tipo MFI
MMAO	<i>Modified methylaluminoxane</i> (metilaluminoxano modificado)
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i> (estrutura metal-orgânica)
MOR	Código estrutural da IZA para zeólitas do tipo MOR
NH ₃ -SCR	<i>Ammonia Selective Catalytic Reduction</i> (redução catalítica seletiva com amônia)
NLDFT	<i>Non-Local Density Functional Theory</i> (teoria do funcional de densidade não local)
OCTOL	<i>Octene Technology for Olefins</i> (processo de dimerização seletiva de olefinas leves)
OMC	<i>Ordered Mesoporous Carbon</i> (carbono mesoporoso ordenado)
PCH	<i>Porous Clay Heterostructure</i> (heteroestrutura de argila porosa)
PHAP	<i>3-Phenylaminopropyl</i> (3-fenilaminopropil)
<i>phen</i>	1,10'-fenantrolina
POP	<i>Porous Organic Polymer</i> (polímero orgânico poroso)
PSD	<i>Pore Size Distribution</i> (distribuição de tamanho de poros)
Py-FTIR	<i>Pyridine-adsorbed Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com piridina adsorvida)
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio

RMN ²⁷ Al-MAS	Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al com rotação no ângulo mágico (<i>²⁷Al Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance</i>)
RMN ²⁹ Si-MAS	Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si com rotação no ângulo mágico (<i>²⁹Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance</i>)
SAPO	<i>Silicoaluminophosphate</i> (silicoaluminofosfato)
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
S _{BET}	<i>Specific Surface Area determined by the BET method</i> (área superficial específica calculada pelo método BET)
SBU	<i>Secondary Building Unit</i> (unidade de construção secundária)
SDA	<i>Structure-Directing Agent</i> (agente direcionador de estrutura)
S _{ext}	Área superficial externa
SHOP	<i>Shell Higher Olefin Process</i> (processo Shell para obtenção de olefinas superiores)
S _{micro}	Área superficial de microporos
SOMC	<i>Surface Organometallic Chemistry</i> (química organometálica de superfície)
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> (microscopia eletrônica de transmissão por varredura)
TEAL	<i>Triethylaluminum</i> (trietilalumínio)
TEOS	<i>Tetraethyl orthosilicate</i> (tetraetil ortossilicato)
TEPA	<i>Tetraethylenepentamine</i> (tetraetilenopentamina)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (análise termogravimétrica)
TGA-DSC	<i>Thermogravimetric Analysis–Differential Scanning Calorimetry</i> (análise termogravimétrica acoplada à calorimetria diferencial de varredura)

THF	<i>Tetrahydrofuran</i> (tetraidrofurano)
TMA	<i>Trimethylaluminum</i> (trimetilalumínio)
TPA ⁺	<i>Tetrapropylammonium</i> (tetrapropilamônio)
TPAOH	<i>Tetrapropylammonium hydroxide</i> (hidróxido de tetrapropilamônio)
TPOAC	<i>Dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium chloride</i> (cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio)
TS-1	<i>Titanium Silicalite-1</i> (titanossilicalita-1)
UOP	<i>Universal Oil Products</i> (empresa de tecnologia de processos)
URJC	Universidad Rey Juan Carlos
USY	<i>Ultrastable Y zeolite</i> (zeólita Y ultraestável)
UV–Vis	<i>Ultraviolet–Visible Spectroscopy</i> (espectroscopia na região do ultravioleta–visível)
V _{micro}	Volume de microporos
V _{total}	Volume total de poros
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> (estrutura de absorção de raios X na região próxima à borda)
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i> (espectroscopia de absorção de raios X)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i> (zeólita com estrutura do tipo MFI)
ZSM-11	<i>Zeolite Socony Mobil-11</i> (zeólita com estrutura do tipo MEL)
μ-XRF	<i>Micro X-ray Fluorescence</i> (microfluorescência de raios X)

SUMÁRIO

1. Introdução Geral	2
2. Revisão Bibliográfica.....	9
2.1 Oligomerização de olefinas: relevância industrial e fundamentos	9
2.2 Sistemas catalíticos à base de níquel na oligomerização de olefinas	17
2.3 Estratégias de heterogeneização de sistemas catalíticos	23
2.4 Escolha dos ligantes em sistemas catalíticos de níquel para oligomerização	47
2.5 Seleção de materiais para aplicação como suportes catalíticos em sistemas heterogeneizados.....	55
2.6 Introdução de metais de transição em estruturas zeolíticas	80
3. Capítulo 1. Sistemas catalíticos contendo ligantes N,N'-quelantes para oligomerização do etileno	93
3.1 Objetivos.....	93
3.2 Metodologia Experimental	94
3.2.1. <i>Síntese do ligante 2,2'-dipiridilamina</i>	94
3.2.2. <i>Síntese dos complexos [Ni(dpa)Br₂], [Ni(bpy)Br₂] e [Ni(phen)Br₂]</i>	95
3.2.3. <i>Testes catalíticos – reação de oligomerização do etileno</i>	96
3.2.4. <i>Técnicas de Caracterização</i>	97
3.3 Resultados e Discussão.....	98
3.3.1. <i>Caracterização do ligante 2,2'-dipiridilamina</i>	99
3.3.2. <i>Caracterização dos complexos [Ni(dpa)Br₂], [Ni(bpy)Br₂] e [Ni(phen)Br₂]</i>	99
3.3.3. <i>Testes Catalíticos</i>	107
3.4 Conclusões Parciais	118
4. Capítulo 2. Síntese e caracterização de materiais zeolíticos hierarquicamente estruturados de diferentes morfologias para aplicação como suportes catalíticos	121
4.1 Objetivos.....	122
4.2 Metodologia Experimental	123
4.2.1. <i>Síntese das zeólitas dendríticas Al-MFI(d)</i>	125
4.2.2. <i>Estudo da incorporação de Co e Cu na zeólita MFI</i>	125
4.2.3. <i>Estudo da coinserção de Al/Co e Al/Cu na zeólita MFI</i>	126
4.2.4. <i>Síntese dos materiais em maior escala.....</i>	127
4.2.5. <i>Técnicas de caracterização.....</i>	128

4.3 Resultados e Discussão	129
4.3.1. <i>Síntese das zeólitas dendríticas Al-MFI(d)</i>	129
4.3.2. <i>Estudo da incorporação de Co e Cu na zeólita MFI</i>	137
4.3.3. <i>Estudo da coinserção de Al/Co e Al/Cu na zeólita MFI</i>	157
4.3.4 <i>Síntese dos materiais em maior escala</i>	171
4.4 Conclusões Parciais	184
5. Capítulo 3. Obtenção de complexos de níquel heterogeneizados a partir do ligante 2,2'-dipiridilamina para aplicação como precursores catalíticos na reação de oligomerização do etileno	188
5.1 Objetivos	189
5.2 Metodologia Experimental	189
5.2.1. <i>Síntese dos complexos heterogeneizados de níquel</i>	189
5.2.2. <i>Testes catalíticos – reação de oligomerização de etileno</i>	191
5.2.3. <i>Testes de reuso</i>	192
5.2.4. <i>Técnicas de caracterização</i>	193
5.3 Resultados e Discussões	195
5.3.1. <i>Caracterização dos materiais heterogeneizados</i>	195
5.3.2. <i>Testes catalíticos</i>	207
5.3.3. <i>Testes de reuso</i>	214
5.4 Conclusões Parciais	216
6. Capítulo 4. Decomposição catalítica de metano sobre zeólitas MFI com Co e Cu: efeito sinérgico e nanoarquitetura dendrítica na produção de hidrogênio	220
6.2 Objetivos	223
6.3 Metodologia Experimental	224
6.3.1. <i>Preparo dos catalisadores</i>	224
6.3.2. <i>Testes de pirólise do metano</i>	226
6.4 Resultados e Discussão	227
6.4.1. <i>Caracterização dos materiais</i>	227
6.4.2. <i>Testes de pirólise catalítica do metano</i>	236
6.5 Conclusões	247
7. Conclusões Gerais da Tese	250
8. Referências Bibliográficas	254
ANEXO	285

Introdução Geral

1. Introdução Geral

O craqueamento no refino de petróleo resulta na formação de múltiplos subprodutos, sendo as olefinas leves, como etileno, propileno e butenos, uma das frações de maior interesse industrial, uma vez que sua transformação catalítica permite a obtenção de intermediários de alto valor agregado para as indústrias de química fina, petroquímica e de combustíveis.^[1-2] As aplicações desses compostos dependem de parâmetros como comprimento da cadeia, grau de ramificação e posição da insaturação. Nesse contexto, as alfa-olefinas lineares (*Linear Alpha Olefins* – LAOs) destacam-se pela sua demanda constante e crescente, impulsionada principalmente pelo uso de cadeias curtas (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno) como comonômeros na produção de polietilenos, como o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e o polietileno de alta densidade (HDPE). Atualmente, a oligomerização do etileno constitui um dos principais processos industriais para a produção de α -olefinas.^[2-4]

Entre os sistemas catalíticos estudados, aqueles à base de níquel se destacam como um dos principais candidatos devido à sua singular reatividade frente a compostos insaturados, o que explica seu amplo uso e sucesso em processos de oligomerização, tanto homogêneos quanto heterogêneos. No entanto, seu principal desafio é o controle da seletividade, já que além de gerar uma ampla distribuição de produtos, o níquel tende a promover a isomerização das olefinas terminais, comprometendo a obtenção seletiva das α -olefinas lineares de interesse. Esse obstáculo direciona os esforços da área para a modulação do sítio metálico, seja pelo desenho de ligantes na catálise homogênea, seja pelo desenvolvimento de suportes na catálise heterogênea. Assim, compreender as relações entre estrutura, reatividade e seletividade para projetar ambientes catalíticos adequados permanece um dos maiores desafios da área.^[2]

Diante desse desafio, os sistemas homogêneos evidenciam-se como os mais bem-sucedidos, pois permitem a projeção de complexos de coordenação bem definidos, conferindo alta atividade e seletividade à reação. Sua principal limitação, contudo, está na dificuldade de separação do catalisador do meio reacional e no consequente desafio de reutilização do catalisador.^[2] Ainda assim,

os principais processos industriais de oligomerização de olefinas seguem sendo baseados em catalisadores homogêneos, com destaque para o SHOP (*Shell Higher Olefin Process*), implementado na década de 1970, que utiliza catalisadores de níquel com ligantes P,O-bidentados para produzir uma gama de α -olefinas lineares.^[5] Em contrapartida, os sistemas heterogêneos, embora ofereçam vantagens operacionais, como maior facilidade de manuseio em unidades industriais, ainda carecem de estabilidade, seletividade e rendimento para competir em larga escala.^[2]

Nesse cenário, a heterogeneização de sistemas homogêneos surge como uma estratégia promissora. Além de viabilizar a reciclagem do catalisador, essa abordagem também pode conferir maior resistência térmica às espécies catalíticas, prolongando sua estabilidade durante a reação. Outro aspecto relevante é a possibilidade de modular a atividade e a seletividade da reação por meio da modificação do ambiente do níquel, seja pela variação dos ligantes orgânicos aos quais o metal está complexado, ou pelo ajuste da composição e da morfologia de suportes sólidos, ou ainda pela introdução de uma fase líquida adicional.^[2] A literatura descreve diversas abordagens para a heterogeneização de sistemas catalíticos, incluindo a imobilização em polímeros^[6-8], materiais porosos inorgânicos^[9-11] e estruturas metal-orgânicas (MOFs – *Metal-Organic Frameworks*)^[12-17], bem como o uso de solventes fluorados^[18-19] e líquidos iônicos^[20-24] como suportes líquidos. Tais estratégias ampliam o espaço para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e seletivos, buscando combinar as vantagens das duas abordagens clássicas.

Diante desse panorama, o grupo de pesquisa do Laboratório de Reatividade e Catálise da UFRGS acumula vasta experiência no desenvolvimento de sistemas heterogeneizados à base de níquel, tendo explorado sistemas com líquidos iônicos em meio bifásico^[24], encapsulados em zeólitas^[25-26], imobilizados em sílicas híbridas^[27] e ancorados em materiais mesoporosos do tipo MCM-41^[28-29] e SBA-15^[30-32], em zeólitas como a ITQ-2^[33], em fibras de carvão ativado^[34] e, mais recentemente, em argilas porosas heteroestruturadas^[35]. Esses trabalhos evidenciaram que a estrutura, a composição, a morfologia e a acessibilidade dos suportes exercem influência decisiva tanto na atividade quanto na seletividade catalítica.

Conforme mencionado anteriormente, a modulação do ambiente do níquel, especialmente pelo desenho de ligantes, permanece uma estratégia promissora na oligomerização de olefinas. Apesar dos avanços, a área ainda carece de uma compreensão consolidada das relações entre estrutura e reatividade, frequentemente baseando-se em abordagens empíricas, na ausência de modelos estruturais e mecanísticos plenamente consolidados. Além disso, a dificuldade de comparação entre diferentes sistemas, devido às variações nas condições reacionais empregadas (pressão, temperatura, concentração de catalisador, entre outras), dificulta o estabelecimento de procedimentos claros para a proposição racional de novos catalisadores.^[2]

Entre as inúmeras famílias de ligantes investigadas, destacam-se os N,N'-quelantes à base de piridina, como a 2,2'-bipiridina (*bpy*)^[36-40] e a 1,10-fenantrolina (*phen*)^[41-45], referências consolidadas em catálise homogênea, cujas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 1.1. Em contraste, a 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) permanece pouco explorada na oligomerização de olefinas, apesar de ter despertado interesse crescente devido à sua versatilidade estrutural. Embora complexos contendo *dpa* tenham sido empregados com sucesso em uma ampla gama de reações na catálise homogênea^[46], sua aplicação em oligomerização de olefinas é escassa, restringindo-se a poucos estudos envolvendo complexos de Pd^[47], Cr^[48] e Ni^[49-50]. Especificamente para sistemas com níquel, existem apenas dois trabalhos utilizando ligantes *dpa* substituídos, o que revela um nicho ainda pouco explorado frente ao vasto potencial dessa classe de ligantes.

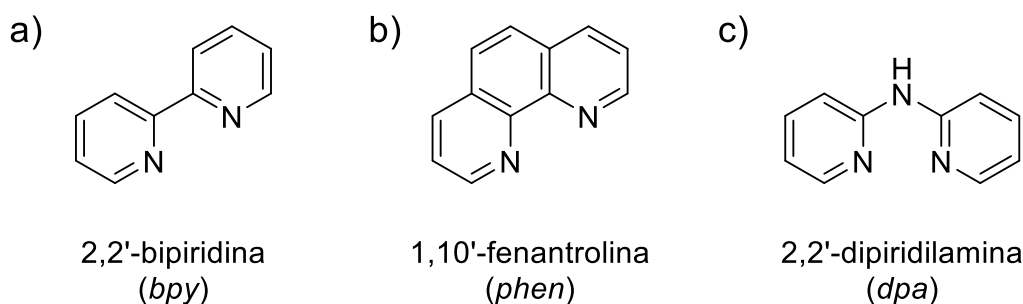


Figura 1.1. Estruturas moleculares dos ligantes N,N'-quelantes à base de piridina comumente empregados em catálise homogênea: (a) 2,2'-bipiridina (*bpy*), (b) 1,10-fenantrolina (*phen*) e (c) 2,2'-dipiridilamina (*dpa*).

Fonte: Elaboração própria.

Essa lacuna é particularmente relevante considerando as diferenças estruturais marcantes da *dpa*. Diferente de *bpy* e *phen*, a *dpa* pode formar metalacilos de seis membros e possui um átomo de nitrogênio em ponte, o qual permite a modulação de propriedades eletrônicas e estéricas, além de servir como um ponto estratégico para funcionalização e ancoragem em processos de heterogeneização. Em conjunto, essas características conferem à *dpa* um elevado potencial, justificando sua investigação mais aprofundada com a mesma ênfase dedicada a outros N,N'-quelantes estabelecidos. Uma revisão recente reuniu os principais avanços envolvendo essa classe de ligantes e os comparou a sistemas a partir de *bpy* e *phen*, sugerindo que, em alguns casos, os complexos metálicos baseados em *dpa* podem apresentar desempenho superior aos demais.^[46] Contudo, a ausência de estudos comparativos sob condições reacionais idênticas entre essas três classes de ligantes N,N'-quelantes aplicadas à oligomerização de etileno impede uma avaliação precisa do potencial catalítico da *dpa* em relação aos sistemas mais estabelecidos e justifica a investigação aprofundada proposta neste trabalho.

Além do desenho de ligantes, a variação dos suportes exerce papel decisivo no desempenho de sistemas heterogeneizados. O ajuste da composição, morfologia e acessibilidade dos suportes pode modular tanto a atividade quanto a seletividade da reação, além de influenciar diretamente a estabilidade do catalisador. Entre os materiais mais estudados nesse contexto, as zeólitas se destacam como potenciais suportes catalíticos devido às suas propriedades singulares, como elevada área superficial específica, capacidade de adsorção e troca iônica, e acidez (Brønsted e Lewis).^[51-52] Tais características viabilizam diversas aplicações, incluindo processos de separação e purificação, tratamento de efluentes e, principalmente, a catálise.^[53-61]

Apesar dessas vantagens, a microporosidade intrínseca das zeólitas impõe limitações significativas de difusão e acessibilidade, particularmente em reações envolvendo moléculas volumosas. Além disso, a deposição de fases metálicas (como óxidos metálicos) sobre zeólitas convencionais, para preparar materiais multifuncionais, também é dificultada pela sua baixa área superficial externa, o que leva a uma baixa dispersão dos metais. Com o objetivo de contornar essa limitação, diversas estratégias foram desenvolvidas e estudadas nas últimas duas décadas, incluindo a síntese de zeólitas com poros extragrandes e a

preparação de zeólitas lamelares e nanozeólitas.^[62-63] Da mesma forma, têm sido feitos intensos esforços no desenvolvimento de diferentes métodos para a preparação de zeólitas hierárquicas, isto é, materiais zeolíticos que contêm meso e/ou macroporos, além dos microporos característicos da estrutura zeolítica.^[64-65] Essa arquitetura promove maior acessibilidade aos sítios ativos internos, favorecendo a difusão de reagentes e produtos, e ampliando a área superficial disponível.^[66-69] Um diferencial relevante é que, ao contrário de materiais mesoporosos convencionais, como MCM-41 ou SBA-15, as zeólitas hierárquicas preservam a cristalinidade e a estabilidade estrutural da rede zeolítica, o que lhes confere maior estabilidade em relação aos materiais mencionados anteriormente.^[70-71]

Um passo adiante na preparação de materiais zeolíticos com acessibilidade aprimorada foi o desenvolvimento de materiais com morfologia dendrítica, considerados um avanço expressivo no campo das zeólitas hierárquicas.^[72] Apesar do campo das nanopartículas de sílica dendrítica estar evoluindo rapidamente, seus análogos zeolíticos estão muito menos desenvolvidos, o que confere a esta área uma grande relevância científica. Até o momento, a obtenção de zeólitas com morfologia dendrítica foi reportada apenas para a topologia MFI, mais especificamente para a zeólita ZSM-5, o que evidencia tanto o caráter inovador quanto os desafios associados à síntese desse tipo de arquitetura. Essas estruturas são constituídas por agregados de nanocristais ramificados altamente interconectados, com porosidade trimodal distribuída de forma contínua. Essa configuração única proporciona propriedades texturais excepcionais, como elevada área superficial e acessibilidade aprimorada, favorecendo o transporte de massa e o aproveitamento eficiente dos sítios ativos. Embora ainda pouco exploradas, as zeólitas dendríticas têm demonstrado resultados promissores em aplicações de relevância energética, despontando como potenciais suportes para sistemas catalíticos heterogeneizados.^[73-75]

Em paralelo às estratégias voltadas ao controle das propriedades texturais, a modificação da composição química dos materiais destaca-se como rota para aprimorar suas propriedades catalíticas. Nesse contexto, a introdução de metais de transição representa uma alternativa versátil para modular as propriedades desses materiais. Essas modificações permitem ajustar a acidez de Brønsted e

Lewis, além de influenciar a interação entre a espécie ativa e o suporte.^[76-79] A escolha do metal, da forma em que se estabiliza no suporte e da metodologia empregada define o equilíbrio entre acidez, dispersão e estabilidade. Esses aspectos são fundamentais para o desenvolvimento de suportes eficientes em sistemas catalíticos heterogeneizados.

Diante do cenário desafiador da oligomerização de etileno e da promissora estratégia de heterogeneização, esta tese se propõe a investigar de forma abrangente a influência dos ligantes, bem como da morfologia e composição dos suportes. O **Capítulo 1** avalia o potencial catalítico de complexos de níquel com o ligante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) na oligomerização de etileno, realizando uma comparação rigorosa com os sistemas consolidados de 2,2'-bipiridina (*bpy*) e 1,10-fenantrolina (*phen*) sob condições reacionais idênticas, visando estabelecer relações claras entre estrutura e reatividade. O **Capítulo 2** aborda a síntese e caracterização de zeólitas hierárquicas, incluindo materiais de morfologia dendrítica, com inserção de Al, Co, Cu e coinserção de Al/Co e Al/Cu, otimizando diversos parâmetros de síntese para selecionar os materiais com propriedades mais promissoras. O **Capítulo 3** explora a heterogeneização do ligante *dpa* nos materiais selecionados, comparando o desempenho catalítico ao sistema homogêneo e avaliando a influência da morfologia e composição do suporte no desempenho catalítico (atividade e seletividade). Por fim, o **Capítulo 4** apresenta uma investigação paralela sobre a aplicação de materiais sintetizados no Capítulo 2 como catalisadores heterogêneos na decomposição catalítica do metano para produção de hidrogênio, cujo tema, embora distinto, demonstra a versatilidade e o potencial multifuncional desses materiais, e será introduzido no início do próprio capítulo. Assim, esta tese aborda desde a catálise homogênea, passando pela heterogeneização de precursores catalíticos até a exploração de novas aplicações como catalisadores heterogêneos para os materiais desenvolvidos, evidenciando amplitude e a relevância dos resultados obtidos ao longo desse estudo.

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Oligomerização de olefinas: relevância industrial e fundamentos

Olefinas leves, como etileno, propeno e butenos, encontram-se amplamente disponíveis entre os diversos subprodutos de processos industriais de conversão de frações do petróleo, em particular do craqueamento a vapor (*steam cracking*) e do craqueamento catalítico em leito fluidizado (*fluid catalytic cracking*, FCC). Em função dessa elevada disponibilidade e de seu baixo custo relativo, essas olefinas constituem matérias-primas altamente atrativas para processos de transformação catalítica voltados à produção de intermediários químicos de maior valor agregado, com diferentes aplicações industriais, conforme esquematizado na Figura 2.1. Apesar do amplo espectro de possibilidades, observa-se que o interesse industrial atual se encontra fortemente direcionado para um grupo específico de produtos: as α -olefinas.^[2]

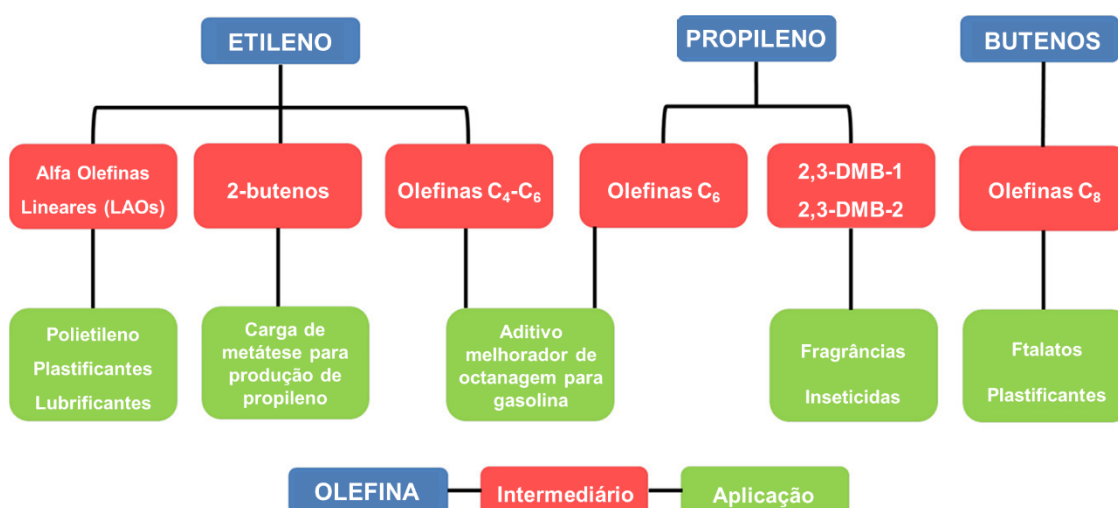


Figura 2.1. Relação entre olefinas leves, intermediários petroquímicos e suas aplicações industriais. (Fonte: adaptado da literatura.^[2])

As α -olefinas caracterizam-se pela presença de uma dupla ligação carbono-carbono terminal (grupo $\text{CH}=\text{CH}_2$) e apresentam ampla versatilidade de aplicações, fortemente dependente do comprimento da cadeia carbônica, bem como do grau de ramificação e da posição da insaturação. Enquanto α -olefinas na faixa C₄–C₈ são majoritariamente utilizadas como comonômeros na produção de poliolefinas, espécies de cadeia mais longa encontram aplicação em lubrificantes, surfactantes e outros produtos químicos de maior valor

agregado.^[80] Tradicionalmente, essas olefinas eram obtidas por processos como Fischer–Tropsch ou pelo craqueamento de ceras parafínicas. No entanto, nas últimas décadas, a oligomerização de olefinas consolidou-se como uma rota cada vez mais relevante para a produção de α -olefinas.^[81-86]

Dentre as α -olefinas, as α -olefinas lineares (*Linear Alpha Olefins*, LAOs) assumem papel central do ponto de vista industrial. A demanda global por LAOs tem apresentado crescimento contínuo, impulsionada principalmente pelo aumento do consumo de LAOs de cadeia curta na faixa C₄–C₈, em especial 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Essas espécies constituem os principais comonômeros utilizados na copolimerização com etileno para a obtenção de polietilenos especiais, como o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e o polietileno de alta densidade (HDPE).^[2]

A incorporação controlada de LAOs como comonômeros permite modular as propriedades físico-mecânicas do polietileno por meio da introdução de ramificações ao longo da cadeia principal. De modo geral, um maior grau de ramificação resulta em materiais de menor densidade e maior flexibilidade. Nesse contexto, o LLDPE, que tipicamente contém entre 6 e 10 % de LAOs, apresenta maior resistência mecânica quando comparado ao HDPE, que incorpora cerca de 1 a 2 % desses comonômeros. Esses materiais encontram ampla aplicação em embalagens, filmes plásticos, sacolas e garrafas, entre outros produtos de uso cotidiano.^[87-88] Além da indústria de polímeros, as LAOs também são empregadas como intermediários na síntese de diversos produtos químicos de maior valor agregado.^[89-91]

Embora as α -olefinas possam ser obtidas por diferentes rotas, incluindo reações de eliminação, desidratação de álcoois ou conversão de biomassa, a oligomerização do etileno, baseada em mecanismos de crescimento de cadeia, permanece como a principal rota industrial para a produção de LAOs e como o processo mais seletivo para a obtenção de 1-buteno.^[2, 81, 89] Nesse contexto, compreender os fundamentos reacionais e mecanísticos da oligomerização do etileno torna-se essencial para o desenvolvimento racional de sistemas catalíticos mais eficientes e seletivos.

2.1.1. Oligomerização do etileno: mecanismos

A oligomerização do etileno pode ser definida como uma reação exotérmica de crescimento de cadeia que promove a união de um número limitado de moléculas de etileno, originando produtos cujo número de átomos de carbono se encontra tipicamente entre 2 e 100 átomos de carbono, dependendo da convenção adotada e do contexto do processo. Acima dessa faixa, o produto passa a ser classificado como polímero.^[81, 92] Sob essa perspectiva, a oligomerização ocupa uma posição intermediária entre reações de transformação simples e a polimerização propriamente dita, permitindo o acesso controlado a frações de menor massa molar com aplicações industriais específicas. Entre as características frequentemente associadas a esse tipo de transformação destacam-se a elevada economia atômica e a possibilidade de operação em condições moderadas quando comparada a processos térmicos não catalíticos, além da formação preferencial de produtos com número par de átomos de carbono, o que a torna particularmente atrativa do ponto de vista industrial. Ainda que, em muitos casos, a reação resulte em misturas de oligômeros com diferentes comprimentos de cadeia, a eficiência do processo sob condições relativamente brandas justifica o amplo interesse histórico e tecnológico na oligomerização catalítica do etileno.^[80, 82]

De modo geral, a oligomerização e a polimerização de olefinas catalisadas por metais de transição podem ser descritas como uma sequência de etapas elementares recorrentes, que incluem iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. A iniciação está associada à geração da espécie cataliticamente ativa e à formação de uma ligação metal–hidreto ou metal–carbono capaz de permitir a entrada do monômero no ciclo catalítico. A propagação corresponde às inserções sucessivas de etileno nessa ligação metal–carbono, enquanto as etapas de terminação e/ou transferência de cadeia encerram o crescimento da cadeia, liberam o produto e regeneram a espécie ativa, possibilitando o reinício do ciclo. A competição entre essas etapas elementares constitui o fundamento do controle do comprimento de cadeia e, consequentemente, da seletividade do processo.^[93-94]

Diversos metais de transição, como Co, Fe e Pd, são capazes de catalisar a oligomerização de olefinas por mecanismos de crescimento de cadeia

envolvendo espécies ativas metal–hidreto ou metal–alquila (M–H ou M–C). No entanto, dentre esses metais, o níquel ocupa uma posição singular devido à sua elevada reatividade frente a compostos insaturados, sendo capaz de promover não apenas a oligomerização do etileno, mas também de propeno e butenos, tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos. Essa reatividade elevada explica por que catalisadores à base de níquel figuram entre os sistemas mais amplamente estudados para a oligomerização de olefinas leves, ao mesmo tempo em que está associada a desafios importantes relacionados ao controle da seletividade, incluindo o comprimento de cadeia, a linearidade dos produtos e a posição da dupla ligação.^[2, 80]

Do ponto de vista mecanístico, dois tipos principais de mecanismos são tradicionalmente propostos para a oligomerização do etileno: o mecanismo de Cossee–Arlman^[95-96] e o mecanismo metalacíclico.^[97] O mecanismo de Cossee–Arlman, originalmente elucidado a partir dos trabalhos pioneiros de Ziegler e Natta no contexto da polimerização de olefinas, constitui um modelo geral para reações de crescimento de cadeia catalisadas por espécies M–H ou M–C e tem sido amplamente aplicado à descrição da oligomerização do etileno em sistemas homogêneos e heterogêneos. Nesse mecanismo, ilustrado esquematicamente na Figura 2.2, o ciclo catalítico envolve três etapas principais: coordenação da olefina ao centro metálico, inserção migratória da olefina na ligação metal–

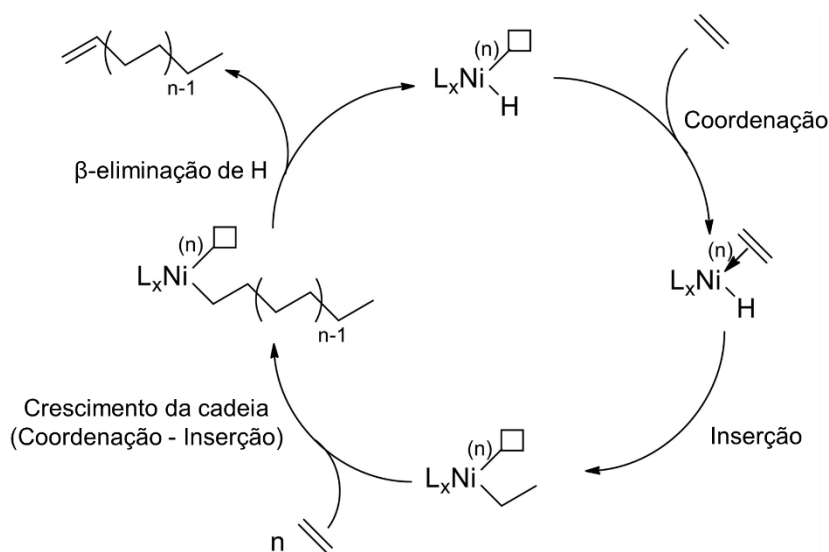


Figura 2.2. Representação esquemática do mecanismo de Cossee–Arlman aplicado à oligomerização do etileno.

(Fonte: adaptado da literatura.^[2])

hidrogênio ou metal–carbono e β -eliminação de hidrogênio, responsável pela liberação do oligômero e pela regeneração da espécie ativa.^[2, 88]

A etapa de coordenação da olefina desempenha um papel central na ativação do etileno e pode ser descrita com base no modelo de Chatt, Dewar e Duncanson. Segundo esse modelo, a ligação metal–olefina é estabilizada pela doação σ do orbital π da olefina para orbitais vazios do metal, acompanhada de retrodoação π a partir de orbitais d preenchidos do metal para orbitais π^* antiligantes da olefina, o que resulta no enfraquecimento da ligação $C=C$ e na ativação da molécula para a etapa subsequente de inserção migratória. Após a inserção, o intermediário alquila formado pode ser estabilizado por interações β -agósticas e, em determinados casos, sofrer processos de isomerização, dependendo da natureza do ligante coordenado ao centro metálico e das condições reacionais.^[88, 98-100]

Ao longo do ciclo de Cossee–Arlman, cada intermediário alquila pode evoluir por dois caminhos competitivos: propagação, por inserção adicional de etileno, ou terminação, geralmente por β -eliminação de hidrogênio. O balanço entre essas duas etapas determina se o sistema catalítico favorecerá o crescimento contínuo da cadeia, conduzindo à formação de polímeros, ou se produzirá predominantemente oligômeros de menor comprimento de cadeia, como o 1-buteno, de grande relevância industrial como comonômero do etileno. Em sistemas à base de níquel, esse controle é particularmente desafiador, uma vez que as espécies hidreto de níquel, essenciais para o funcionamento do ciclo catalítico, também são altamente ativas em reações de isomerização de olefinas. Dessa forma, a oligomerização desejada e a isomerização dos produtos formados passam a ocorrer de maneira concorrente, compartilhando intermediários cataliticamente ativos semelhantes, o que impõe dificuldades adicionais ao controle simultâneo do comprimento de cadeia, da linearidade e da posição da dupla ligação.^[2]

Em contraste com o mecanismo de Cossee–Arlman, o mecanismo metalacíclico envolve a coordenação simultânea de duas moléculas de etileno a um centro metálico com dois sítios vacantes, seguida de acoplamento oxidativo para formar um intermediário metalaciclopentano. A decomposição desse intermediário pode levar à liberação de 1-buteno por transferência intramolecular de β -hidrogênio e eliminação redutiva ou, alternativamente, à incorporação de

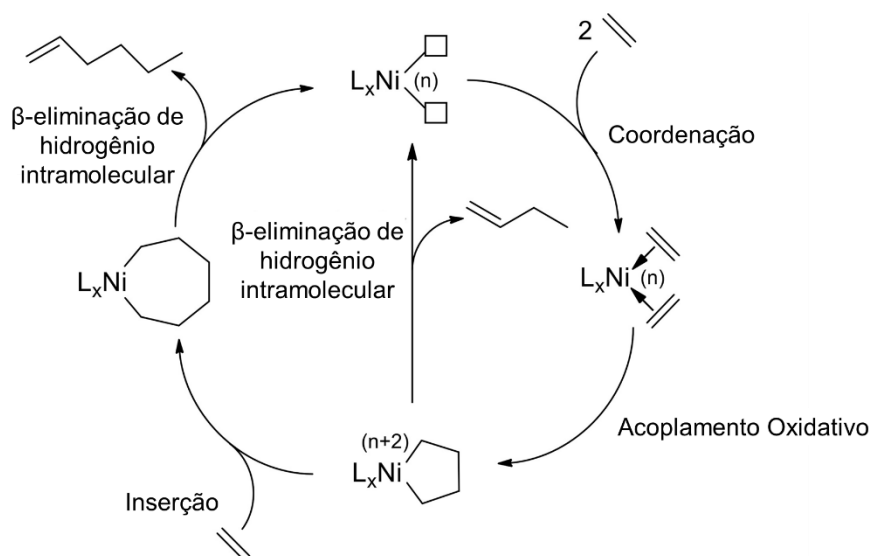


Figura 2.3. Representação esquemática do mecanismo de metalaciclo aplicado à oligomerização do etileno. (Fonte: adaptado da literatura.^[2])

etileno adicional, originando metalaciclos maiores que podem dar acesso a 1-hexeno e 1-octeno.^[101-103] Esse mecanismo, ilustrado na Figura 2.3, é classicamente associado a metais como titânio, cromo, zircônio e tântalo, para os quais há evidências experimentais consolidadas.^[80, 97] No caso do níquel, entretanto, a relevância do mecanismo metalacíclico permanece objeto de debate, sendo frequentemente sustentada apenas por modelos teóricos, o que reforça o papel predominante do mecanismo de Cossee–Arlman na oligomerização do etileno catalisada por esse metal.^[2]

2.1.2. Controle de seletividade e modelos de distribuição de produtos

A relação entre mecanismo e seletividade pode ser descrita quantitativamente pela razão entre as taxas de propagação e de terminação ou transferência de cadeia. Quando a propagação é significativamente mais rápida do que a terminação, a formação de polímeros é favorecida. Quando ambas apresentam magnitudes comparáveis, obtém-se predominantemente uma mistura de oligômeros.^[80, 88] Nesse contexto, a distribuição de Schulz–Flory constitui o modelo mais amplamente empregado para descrever a distribuição de comprimentos de cadeia em sistemas nos quais o crescimento de cadeia compete com a eliminação, sendo expressa por uma relação de recorrência do tipo $T_{n+2} = \alpha \cdot T_n$, em que T_n representa a fração do oligômero com n átomos de carbono e α corresponde à probabilidade de propagação da cadeia. A solução

dessa relação conduz a uma distribuição exponencial decrescente, na qual a fração de oligômeros diminui com o aumento do comprimento de cadeia, permitindo, sob condições apropriadas, direcionar a produção para LAOs de cadeia curta. Formulações equivalentes em termos de fração em massa também são amplamente utilizadas, relacionando o parâmetro α às taxas de propagação e de terminação ou transferência de cadeia, sendo possível obtê-lo experimentalmente a partir da inclinação de representações do tipo $\log (W_m/m)$ em função de m .^[93-94] Em alguns sistemas catalíticos específicos, distribuições do tipo Poisson podem ser observadas, caracterizadas por perfis mais estreitos e aproximadamente gaussianos, que permitem direcionar a produção para uma faixa limitada de oligômeros em vez de uma única α -olefina dominante.^[88]

Na prática, entretanto, a oligomerização do etileno raramente corresponde a um ciclo catalítico ideal isolado. Reações secundárias, como isomerização catalisada por espécies metal–hidreto e co-oligomerização entre etileno e olefinas mais longas formadas *in situ*, podem ocorrer concomitantemente, sobretudo em condições de alta conversão, distorcendo as distribuições de produtos e dificultando a elucidação mecanística baseada apenas na análise da seletividade global. Além disso, olefinas C₆ e C₈ podem ser formadas por diferentes rotas dentro de uma rede reacional interligada, o que reforça a necessidade de interpretar modelos de distribuição como Schulz–Flory como aproximações úteis, mas não exaustivas, da complexidade do sistema real.^[2]

2.1.3. Geração de espécies ativas e papel do cocatalisador

O início do ciclo catalítico de Cossee–Arlman depende da geração das espécies ativas metal–hidreto ou metal–alquila. Complexos metálicos hidretos podem, em alguns casos, reagir prontamente com o etileno sem necessidade de ativação adicional, enquanto precursores metálicos à base de haletos, frequentemente mais simples de sintetizar e mais estáveis, requerem uma etapa de ativação para gerar a espécie cataliticamente ativa para a oligomerização do etileno. Essa ativação é comumente promovida por cocatalisadores do tipo alquilalumínio, responsáveis pela formação das espécies organometálicas ativas, sendo sua eficiência intimamente relacionada à acidez de Lewis do ativador.^[104] Diferentes cocatalisadores à base de alumínio são amplamente

descritos na literatura, incluindo trietilalumínio (TEAl), cloreto de dietilalumínio (DEAC), etilalumínio sesquicloreto (EASC), dicloreto de etilalumínio (EADC) e cloreto de alumínio(III), cujas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 2.4. Metilaluminoxanos (MAO) e metilaluminoxanos modificados (MMAO) também são utilizados como ativadores, embora geralmente requeiram elevadas razões molares Al/Ni para que seja observada atividade catalítica apreciável na oligomerização do etileno.^[105-107] A natureza do cocatalisador exerce, portanto,

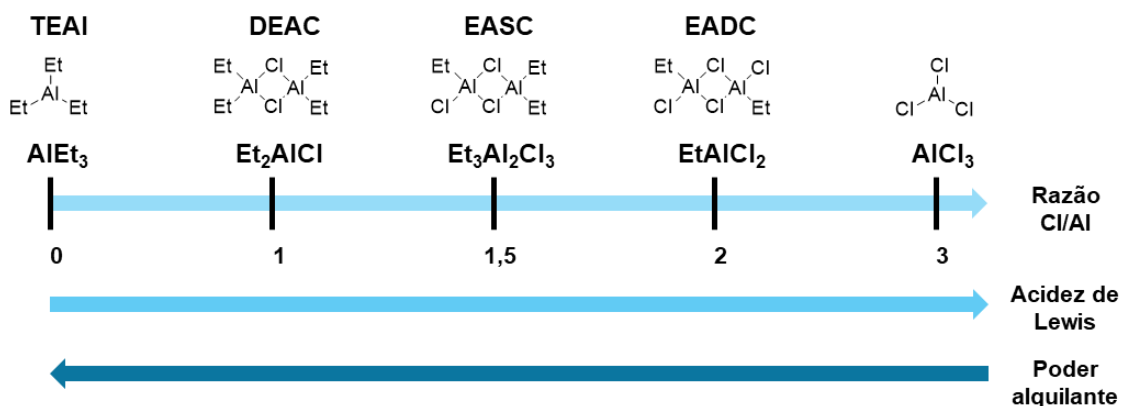


Figura 2.4. Comparação de cocatalisadores alquilalumínio quanto à razão Cl/Al, acidez de Lewis e poder alquilante. (Fonte: adaptado da literatura.^[88])

influência direta sobre a geração e estabilização dos sítios ativos, bem como sobre o equilíbrio entre propagação, terminação e reações secundárias.

Nesse contexto, a compreensão histórica do papel do níquel, bem como das limitações impostas pelos mecanismos catalíticos adotados nos processos industriais desenvolvidos ao longo das últimas décadas, torna-se fundamental para contextualizar os desafios atuais. Apesar de décadas de investigação e do amplo uso industrial de catalisadores à base de níquel, o controle simultâneo da atividade e da seletividade permanece um desafio central, particularmente no que se refere à produção altamente seletiva de 1-buteno, para a qual ainda não há, a partir de etileno, processos industriais amplamente consolidados que combinem elevada seletividade, produtividade e estabilidade operacional em condições competitivas.^[2] Esse cenário evidencia a necessidade de controlar a natureza dos sítios ativos de níquel e os fatores que governam sua geração e reatividade, abrindo caminho para a discussão dos diferentes tipos de sistemas catalíticos empregados na oligomerização do etileno, incluindo abordagens homogêneas, heterogêneas e heterogeneizadas.

2.2 Sistemas catalíticos à base de níquel na oligomerização de olefinas

Com base nos aspectos mecanísticos e de seletividade discutidos, esta seção apresenta um panorama dos sistemas catalíticos à base de níquel na oligomerização de olefinas, iniciando pela sua evolução histórica e pelos processos industriais, e avançando para as diferentes abordagens catalíticas e estratégias de modulação da seletividade.

2.2.1. *Evolução histórica do níquel e panorama industrial*

Embora o foco desta tese seja a oligomerização do etileno, a evolução histórica dos sistemas catalíticos à base de níquel está intimamente associada ao desenvolvimento de processos industriais para a oligomerização de diferentes olefinas leves, em particular etileno, propeno e butenos. A trajetória do níquel nesse campo constitui um exemplo emblemático da forte sinergia entre avanços acadêmicos, literatura de patentes e implementação industrial, evidenciando como o entendimento mecanístico e a engenharia de processos caminharam de forma interdependente ao longo de mais de meio século. Apesar de se tratar de um campo de pesquisa iniciado há décadas, a oligomerização de olefinas catalisada por níquel permanece ativa e repleta de desafios, sobretudo no que diz respeito ao controle da seletividade, o que justifica o interesse contínuo tanto da academia quanto da indústria.^[2] A Figura 2.5 apresenta uma linha do tempo resumindo os principais marcos históricos e processos industriais discutidos nesta subseção, desde os primeiros registros envolvendo níquel até tecnologias consolidadas para oligomerização e dimerização de olefinas leves.

Os primeiros indícios do papel singular do níquel em reações de transformação de olefinas antecederam a consolidação da catálise organometálica moderna. Já na década de 1940, patentes reportavam a polimerização de etileno em condições relativamente brandas na presença de materiais heterogêneos contendo níquel, como óxidos de níquel, em contraste com processos térmicos não catalíticos que exigiam temperaturas superiores a 500 °C.^[108] Embora a natureza das espécies cataliticamente ativas não fosse compreendida à época, esses resultados sugeriam que o níquel exercia um papel específico na ativação de olefinas.

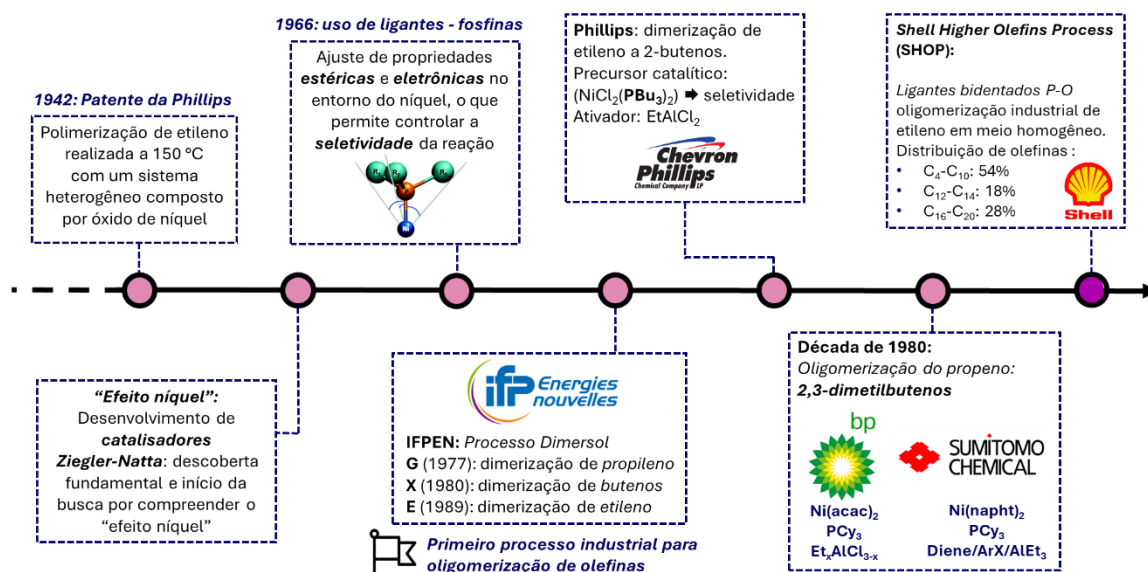


Figura 2.5. Linha do tempo dos principais marcos históricos no desenvolvimento de sistemas catalíticos à base de níquel e de processos industriais para oligomerização e dimerização de olefinas leves. (Fonte: elaboração própria.)

Um marco decisivo ocorre nos trabalhos de Karl Ziegler e colaboradores, a partir de uma descoberta fortuita realizada durante estudos de polimerização do etileno na presença de alquilalumínios. Observou-se que traços de níquel, ao contrário de outros metais, impediam a formação de polietileno e levavam predominantemente à dimerização do etileno em butenos. Esse comportamento inesperado, embora pouco compreendido à época, ficou conhecido como o “efeito níquel”.^[109-110] Esse trabalho pioneiro revelou que o níquel não apenas interferia no processo de polimerização, mas induzia um caminho reacional distinto, abrindo caminho para o desenvolvimento posterior dos catalisadores de Ziegler–Natta e estimulando uma intensa corrida científica e tecnológica para compreender e explorar de forma controlada essa reatividade.

Na década de 1960, à medida que a química organometálica avançava, tornou-se evidente que a introdução de ligantes poderia ser utilizada como ferramenta para modular a reatividade do níquel. O uso de fosfinas, em particular, emergiu como uma estratégia eficaz para ajustar o ambiente estérico e eletrônico do centro metálico, influenciando diretamente a seletividade da reação. Esse período marca o início de uma abordagem mais racional no desenho de sistemas catalíticos, na qual a estrutura do complexo passa a ser correlacionada com o perfil de produtos obtidos.^[111]

O amadurecimento dessas ideias culminou, no final da década de 1970, na implementação dos primeiros processos industriais robustos baseados em catalisadores homogêneos de níquel para a oligomerização de olefinas. O processo Dimersol™, desenvolvido pelo IFPEN, representa um ponto de inflexão nesse contexto. Baseado em um sal neutro de Ni(II) ativado por um alquilalumínio halogenado, formando um catalisador do tipo Ziegler, o Dimersol foi inicialmente aplicado à dimerização do propeno (Dimersol G, 1977), sendo posteriormente estendido para butenos (Dimersol X, 1980) e etileno (Dimersol E, 1989). Durante seu desenvolvimento, o sistema homogêneo foi comparado a catalisadores heterogêneos à base de níquel, como $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, que dispensavam cocatalisadores organometálicos e eram regeneráveis. Ainda assim, em condições industriais e especialmente em altas conversões, o sistema homogêneo apresentou seletividade superior para hexenos, o que foi decisivo para sua adoção em larga escala.^[112-114]

Ainda no contexto do Dimersol™, uma estratégia intermediária entre catálise homogênea e heterogênea foi desenvolvida com o uso de sistemas bifásicos baseados em líquidos iônicos cloroaluminatos. Propostos inicialmente por Chauvin e colaboradores, esses sistemas permitem que o complexo de níquel permaneça dissolvido na fase iônica, enquanto os produtos orgânicos são extraídos para uma fase separada, reduzindo reações consecutivas indesejadas.^[20] A consolidação industrial dessa abordagem resultou no processo Difasol™, desenvolvido pelo IFPEN, que se integra ao Dimersol™ para a dimerização seletiva de olefinas leves em condições de menor concentração de reagentes, mantendo elevada seletividade e permitindo o reciclo do catalisador, um aspecto crítico para a viabilidade econômica de processos homogêneos à base de níquel.^[115-116]

Em paralelo, outras formulações industriais exploraram de forma mais explícita o papel dos ligantes na orientação da seletividade. Um exemplo emblemático é o processo desenvolvido pela Phillips para a dimerização do etileno em 2-butenos, baseado no complexo $\text{NiCl}_2(\text{PBU}_3)_2$ ativado por EtAlCl_2 .^[117] Nesse caso, a presença da fosfina volumosa direciona a seletividade para olefinas internas, em contraste com as formulações sem ligantes do processo Dimersol™.^[118] Os 2-butenos produzidos constituem intermediários estratégicos, podendo ser convertidos em butadieno por desidrogenação ou em propeno por

metátese cruzada com etileno, o que reforça a relevância industrial desse tipo de seletividade.^[119]

Ao longo da década de 1980, novas demandas industriais impulsionaram o desenvolvimento de sistemas de níquel capazes de promover a dimerização seletiva do propeno. Nesse contexto, processos desenvolvidos por BP^[120] e Sumitomo^[121] basearam-se em catalisadores constituídos por Ni(acac)₂ ou Ni(naftenato)₂ combinados com fosfinas volumosas e cocatalisadores alquilalumínio. Essas formulações permitiram não apenas a dimerização do propeno, mas também o controle da posição da dupla ligação por meio da gestão da isomerização, inerente à química do níquel, possibilitando a produção seletiva de 2,3-dimetilbutenos destinados a aplicações específicas nas indústrias de fragrâncias e agroquímica, como os intermediários Tonalide e Danitol.^[122-123]

Ainda na década de 1980, um avanço decisivo na produção de α -olefinas lineares foi alcançado com o desenvolvimento do *Shell Higher Olefin Process* (SHOP). A partir dos trabalhos de Keim com ligantes bidentados do tipo P,O, o SHOP introduziu uma abordagem voltada à produção de uma ampla distribuição de α -olefinas lineares, predominantemente na faixa C₁₂–C₂₀, alinhada à demanda da indústria de detergentes e à posterior hidroformilação. O catalisador é gerado *in situ* a partir de um sal de níquel e um precursor do ligante, e a utilização de solventes polares próticos, como 1,4-butanodiol, permite a formação de sistemas bifásicos que favorecem o reciclo do catalisador.^[124-127] Apesar do sucesso industrial do SHOP, um dos desafios associados a esse tipo de processo permanece a limitação na produção seletiva de oligômeros de cadeia curta, como o 1-buteno.

Embora o níquel tenha desempenhado papel central nessa evolução histórica, processos industriais altamente seletivos também foram desenvolvidos com outros metais, como titânio e cromo, exemplificados pelos processos AlphaButol®, AlphaHexol™ e AlphaPlus®, voltados à produção seletiva de 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno por mecanismos metalacíclicos bem definidos.^[128-129] Esses sistemas apresentam elevada seletividade para produtos específicos, porém, em geral, são mais direcionados a produtos específicos e menos flexíveis quanto à distribuição de produtos e às variações de alimentação quando comparados a tecnologias baseadas em níquel.

Enquanto os sistemas homogêneos à base de níquel avançavam por oferecerem maior flexibilidade e controle de seletividade, catalisadores heterogêneos também foram desenvolvidos em paralelo. No entanto, propriedades dos suportes sólidos, como alumina e aluminossilicatos, tendem a favorecer reações de co-oligomerização e isomerização, dificultando a obtenção de altas proporções de α -olefinas lineares. Ainda assim, algumas aplicações industriais foram implementadas, como o processo OCTOL, desenvolvido por Hüls e UOP em 1983,^[130-131] baseado em níquel suportado em montmorilonita para a dimerização de butenos em octenos com índices de ramificação ajustáveis conforme a aplicação final.^[132]

Em conjunto, a evolução histórica dos catalisadores à base de níquel para a oligomerização de olefinas revela um percurso que vai desde observações empíricas e pouco compreendidas até o desenvolvimento de sistemas industriais sofisticados, nos quais ligantes, cocatalisadores e a engenharia do processo são cuidadosamente ajustados. Ao longo dessa trajetória, a catálise homogênea e a heterogênea evoluíram em paralelo, impulsionadas pelo objetivo comum de controlar a seletividade, que permanece até hoje como um dos principais desafios do campo. Esse contexto histórico fornece a base para a discussão, apresentada a seguir, das diferentes abordagens catalíticas empregadas na oligomerização de olefinas catalisada por níquel, incluindo sistemas homogêneos, heterogêneos e heterogeneizados.

2.2.2. Abordagens catalíticas na oligomerização do etileno: sistemas homogêneos, heterogêneos e heterogeneizados

Os sistemas catalíticos à base de níquel empregados na oligomerização de olefinas podem ser classificados em três categorias principais, de acordo com a natureza do sítio ativo e sua relação com o meio reacional: sistemas homogêneos, sistemas heterogêneos e sistemas heterogeneizados.

Nos sistemas homogêneos, o catalisador, o substrato e os produtos encontram-se na mesma fase, geralmente líquida, e o sítio ativo é constituído por espécies moleculares bem definidas de níquel. Essa configuração favorece elevados níveis de atividade e seletividade, particularmente quando se busca controlar simultaneamente a distribuição de produtos e a posição da dupla

ligação. Esse desempenho está associado à possibilidade de modular o ambiente de coordenação do metal por meio da escolha de ligantes adequados, como fosfinas e ligantes bidentados do tipo P,O, que permitem ajustar propriedades estéricas e eletrônicas do centro metálico. Embora as relações entre estrutura do complexo e seletividade catalítica não sejam completamente previsíveis, essa flexibilidade tem sido determinante para o sucesso industrial de sistemas homogêneos de níquel em processos de oligomerização de olefinas leves. A principal limitação dessa abordagem reside na separação e no reciclo do catalisador, que frequentemente não são realizados, impactando a viabilidade econômica e ambiental do processo.^[2]

Os sistemas heterogêneos baseiam-se em espécies de níquel suportadas em materiais sólidos, predominantemente inorgânicos, como sílica, alumina e aluminossilicatos, incluindo zeólitas e materiais mesoestruturados. Esses sistemas apresentam vantagens operacionais claras, como facilidade de separação do catalisador e compatibilidade com processos contínuos em plantas industriais. No entanto, catalisadores heterogêneos de níquel ainda enfrentam limitações importantes para a oligomerização seletiva de etileno e propeno, sobretudo em termos de seletividade e estabilidade sob condições operacionais relevantes. Um fator central é a participação ativa do suporte no processo catalítico, uma vez que propriedades como acidez superficial e características estruturais podem favorecer reações paralelas, como isomerização e formação de produtos mais ramificados, além de acelerar a desativação do catalisador. Além disso, esses sistemas frequentemente demandam condições de operação mais exigentes para atingir conversões relevantes, o que pode intensificar problemas associados à formação de coque e desativação do sistema. Como consequência, a aplicação industrial de catalisadores heterogêneos de níquel permanece mais restrita, com maior sucesso em transformações envolvendo butenos, enquanto a oligomerização seletiva do etileno continua sendo particularmente desafiadora.^[133] Ainda assim, catalisadores heterogêneos clássicos à base de níquel e os mecanismos associados à oligomerização de olefinas sobre esses sistemas têm sido extensivamente investigados ao longo das últimas décadas, sendo objeto de numerosos estudos fundamentais e revisões abrangentes na literatura especializada, o que evidencia a relevância

contínua dessa abordagem no contexto mais amplo da oligomerização catalítica de olefinas.^[90, 134-136]

Como alternativa a essas duas abordagens, os sistemas heterogeneizados consistem na imobilização ou suporte de catalisadores moleculares de níquel em uma fase distinta, líquida ou sólida, com o objetivo de preservar características da catálise homogênea ao mesmo tempo em que se incorporam vantagens operacionais típicas de sistemas heterogêneos. A heterogeneização pode ser realizada por meio de sistemas bifásicos líquido-líquido, como no *Shell Higher Olefin Process* (SHOP), que utiliza 1,4-butanodiol, ou por meio de líquidos iônicos, nos quais o catalisador permanece retido na fase iônica enquanto os produtos são separados em uma fase orgânica. Alternativamente, a imobilização em suportes sólidos inclui estratégias baseadas em polímeros, sílica, alumina, aluminossilicatos e, mais recentemente, materiais do tipo *Metal-organic Frameworks* (MOFs), explorados como matrizes com estrutura definida e controle de acessibilidade ao sítio ativo.^[137-138]

De forma geral, a heterogeneização não se limita somente à recuperação do catalisador, mas também permite modificar o entorno no qual o níquel opera, influenciando a estabilidade térmica e química dos complexos moleculares, a acessibilidade dos reagentes e o desempenho catalítico. Esses sistemas podem, portanto, ser compreendidos como uma interface entre catálise homogênea e heterogênea, além de constituírem uma plataforma para explorar combinações inéditas entre complexos moleculares e suportes com diferentes propriedades químicas e estruturais. Esse panorama fundamenta a discussão específica das estratégias de heterogeneização de catalisadores de níquel, que será apresentada a seguir, servindo de base para contextualizar as escolhas de ligantes e suportes adotadas neste trabalho.

2.3 Estratégias de heterogeneização de sistemas catalíticos

Diante das limitações associadas tanto aos sistemas homogêneos quanto aos heterogêneos clássicos, diferentes estratégias de heterogeneização de catalisadores moleculares de níquel têm sido desenvolvidas com o objetivo de preservar o controle fino do sítio ativo característico da catálise homogênea, ao mesmo tempo em que se incorporam vantagens operacionais típicas de

sistemas heterogêneos, como maior estabilidade e possibilidade de recuperação do catalisador. Essas abordagens diferem fundamentalmente quanto à forma de imobilização do centro metálico e à natureza da interação entre o níquel e a fase de suporte, podendo envolver desde ligações diretas à superfície de sólidos inorgânicos até a incorporação em matrizes porosas orgânicas ou híbridas.^[138]

A seguir, são apresentadas algumas das estratégias mais comumente empregadas na heterogeneização de sistemas catalíticos. Sempre que possível, são discutidos exemplos envolvendo o níquel como centro metálico e aplicações catalíticas alinhadas ao escopo deste trabalho. Exemplos adicionais são incluídos de forma pontual com caráter ilustrativo, visando contextualizar conceitualmente as diferentes abordagens de heterogeneização.

2.3.1. Encapsulamento de complexos moleculares em matrizes porosas

Uma das estratégias mais tradicionais de heterogeneização de sistemas catalíticos é o encapsulamento de complexos moleculares em matrizes porosas, frequentemente descrita na literatura como abordagem do tipo *ship-in-a-bottle*, cujo princípio encontra-se exemplificado na Figura 2.6. Nesse método, o complexo catalítico é formado *in situ* no interior de cavidades ou canais de sólidos porosos, tipicamente zeólitas, de modo que seu tamanho excede a abertura dos poros, impedindo sua difusão para fora da matriz. O centro metálico permanece, assim, fisicamente confinado no interior do sólido, sem a necessidade de ligações covalentes diretas com a superfície do suporte, distinguindo-se de estratégias baseadas em ancoragem química.^[139-142]

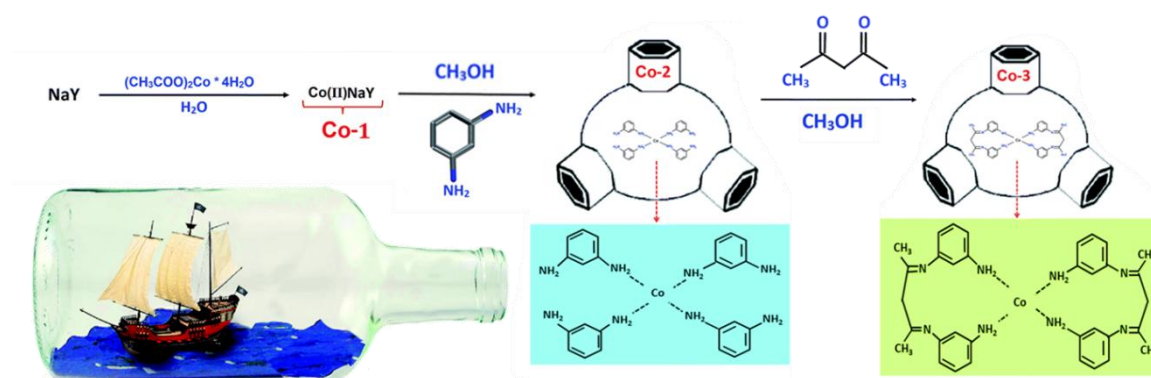


Figura 2.6. Exemplificação do conceito *ship-in-a-bottle*. A figura tem caráter conceitual e ilustrativo, não correspondendo a um sistema catalítico específico discutido neste trabalho. (Fonte: adaptado da literatura.^[143])

Essa estratégia foi amplamente explorada nas décadas de 1990 e 2000, sobretudo em sistemas baseados em complexos do tipo *salen* encapsulados em zeólitas. Um exemplo representativo é o trabalho desenvolvido por Dutta e colaboradores, que investigaram a oxidação de olefinas catalisada por complexos $\text{Mn}(\text{salen})^+$ encapsulados na zeólita Y, demonstrando que o confinamento poroso permite manter atividade catalítica significativa ao mesmo tempo em que limita a lixiviação do complexo para o meio reacional.^[139] Estudos subsequentes estenderam esse conceito a sistemas quirais e a outras reações de oxidação, evidenciando que o ambiente confinado pode influenciar tanto a estabilidade quanto a seletividade do catalisador.^[140-141]

Apesar de sua relevância histórica, o encapsulamento apresenta limitações importantes, particularmente no que se refere ao controle preciso do ambiente de coordenação do metal e à acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, uma vez que a interação entre o complexo e a matriz é predominantemente física.^[137] Ainda assim, essa abordagem constitui um marco conceitual no desenvolvimento de estratégias de heterogeneização e fornece a base para metodologias mais avançadas, discutidas a seguir, que buscam maior controle químico sobre a interação entre o centro metálico e a fase sólida.

2.3.2. Heterogeneização por Surface Organometallic Chemistry (SOMC)

A *Surface Organometallic Chemistry* (SOMC) constitui uma das abordagens conceituais mais bem definidas para a heterogeneização de complexos organometálicos. Nessa estratégia, espécies moleculares são ancoradas diretamente a superfícies de óxidos parcialmente desidroxiladas por meio de ligações covalentes metal–oxigênio, de modo que a superfície atua como um ligante rígido e bem definido.^[144-145] Diferentemente de catalisadores homogêneos suportados por ligantes flexíveis, nos sistemas SOMC o centro metálico encontra-se diretamente integrado à estrutura do sólido, o que confere elevado grau de isolamento dos sítios ativos e reduz a probabilidade de agregação ou sinterização.^[146]

Uma representação esquemática dessa distinção, comparando catalisadores SOMC e catalisadores homogêneos suportados por ligantes flexíveis, é apresentada na Figura 2.7, na qual se evidencia o papel da superfície

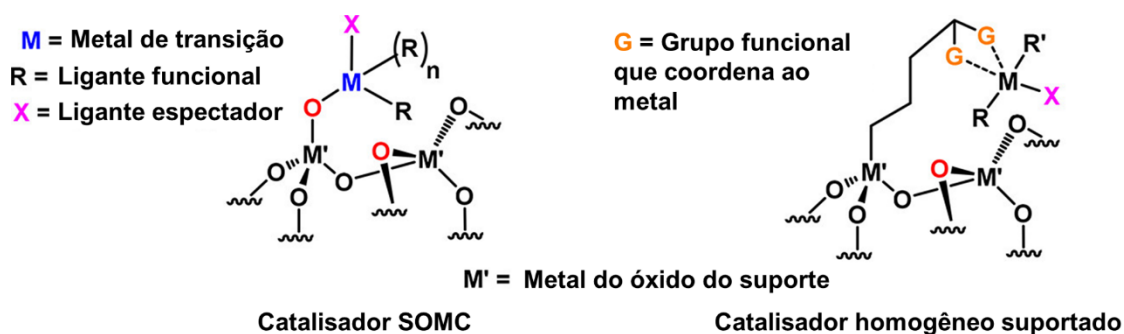


Figura 2.7. Esquema comparativo entre catalisadores SOMC e catalisadores homogêneos suportados. (Fonte: adaptado da literatura.^[146])

como elemento estruturante do sítio ativo. Essa distinção conceitual é amplamente discutida em revisões fundamentais da área, que enfatizam como a superfície pode impor geometria, ambiente eletrônico e acessibilidade específicas ao centro metálico.^[146] Embora exemplos clássicos de SOMC aplicados à oligomerização de etileno envolvam predominantemente metais de transição de alta valência, como Ta,^[147-149] essa abordagem é particularmente relevante no contexto da heterogeneização de catalisadores de níquel, uma vez que estabelece princípios gerais para o controle do ambiente de coordenação e da reatividade em sistemas sólidos bem definidos.

2.3.3. Materiais porosos inorgânicos: sistemas baseados em sílica

Uma estratégia amplamente explorada para a heterogeneização de catalisadores moleculares metálicos consiste na imobilização de complexos de metais de transição em materiais porosos inorgânicos, em particular aqueles à base de sílica.^[137, 150-153] Nessa classe de materiais, a presença de poros ordenados e elevada área superficial permite combinar acessibilidade aos sítios ativos com a possibilidade de isolamento espacial dos centros metálicos.

Nesse contexto, Shin e colaboradores reportaram a incorporação de unidades bipyridínicas na estrutura do material mesoporoso SBA-15, seguida da complexação do metal com $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, originando sistemas heterogeneizados do tipo $(bpy)\text{Ni(II)Cl}_2$ suportados, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.8. O desenho desses sistemas catalíticos foi motivado pela busca por minimizar a formação de polietileno e favorecer a produção de oligômeros, explorando simultaneamente o confinamento espacial e a diluição controlada dos sítios ativos no interior dos mesoporos.^[154]

Os autores demonstraram que a densidade de sítios bipyridínicos, o teor de níquel e o diâmetro de poros exercem influência decisiva sobre a atividade e a seletividade catalítica. Em condições otimizadas, esses sistemas apresentaram atividade superior à do análogo homogêneo correspondente, aumento significativo da seletividade para butenos e redução expressiva da formação de polímeros. Além disso, a ausência de lixiviação apreciável de níquel ao longo de ciclos catalíticos sucessivos indica uma imobilização efetiva do complexo molecular, reforçando o papel do suporte mesoporoso como elemento estruturante do sistema catalítico.^[154]

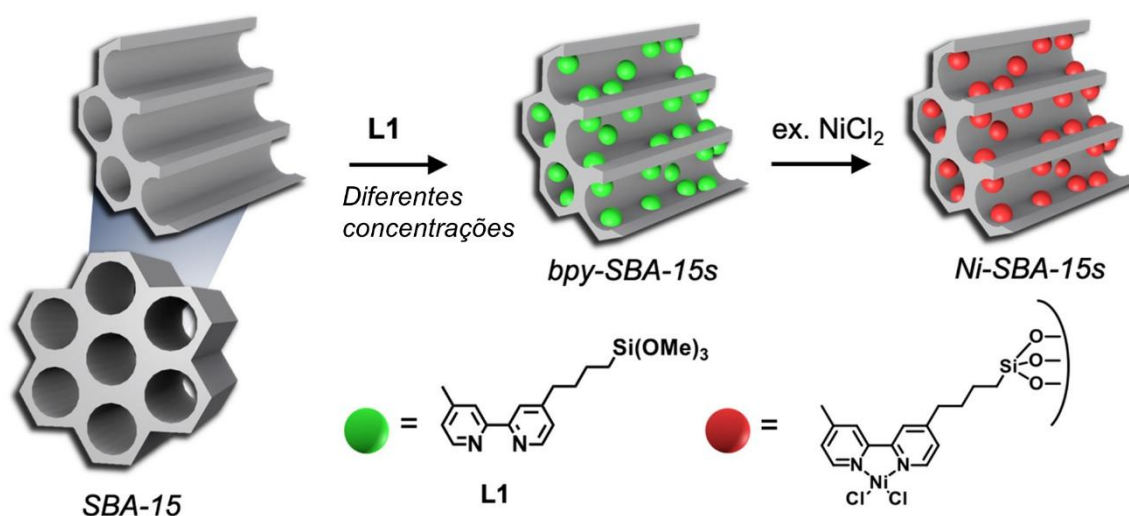


Figura 2.8. Representação esquemática da funcionalização do SBA-15 com unidades bipyridínicas (L1), em diferentes concentrações, seguida da coordenação de NiCl_2 para obtenção de sistemas heterogeneizados do tipo (bpy)Ni(II)Cl₂ suportados. (Fonte: adaptado da literatura.^[154])

Além do sistema baseado em SBA-15, a heterogeneização de complexos moleculares em materiais porosos à base de sílica tem sido explorada em diferentes contextos catalíticos. Por exemplo, complexos metálicos de Pd, Rh e Ir suportados em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e em zeólitas como ITQ-2 e ITQ-6, foram investigados em reações de hidrogenação, evidenciando o papel da natureza do metal e da estrutura do suporte no desempenho catalítico.^[155] De maneira análoga, estudos envolvendo complexos do tipo Mn(salen) ancorados em materiais mesoporosos, como MCM-41 e MCM-48, demonstraram que o tamanho e a conectividade dos poros influenciam significativamente a atividade e a seletividade em reações de epoxidação de

olefinas.^[156] Estratégias semelhantes também foram aplicadas à imobilização de complexos Mn(*salen*) em argilas porosas heteroestruturadas, reforçando a versatilidade de suportes inorgânicos à base de sílica na heterogeneização de catalisadores moleculares.^[157]

2.3.4. *Metal–Organic Frameworks (MOFs) e Covalent Organic Frameworks (COFs)*

Mais recentemente, *Metal–Organic Frameworks* (MOFs) têm emergido como plataformas particularmente promissoras para a heterogeneização de catalisadores moleculares, em virtude de sua elevada área superficial, porosidade ajustável e estrutura cristalina bem definida. Nessas estruturas, a possibilidade de controlar de maneira precisa a densidade e o ambiente local dos sítios metálicos permite a obtenção de catalisadores sólidos com comportamento próximo ao de sistemas moleculares *single-site*.^[13, 158-159]

A relevância dos MOFs no cenário da química contemporânea foi formalmente reconhecida com a concessão do Prêmio Nobel de Química de 2025 a Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi, em virtude do desenvolvimento dessas estruturas e de seu impacto em aplicações estratégicas, incluindo a catálise.

Um exemplo paradigmático é o sistema Ni-MFU-4l, estudado por Dincă e colaboradores,^[160] no qual centros de Ni(II) são incorporados como sítios isolados em uma estrutura robusta, resultando em catalisadores capazes de promover a dimerização altamente seletiva do etileno a 1-butenos. Estudos mecanísticos detalhados demonstraram que esses materiais exibem comportamento catalítico do tipo *molecule-like*, com sítios ativos bem definidos e distribuição estreita de produtos, evidenciando que a heterogeneização em MOFs pode preservar a natureza molecular do centro metálico.

Avançando nessa direção, Bhan e colaboradores^[161] investigaram sistematicamente catalisadores do tipo Ni/UiO-66, nos quais centros de níquel são incorporados em uma estrutura à base de Zr notavelmente estável, conforme ilustrado na Figura 2.9. Nesse estudo, foi possível correlacionar de maneira quantitativa a densidade de sítios ativos, as taxas de reação e o mecanismo catalítico, demonstrando que a heterogeneização em MOFs não apenas permite

a estabilização de sítios isolados, mas também oferece uma plataforma para racionalizar desempenho catalítico sob uma perspectiva cinética e mecanística. Esses resultados evidenciam como estruturas inorgânico-orgânicas robustas podem aliar estabilidade estrutural, controle do sítio ativo e desempenho catalítico competitivo.

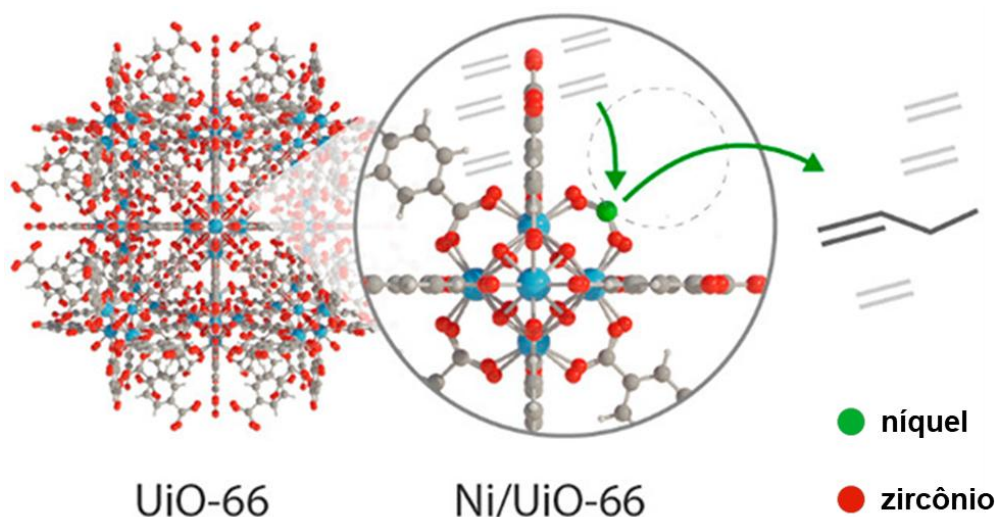


Figura 2.9. Representação esquemática da estrutura do MOF UiO-66 e da incorporação de sítios isolados de Ni acessíveis ao substrato.

(Adaptada da literatura.^[161])

Enquanto os MOFs se destacam pela presença de nós metálicos inorgânicos conectados por ligantes orgânicos, os *Covalent Organic Frameworks* (COFs) oferecem uma alternativa complementar baseada exclusivamente em ligações covalentes orgânicas. Os COFs, uma subclasse dos polímeros orgânicos porosos (POPs), permitem maior flexibilidade na incorporação periódica de unidades coordenantes ao longo da estrutura, atuando como ligantes orgânicos estendidos.^[162-164]

Nesse contexto, Zhang e colaboradores^[165] empregaram COFs imínicos como ligantes orgânicos para a heterogeneização de centros metálicos ativos, investigando sistemas contendo Ni(II) e Cr(III), representados na Figura 2.10, como espécies catalíticas para a oligomerização do etileno. Nesses materiais, unidades coordenantes imínicas são incorporadas periodicamente à rede cristalina orgânica, permitindo a estabilização de sítios metálicos isolados e bem distribuídos ao longo da estrutura.

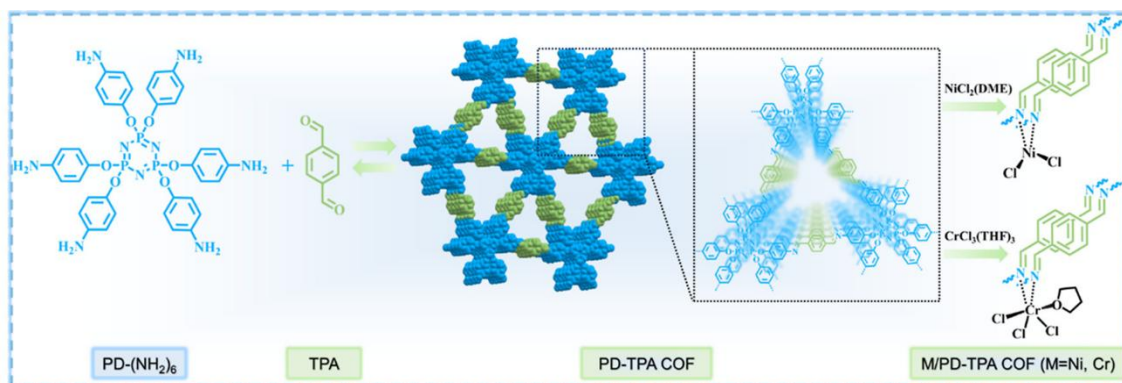


Figura 2.10. Representação esquemática da formação do COF imínico PD-TPA e da posterior incorporação de centros metálicos Ni(II) e Cr(III) por coordenação às unidades imínicas da rede. (Adaptado da literatura.^[165])

Os autores demonstraram que a natureza do metal exerce influência direta sobre a atividade e a seletividade catalítica, com diferenças claras entre os sistemas à base de níquel e de cromo, refletindo os distintos perfis mecanísticos associados a cada metal. Esses resultados reforçam o potencial dos COFs como plataformas versáteis para a heterogeneização de catalisadores moleculares, permitindo modular simultaneamente a estrutura do suporte e a identidade do centro metálico ativo.^[165]

Em conjunto, os exemplos apresentados demonstram que a heterogeneização de catalisadores pode ser alcançada por diferentes estratégias, cada uma associada a distintos graus de interação entre o centro metálico e a fase de suporte. Desde o confinamento em materiais porosos ordenados, passando pela ancoragem direta em superfícies inorgânicas rígidas até a incorporação em MOFs e COFs, essas abordagens oferecem ferramentas complementares para modular estabilidade, acessibilidade e desempenho catalítico. Nesse contexto, após a apresentação dessas estratégias de caráter geral, a seção a seguir discute sua aplicação e desenvolvimento no âmbito do Laboratório de Reatividade e Catálise da UFRGS, incluindo metodologias adicionais exploradas pelo grupo e destacando a evolução conceitual e metodológica desses estudos ao longo do tempo.

2.3.5. Contribuições do grupo de pesquisa para a heterogeneização de catalisadores de níquel

Ao longo das últimas décadas, o Laboratório de Reatividade e Catálise desenvolveu uma trajetória contínua e abrangente no estudo de estratégias de heterogeneização de sistemas catalíticos, explorando diferentes abordagens em paralelo à evolução conceitual da área. Desde a década de 1990, sistemas bifásicos baseados em líquidos iônicos foram extensivamente investigados como meio de heterogeneização líquido-líquido, particularmente para complexos de níquel aplicados à oligomerização de olefinas leves, como eteno^[22, 166-167], propeno^[24, 168] e buteno^[23, 169-171], bem como à polimerização do eteno^[172]. Esses estudos estabeleceram bases importantes para o controle de seletividade, atividade e reciclagem catalítica em sistemas bifásicos.

Paralelamente, o uso de líquidos iônicos foi estendido a outros metais e transformações catalíticas, incluindo oligomerização de eteno com Fe e Co^[173], dimerização de dienos com Pd^[174-175] e Fe^[176], hidrogenação de olefinas com Rh^[177], Ru, Co^[177] e Pd^[178], telomerização de butadieno com Pd^[178] e epoxidação assimétrica do limoneno com Mn^[179]. Esse conjunto de trabalhos evidencia a consolidação de uma expertise ampla no uso de meios bifásicos como estratégia de heterogeneização, aplicada a diferentes metais e classes de reações.

Ainda no contexto de líquidos iônicos, o grupo também investigou sistemas nos quais esses meios atuaram de forma híbrida, seja como *template* para encapsulamento em estruturas zeolíticas, como no caso da ZSM-5^[25], seja como matriz para ancoragem em materiais mesoporosos, incluindo SBA-15^[26]. Esses estudos representam uma transição conceitual importante, aproximando sistemas bifásicos de estratégias baseadas em suportes sólidos.

Em etapas subsequentes, estratégias mais tradicionais de heterogeneização em fase sólida passaram a ser exploradas, incluindo a impregnação por via úmida incipiente de complexos de níquel aplicados à oligomerização^[10-11] e à polimerização do eteno^[180]. No contexto específico da polimerização, consolidou-se a abordagem baseada na heterogeneização do complexo metálico em suportes previamente tratados com cocatalisadores, como TMA e MAO, empregando materiais como SiO₂^[181], ZSM-5 de diferentes morfologias^[182-183] e MCM-41^[29]. A relevância e generalidade dessa estratégia

foram posteriormente corroboradas por estudos de maior abrangência, incluindo uma revisão recente publicada na literatura^[184]. Sistemas à base de Zr também foram investigados sob essa mesma perspectiva para a polimerização de olefinas^[185-186].

Nos anos mais recentes, observa-se uma mudança progressiva em direção a estratégias que oferecem maior controle estrutural sobre o sítio catalítico, com destaque para a funcionalização de ligantes, seguida de ancoragem covalente em suportes sólidos e posterior complexação do níquel. Essa abordagem foi explorada inicialmente com ligantes do tipo β -diimina ancorados em sílicas híbridas^[27] e, posteriormente, em materiais mesoporosos como SBA-15^[30, 32] e MCM-41^[28], bem como em seus análogos contendo alumínio, Al-SBA-15 e Al-MCM-41^[31], visando investigar de forma sistemática a influência da acidez do suporte no desempenho catalítico. De forma complementar, essa mesma estratégia de heterogeneização também foi aplicada utilizando fibras de carbono como suporte, evidenciando a versatilidade do método de ancoragem covalente independentemente da natureza inorgânica clássica do material de suporte^[34]. Em desdobramentos posteriores dessa linha de pesquisa, esse mesmo sistema foi estudado utilizando como suportes materiais de estrutura mais aberta, associados à presença de sítios ácidos, como a zeólita deslaminada ITQ-2^[33] e argilas porosas heteroestruturadas^[35].

Acompanhando avanços recentes no campo da heterogeneização de catalisadores, o grupo também explorou novas classes de materiais e conceitos, incluindo *Metal–Organic Frameworks* (MOFs) à base de Ni e Zn aplicados à oligomerização do etileno^[17], bem como a heterogeneização do próprio substrato, como no caso do fenilacetileno funcionalizado e confinado em MCM-41 para o crescimento ordenado de polifenilacetileno catalisado por Rh^[187]. Esses trabalhos ilustram a expansão do escopo metodológico do grupo e a incorporação de abordagens emergentes no estudo de sistemas catalíticos heterogeneizados.

Dentre as diferentes abordagens exploradas ao longo dessa trajetória, as estratégias baseadas na funcionalização de ligantes e subsequente ancoragem covalente em suportes sólidos assumem papel central, não apenas pela recorrência ao longo dos trabalhos do grupo, mas também pelo nível de controle estrutural que oferecem sobre o ambiente do sítio ativo. Nesse contexto, a seção

seguinte aprofunda a discussão desses sistemas heterogeneizados, abordando de forma mais detalhada os aspectos relacionados à natureza e morfologia dos suportes empregados e à influência desses parâmetros no desempenho catalítico.

2.3.5.1. Funcionalização de ligantes e ancoragem via ligação covalente: evolução dos suportes sólidos

A seguir, apresenta-se uma sequência de trabalhos desenvolvidos ao longo dos últimos anos, nos quais diferentes suportes sólidos foram investigados empregando a mesma estratégia de funcionalização de ligantes e ancoragem covalente. Essa abordagem permitiu avaliar, de forma comparativa, o impacto da heterogeneização no desempenho catalítico, bem como a influência de parâmetros como acessibilidade, morfologia e acidez do suporte sobre a atividade e a seletividade dos sistemas catalíticos. A aplicação dessa metodologia a distintas classes de materiais também permite discutir seu caráter geral e sua versatilidade.

Os sistemas heterogeneizados descritos a seguir foram obtidos a partir de uma estratégia sintética comum, baseada na funcionalização de ligantes do tipo β -diimina e posterior ancoragem covalente em suportes sólidos contendo silanóis superficiais como grupos funcionais. De forma geral, a funcionalização do ligante é realizada por meio da desprotonação do hidrogênio ácido na posição β em relação à imina, formando um intermediário salino que reage com um agente silanizante, originando um ligante portador de grupos alcóxi-silano. A imobilização desse ligante no suporte ocorre então por reações de condensação com os grupos $-\text{OH}$ da superfície do material, levando à formação de ligações do tipo $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ e à fixação covalente do ligante à matriz inorgânica. Em uma etapa subsequente, procede-se a complexação do níquel, usualmente por adição de um aduto do tipo $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$, permitindo a coordenação do metal às moléculas de ligante já ancoradas ao suporte. Um esquema geral dessa metodologia é apresentado na Figura 2.11.

O primeiro conjunto de estudos empregando essa estratégia de funcionalização de ligantes e ancoragem covalente utilizou sílicas híbridas obtidas pelo método sol-gel, nas quais a matriz inorgânica é formada na

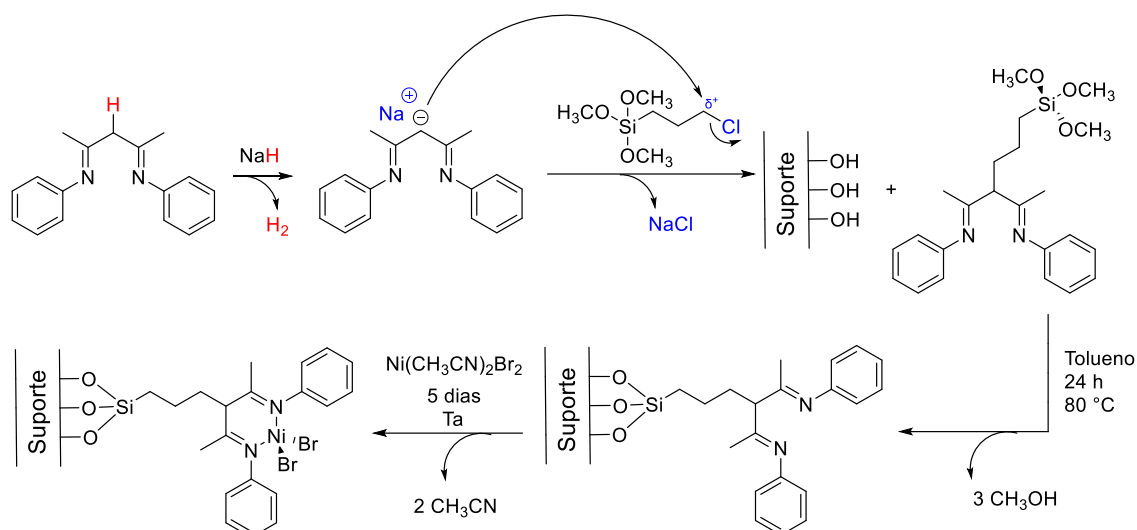


Figura 2.11. Esquema geral da estratégia de funcionalização de ligantes β -diimina, ancoragem covalente em suportes sólidos e posterior complexação com Ni(II). (Fonte: elaboração própria.)

presença do ligante previamente silanizado, resultando em um xerogel contendo unidades orgânicas incorporadas à rede de sílica. Nesse trabalho, três ligantes β -diimina estruturalmente relacionados, contendo diferentes graus de substituição nos anéis aromáticos, foram funcionalizados e empregados tanto em meio homogêneo quanto em seus análogos heterogeneizados em sílica híbrida, permitindo uma comparação direta entre os dois regimes catalíticos sob condições reacionais equivalentes.^[27]

A comparação entre os sistemas homogêneos e heterogeneizados evidenciou um comportamento recorrente em precursores catalíticos ancorados em suportes sólidos. A heterogeneização foi acompanhada por uma redução significativa da atividade catalítica em relação aos complexos testados em meio homogêneo, com decréscimos superiores a 95%, atribuídos principalmente à menor acessibilidade dos centros metálicos nos sistemas heterogeneizados. Como consequência, observa-se um número efetivamente menor de espécies cataliticamente ativas disponíveis para a inserção do etileno. Em contrapartida, os sistemas heterogeneizados apresentaram aumento expressivo da seletividade para a fração C_4 e, em particular, para α -olefinas. Enquanto o sistema homogêneo apresentou seletividade para α - C_4 de 32%, os catalisadores heterogeneizados alcançaram valores elevados, da ordem de 95%.

Outro aspecto relevante observado nesses sistemas está relacionado ao processo de ativação catalítica. Os complexos heterogeneizados requereram quantidades maiores de cocatalisador alquilalumínio do que aquelas empregadas em meio homogêneo para atingir a condição ótima de atividade catalítica. Esse comportamento foi atribuído à presença de grupos silanóis residuais na superfície da sílica híbrida, que consomem parte do cocatalisador alquilalumínio durante a ativação, reduzindo a fração efetivamente disponível para a geração das espécies catalíticas ativas de níquel. Essa observação demonstra que, em sistemas heterogeneizados, a química superficial do suporte pode influenciar diretamente o processo de ativação.

Adicionalmente, os sistemas baseados em sílica híbrida permitiram a avaliação do reuso catalítico, evidenciando uma das vantagens operacionais da heterogeneização. Ensaio de reciclo mostraram uma diminuição progressiva da atividade ao longo das reutilizações, enquanto a seletividade para α -C₄ foi amplamente preservada. Esses resultados indicam que, embora ocorra desativação parcial com o uso sucessivo do catalisador, o ambiente imposto pelo suporte sólido continua modulando de forma consistente a distribuição de produtos ao longo dos ciclos reacionais.

Em conjunto, os resultados obtidos com sílicas híbridas estabelecem um ponto de partida relevante para a compreensão dos efeitos primários da heterogeneização. A redução de atividade, associada a limitações de acessibilidade e ativação, é acompanhada por ganhos claros em seletividade e pela possibilidade de recuperação do catalisador. Esses aspectos motivaram a investigação de suportes com estruturas porosas mais bem definidas, visando maior acessibilidade ao sítio ativo, como discutido a seguir.

Após os estudos iniciais utilizando sílicas híbridas obtidas pelo método sol-gel, a investigação avançou para o emprego de materiais mesoporosos ordenados como suportes. Esses materiais apresentam características particularmente atrativas para a heterogeneização de complexos moleculares, como elevada área superficial específica, estrutura porosa organizada e alta densidade de grupos silanóis, que possibilitam a ancoragem covalente de ligantes funcionalizados tanto na superfície externa quanto no interior dos canais mesoporosos.

Nesse contexto, o primeiro material mesoporoso investigado foi a MCM-41, um silicato mesoporoso ordenado desenvolvido originalmente por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*^[188], caracterizado por um arranjo hexagonal de poros cilíndricos uniformes. Dois dos ligantes β -diimina previamente estudados em sílicas híbridas foram funcionalizados e ancorados nesse suporte, cujos desempenhos catalíticos foram comparados diretamente aos de seus análogos homogêneos na reação de oligomerização do etileno.^[28]

Os resultados obtidos para a oligomerização do etileno evidenciaram tendências consistentes com aquelas observadas nos sistemas baseados em sílica híbrida, porém com diferenças quantitativas relevantes. Os complexos heterogeneizados em MCM-41 apresentaram atividades catalíticas inferiores às dos complexos homogêneos correspondentes, em concordância com a tendência já observada para sistemas heterogeneizados. Ainda assim, as atividades observadas para os sistemas suportados em MCM-41 ($\approx 18 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$) foram significativamente superiores às obtidas para os catalisadores heterogeneizados em sílicas híbridas ($\approx 2 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$), indicando que a estrutura mesoporosa do suporte contribui de forma efetiva para atenuar limitações de acesso ao sítio ativo.

Em termos de seletividade, os sistemas heterogeneizados em MCM-41 também exibiram valores elevados de seletividade para a fração C_4 ($\approx 97\%$) e, em particular, para α -olefinas, quando comparados aos complexos homogêneos, nos quais a seletividade para α - C_4 aumentou de 32% para cerca de 76%. Esse comportamento reforça o papel do suporte como elemento modulador da distribuição de produtos, uma vez que os canais mesoporosos impõem limitações difusionais que dificultam a recoordenação da α -olefina recém-formada ao centro metálico ativo, reduzindo, consequentemente, a probabilidade de etapas secundárias de isomerização para olefinas internas, favorecendo a manutenção da seletividade para α -olefinas. A comparação direta com os sistemas baseados em sílica híbrida indica que a porosidade ordenada do MCM-41 favorece simultaneamente maior acessibilidade ao sítio ativo e a manutenção dos ganhos em seletividade promovidos pela heterogeneização.

Assim como observado nos sistemas baseados em sílica híbrida, os catalisadores heterogeneizados em MCM-41 requereram quantidades maiores de cocatalisador alquilalumínio para atingir atividade catalítica ótima,

evidenciando que a presença de grupos silanóis na matriz do suporte continua a influenciar o processo de ativação.

Ensaio de reciclo realizados com os catalisadores suportados em MCM-41 demonstraram que os sistemas permanecem ativos ao longo de ciclos sucessivos, ainda que com diminuição inicial da atividade após o primeiro uso. A seletividade para α -C₄, entretanto, foi preservada ao longo dos reciclos, indicando que a estrutura do suporte continua a exercer influência consistente sobre a distribuição de produtos mesmo após reutilizações sucessivas.

Em conjunto, os resultados obtidos com o suporte MCM-41 evidenciam que a introdução de uma estrutura mesoporosa ordenada representa um avanço em relação às sílicas híbridas, ao permitir maior acessibilidade ao sítio ativo sem perda dos benefícios de seletividade associados à heterogeneização. Esses resultados motivaram a investigação de materiais com estrutura de poros ainda mais favoráveis à difusão e ao acesso ao centro metálico, discutidas a seguir.

Na sequência dos estudos com materiais mesoporosos ordenados, o suporte SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*-15)^[189] foi investigado como alternativa à MCM-41. Embora ambos apresentem estrutura mesoporosa ordenada, com poros cilíndricos em arranjo hexagonal bidimensional, a SBA-15 se diferencia pela presença de microporos nas paredes de sílica amorfa, que promovem a interconexão entre os mesoporos e conferem maior difusividade quando comparada à MCM-41, cujas paredes são essencialmente não microporosas.

Os primeiros estudos com SBA-15 envolveram a ancoragem covalente de ligantes β -diimina previamente empregados em sistemas suportados em MCM-41, permitindo avaliar o efeito da arquitetura do suporte sobre o desempenho catalítico.^[30] Em um estudo subsequente, esses sistemas foram reavaliados sob condições reacionais equivalentes, incorporando-se alumínio à estrutura dos suportes MCM-41 e SBA-15, de modo a investigar de forma sistemática o impacto da composição química do suporte. Essa abordagem possibilitou uma análise integrada dos efeitos estruturais e químicos do suporte sobre a atividade e a seletividade catalíticas.^[31] Em todos os casos, um mesmo complexo de Ni- β -diimina foi ancorado covalentemente, o que permitiu avaliar de forma isolada o efeito da composição e da estrutura do suporte sobre a atividade e a seletividade catalíticas sob condições reacionais equivalentes.

Os resultados obtidos para a oligomerização do etileno mostraram tendências qualitativamente semelhantes às observadas em sistemas heterogeneizados discutidos anteriormente. Os catalisadores suportados em SBA-15 apresentaram atividades catalíticas inferiores às de seus análogos homogêneos, comportamento consistente com a heterogeneização do sistema. Entretanto, quando comparados diretamente aos catalisadores suportados em MCM-41 de sílica pura, os sistemas baseados em SBA-15 exibiram atividades superiores, com valores de frequência de rotação em torno de $25 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, em comparação a cerca de $18 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ observados para MCM-41, indicando que as características estruturais da SBA-15 favorecem o acesso do etileno aos centros metálicos ancorados.

Em termos de seletividade, os catalisadores heterogeneizados em SBA-15 mantiveram elevados valores de seletividade para a fração C_4 , em particular para α -olefinas, atingindo valores próximos a 99%, em consonância com o comportamento observado para outros sistemas heterogeneizados. A comparação entre SBA-15 e MCM-41 indica que a maior difusividade da SBA-15 permite aumentar a atividade catalítica sem prejudicar a alta seletividade para produtos de interesse.

A influência da modificação química do suporte foi avaliada por meio da incorporação de alumínio à estrutura dos materiais mesoporosos. Para os sistemas baseados em MCM-41, a introdução de Al ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) resultou em um aumento expressivo da atividade catalítica, passando de aproximadamente $18 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ no material de sílica pura para cerca de $37 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ no material com alumínio incorporado, enquanto valores elevados de seletividade para α -olefinas, próximos a 80%, foram preservados. Esse comportamento foi associado ao aumento da acidez do suporte promovido pela presença de alumínio na rede de sílica.

Tendência semelhante foi observada para os sistemas baseados em SBA-15. A introdução progressiva de alumínio no suporte, refletida na diminuição da razão Si/Al , levou a um aumento sistemático da atividade catalítica, de aproximadamente $25 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ na SBA-15 de sílica pura para cerca de $31 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) e $37 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 5$). Esse aumento acompanha o incremento da acidez total dos suportes, evidenciando uma correlação direta entre acidez e atividade catalítica. Ao mesmo tempo, os valores de seletividade

para buteno-1 permaneceram elevados, variando entre aproximadamente 72% e 89%, demonstrando que o aumento da atividade não implica perda significativa de seletividade.

A influência do alumínio sobre o desempenho catalítico está associada ao papel das espécies ácidas do suporte na modulação do ambiente eletrônico do centro ativo, favorecendo a ativação do complexo de níquel e tornando-o mais propenso à coordenação e inserção da olefina. Esse efeito químico se manifesta como um aumento progressivo da atividade catalítica à medida que a acidez do suporte é intensificada pela diminuição da razão Si/Al. Concomitantemente, a estrutura mesoporosa ordenada dos suportes fornece um ambiente estérico bem definido, que contribui para direcionar a reação e preservar a elevada seletividade para α -olefinas, mesmo em regimes de maior atividade catalítica.

Dessa forma, os resultados evidenciam que a heterogeneização em suportes mesoporosos contendo alumínio promove uma ação conjunta entre efeitos químicos e estruturais do suporte. Nesse contexto, o aumento da acidez potencializa a atividade catalítica, enquanto a estrutura de canais mesoporosos assegura o controle da distribuição de produtos. Essa combinação fornece a base conceitual para a investigação, apresentada a seguir, de materiais com estruturas ainda mais abertas e com diferentes níveis de acidez, nas quais tais efeitos podem ser explorados de forma complementar. Adicionalmente, ensaios de reciclo indicaram a possibilidade de reutilização desses catalisadores heterogeneizados, com manutenção da atividade no primeiro ciclo e decréscimo gradual em ciclos subsequentes, comportamento típico de sistemas heterogeneizados.

Com a consolidação dos efeitos estruturais e químicos observados para suportes mesoporosos ordenados, como MCM-41 e SBA-15, com e sem alumínio em sua composição, um estudo subsequente investigou se suportes zeolíticos lamelares poderiam ampliar ainda mais a acessibilidade ao sítio ativo, mantendo controle adequado da seletividade e contribuindo para o aumento da atividade catalítica. Para esse fim, empregou-se o mesmo complexo de Ni- β -diimina utilizado nos estudos anteriores, sob condições reacionais equivalentes, utilizando a zeólita deslaminada ITQ-2 como suporte e avaliando os catalisadores heterogeneizados na oligomerização do etileno.^[33]

A ITQ-2, zeólita deslaminada descrita por Corma e colaboradores^[190], é um aluminossilicato constituído pelo empilhamento randômico de lamelas zeolíticas finas, com espessura aproximada de 2,5 nm. Sua estrutura é formada por uma distribuição hexagonal de semicavidades baseadas em anéis de 12 membros, apresentando elevada densidade de grupos silanóis expostos na superfície das lamelas, o que resulta em alta área superficial externa. Essa arquitetura preserva propriedades típicas de zeólitas, como acidez e elevada estabilidade estrutural, ao mesmo tempo em que confere maior acessibilidade aos centros ativos ancorados na superfície do sólido. Dessa forma, as zeólitas deslaminadas são frequentemente descritas como materiais que conciliam características estruturais e químicas próprias de zeólitas, combinando-as com elevada acessibilidade superficial, atributo frequentemente associado a suportes mesoporosos.^[191]

A aplicação do complexo Ni- β -diimina ancorado na ITQ-2 resultou em atividade catalítica elevada, com frequência de rotação em torno de $64 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, valor bastante próximo ao observado para o precursor avaliado em meio homogêneo sob as mesmas condições reacionais ($\approx 72 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$). Esse resultado representa um avanço significativo em relação aos suportes sólidos previamente discutidos, uma vez que a heterogeneização em ITQ-2 permite atingir atividade catalítica muito próxima à do sistema em meio homogêneo. Concomitantemente, observou-se aumento expressivo da seletividade, tanto para a fração C₄, que passou de aproximadamente 86 % no sistema homogêneo para cerca de 92 %, quanto para α -olefinas, especificamente, com incremento de 49 % para aproximadamente 69 %. Esses resultados evidenciam que a heterogeneização em ITQ-2 combina alta atividade catalítica com ganhos claros de seletividade, refletindo o efeito conjunto da estrutura lamelar e da elevada acessibilidade ao centro metálico.

A progressão dos suportes sólidos pode ser analisada por meio da comparação direta entre o sistema ITQ-2–Ni e os materiais mesoporosos previamente discutidos, realizada sob condições reacionais equivalentes e resumida na Tabela 2.1. O catalisador suportado em ITQ-2 (Si/Al = 25) apresentou atividade catalítica substancialmente superior à observada para MCM-41–Ni ($\approx 18 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 2) e SBA-15–Ni ($\approx 25 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 4), superando de forma expressiva inclusive os melhores resultados obtidos com

suportes mesoporosos contendo alumínio, cujos valores máximos de frequência de rotação situam-se em torno de $37 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ (entradas 3 e 6). Esse desempenho corresponde a um aumento de atividade próximo ao dobro quando comparado aos sistemas mesoporosos mais eficientes. Esse ganho é particularmente relevante considerando que a ITQ-2 apresenta razão Si/Al mais elevada, isto é, menor teor global de alumínio, do que alguns dos suportes mesoporosos avaliados. O comportamento observado foi atribuído à maior força ácida característica de matrizes zeolíticas, capaz de intensificar a reatividade do centro ativo mesmo em menores teores de Al, combinada à elevada acessibilidade proporcionada pela natureza deslaminada do material.

Tabela 2.1. Comparação entre o precursor catalítico testado em meio homogêneo e os heterogeneizados utilizando como suporte MCM-41 e SBA-15, bem como seus análogos com alumínio, e ITQ-2.

	Precursor Catalítico	F.R. (10^3 h^{-1})	S _{C4} (%)	S _{α-C4} (%)
1	Ni-β-diimina (homogêneo)	71,9	86	49
2	MCM-41-Ni ^a	18,1	97	76
3	Al-MCM-41-Ni ^c (Si/Al=15)	37,4	96	83
4	SBA-15-Ni ^b	25,4	72	99
5	Al-SBA-15-Ni ^d (Si/Al=15)	30,8	96	72
6	Al-SBA-15-Ni ^d (Si/Al=5)	37,4	96	89
7	ITQ-2-Ni (Si/Al=25)	63,7	92	69

Condições reacionais: Razão molar Al/Ni=200, onde Al é referente apenas a quantidade de cocatalisador utilizada para ativar o precursor catalítico, cocatalisador: EASC, T=10 °C, tempo reacional=0,5 h, solvente: tolueno

^a MCM-41 pura sílica

^b SBA-15 pura sílica

^c MCM-41 contendo Al na estrutura

^d SBA-15 contendo diferentes quantidades de Al na estrutura

Em termos de seletividade, a maior atividade catalítica observada para o sistema baseado em ITQ-2 foi acompanhada por valores de seletividade para α-C₄ inferiores aos máximos obtidos com alguns sistemas heterogeneizados em materiais mesoporosos, em especial aqueles baseados em SBA-15. Esse efeito é coerente com o aumento expressivo da atividade catalítica, que tende a dificultar o controle da seletividade dos produtos, especialmente dentro da fração C₄. Ainda assim, deve-se ressaltar que, em termos absolutos, a elevada

produtividade do sistema ITQ-2–Ni resulta em maior quantidade total de α -olefinas formadas, evidenciando o desempenho global superior desse suporte no contexto da oligomerização do etileno.

Ensaio de reciclo realizados com o precursor heterogeneizado em ITQ-2 demonstraram a possibilidade de reutilização do catalisador, com diminuição progressiva da atividade ao longo dos ciclos, comportamento típico de sistemas heterogeneizados, acompanhado por variações na seletividade.

Em conjunto, os resultados obtidos com a zeólita deslaminada ITQ-2 demonstram que a combinação entre elevada acidez e alta acessibilidade estrutural permite alcançar atividades catalíticas próximas às do sistema homogêneo, com ganhos simultâneos de seletividade.

Avançando para uma classe de suportes estruturalmente distinta, um estudo subsequente voltou-se à avaliação de nanoarquiteturas de argilas porosas como suportes catalíticos.^[35] Estes materiais são frequentemente descritos como intermediários entre argilas lamelares convencionais e materiais mesoporosos, combinando características estruturais e físico-químicas de ambos. Em particular, as Heteroestruturas de Argila Porosa (*Porous Clay Heterostructures* - PCHs), propostas por Galarneau e colaboradores^[192], empregam pilares inorgânicos como espaçadores permanentes entre as lamelas, originando estruturas com diferentes graus de acessibilidade.

Nesse contexto, o mesmo ligante β -diimina previamente estudado foi heterogeneizado sobre diferentes nanoarquiteturas de argilas porosas, permitindo avaliar de forma sistemática a influência da estrutura e da acessibilidade do suporte sobre a atividade e a seletividade catalíticas. Foram considerados três tipos de materiais: uma argila comercial não modificada (CSNa⁺), um material com estrutura bidimensional (CS2D), caracterizado por acessibilidade predominantemente interlamelar, e um material com estrutura tridimensional (CS3D), no qual coexistem acessibilidade interlamelar e interpartículas. Os complexos heterogeneizados e o análogo homogêneo foram avaliados na reação de oligomerização do etileno sob condições reacionais equivalentes.

De maneira geral, a heterogeneização em nanoarquiteturas de argilas porosas levou a um aumento significativo da seletividade para a fração C₄, em

especial para α -olefinas, comportamento consistente com aquele observado ao longo da evolução dos suportes sólidos discutidos nesta seção.

Em termos de atividade catalítica, observou-se uma dependência clara da estrutura e da acessibilidade do suporte. O sistema heterogeneizado na argila comercial não modificada (CSNa⁺-Ni) apresentou redução expressiva da atividade em relação ao precursor avaliado em meio homogêneo, comportamento atribuído à baixa área superficial específica e ao limitado volume de poros do suporte, que restringem o acesso da olefina aos centros metálicos ancorados.

Por outro lado, os materiais baseados em nanoarquiteturas bidimensionais e tridimensionais exibiram desempenho catalítico significativamente superior. O precursor suportado no material bidimensional (CS2D-Ni) apresentou aumento expressivo de atividade em relação à argila comercial, com valores aproximadamente 45 vezes superiores, acompanhado por elevação da seletividade para butenos e, em particular, para 1-buteno em relação ao precursor em meio homogêneo. Esse comportamento foi associado à maior acessibilidade proporcionada pela estrutura bidimensional, facilitando a difusão da olefina até o centro ativo.

O desempenho mais marcante foi observado para o material tridimensional (CS3D-Ni), no qual a atividade catalítica superou não apenas os demais sistemas heterogeneizados, mas também o precursor avaliado em meio homogêneo. Nesse caso, os valores de frequência de rotação catalítica observados para o sistema heterogeneizado foram cerca de 20% superiores aos do análogo homogêneo. Esse comportamento contraria a tendência geralmente associada à heterogeneização e destaca o papel determinante da acessibilidade estrutural do suporte. A comparação entre os diferentes materiais evidencia que o aumento progressivo da acessibilidade de uma argila não modificada para arquiteturas bidimensionais e, finalmente, tridimensionais está diretamente correlacionado ao incremento nos valores de atividade catalítica. Essas diferenças de acessibilidade são ilustradas esquematicamente na Figura 2.12.

O desempenho elevado observado para o material tridimensional também foi associado à maior estabilidade térmica do precursor heterogeneizado. Considerando o caráter fortemente exotérmico da reação de oligomerização do etileno, a ancoragem do complexo ao suporte inorgânico contribui para maior

resistência à desativação térmica, permitindo a manutenção da atividade catalítica ao longo da reação.

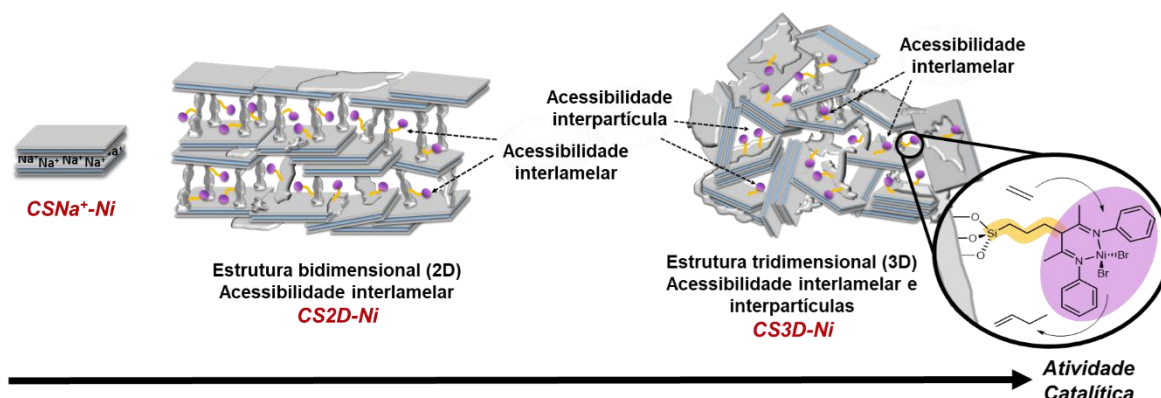


Figura 2.12. Ilustração esquemática das diferenças de acessibilidade estrutural aos centros metálicos ancorados em nanoarquiteturas de argilas porosas, comparando argila comercial (CSNa⁺), arquitetura bidimensional (CS2D) e tridimensional (CS3D). (Fonte: elaboração própria.)

Testes de reciclo realizados com o precursor suportado no material de estrutura tridimensional indicaram a possibilidade de reutilização do catalisador, com diminuição progressiva da atividade ao longo dos ciclos, comportamento típico de sistemas heterogeneizados. Ainda assim, os valores de seletividade para α -C₄ permaneceram essencialmente inalterados, indicando que o ambiente estrutural imposto pelo suporte continua modulando de forma consistente a distribuição de produtos.

Em conjunto, os resultados obtidos com nanoarquiteturas de argilas porosas evidenciam que essa classe de materiais constitui uma alternativa promissora aos suportes mesoporosos e zeolíticos discutidos anteriormente. Enquanto nos sistemas previamente abordados a acidez do suporte foi identificada como um fator central na modulação da atividade catalítica, os resultados obtidos com materiais à base de argila reforçam que a acessibilidade estrutural aos centros ativos é igualmente determinante para o desempenho catalítico. Dessa forma, a análise conjunta desses sistemas confirma que atividade e seletividade catalíticas são governadas pela ação complementar entre acidez e acessibilidade, cuja contribuição relativa depende da natureza estrutural do suporte. Essa constatação justifica a análise das nanoarquiteturas de argilas porosas como uma classe independente dentro da progressão dos

suportes sólidos e fornece a base para uma comparação global entre as diferentes estratégias de heterogeneização discutidas neste capítulo, apresentada a seguir.

Além dos suportes inorgânicos e lamelares discutidos até aqui, a generalidade da estratégia de heterogeneização também foi avaliada em matrizes de natureza distinta. Fibras de carbono ativado (*Activated Carbon Fibers* - ACFs) também foram investigadas como suportes para a heterogeneização de complexos de níquel β -diimina.^[34] Materiais carbonáceos ativados são amplamente empregados como suportes catalíticos devido à sua elevada área superficial específica, inércia química, diversidade morfológica e à presença de grupos funcionais oxigenados na superfície, que possibilitam a ancoragem de espécies cataliticamente ativas. Nesse contexto, as ACFs combinam elevada área superficial com morfologia fibrosa, facilitando o manuseio do material e a ancoragem covalente de complexos funcionalizados. Os resultados obtidos demonstraram que a estratégia de heterogeneização baseada na funcionalização de ligantes e ancoragem covalente não se restringe a matrizes inorgânicas, sendo igualmente aplicável a suportes carbonáceos, reforçando o caráter geral e versátil da abordagem discutida nesta seção, sem que esse sistema seja explorado com profundidade comparativa em relação aos suportes previamente analisados.

Em conjunto, os trabalhos discutidos nesta seção evidenciam que a estratégia baseada na funcionalização de ligantes β -diimina e ancoragem covalente permite comparar, de forma sistemática, como propriedades do suporte governam o desempenho catalítico na oligomerização do etileno. A comparação global entre as diferentes matrizes avaliadas é sintetizada na Figura 2.13. De modo geral, a presença de grupos funcionais superficiais adequados, em especial silanóis acessíveis, mostrou-se determinante para viabilizar a ancoragem covalente eficiente e, conseqüentemente, para garantir a formação de espécies ativas após a complexação com Ni(II). Em paralelo, morfologia e acessibilidade emergem como fatores estruturais centrais. A evolução de sílicas híbridas para materiais mesoporosos ordenados e, posteriormente, para estruturas mais abertas, mostrou que o aumento de área superficial externa e a redução de barreiras difusionais tendem a atenuar a penalização de atividade tipicamente associada à heterogeneização, mantendo o efeito benéfico do

suporte sobre a modulação de seletividade. Nesse contexto, a própria heterogeneização se mostrou um elemento recorrente de controle de distribuição de produtos, promovendo, de maneira consistente, aumento da seletividade para a fração C₄ e para α -olefinas em comparação ao regime homogêneo, ainda que frequentemente acompanhada por redução de atividade quando o acesso ao centro ativo é limitado.

Além dos efeitos estruturais, os resultados também sustentam que a composição química do suporte, particularmente a acidez, exerce influência direta sobre a atividade catalítica. A incorporação de Al em matrizes mesoporosas e o uso de suportes zeolíticos evidenciaram que sítios ácidos mais pronunciados podem intensificar a reatividade do centro ativo e elevar a frequência de rotação, sobretudo quando combinados a alta acessibilidade. Adicionalmente, em sistemas heterogeneizados, a resistência térmica do precursor ancorado pode contribuir para a manutenção da atividade sob condições reacionais que favorecem aquecimento local, reduzindo a susceptibilidade à desativação quando comparado ao sistema homogêneo. Por fim, a possibilidade de reuso foi demonstrada como uma vantagem operacional recorrente, com tendência de decréscimo gradual de atividade ao longo dos ciclos, mas com manutenção do padrão de seletividade imposto pelo ambiente do suporte.

Dessa forma, a análise integrada apresentada nesta seção permite estabelecer critérios gerais para a seleção de suportes mais promissores para a heterogeneização de complexos β -diimina de Ni(II) via ancoragem covalente: elevada área superficial específica e, sobretudo, alta área externa efetivamente acessível, presença de grupos funcionais superficiais aptos à imobilização (por exemplo, silanóis disponíveis), morfologia e porosidade que favoreçam difusão e minimizem limitações de transporte, e, quando aplicável, acidez ajustável para intensificar a atividade sem comprometer o controle seletivo. Esses elementos, em ação conjunta, sustentam a progressão racional de suportes apresentada na Figura 2.13.

Os resultados discutidos nesta seção demonstram que a heterogeneização de complexos β -diimina de Ni(II) oferece um amplo espaço para o ajuste fino do desempenho catalítico, uma vez que tanto o ligante quanto o suporte sólido atuam de forma decisiva na modulação da atividade e da seletividade. Ao longo

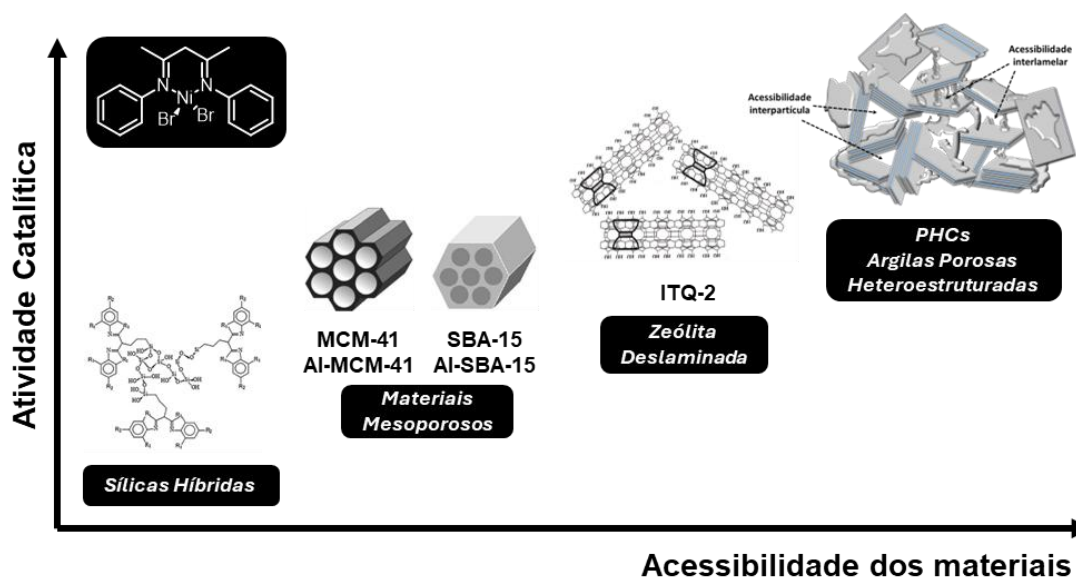


Figura 2.13. Representação esquemática da progressão racional de suportes sólidos investigados para a heterogeneização de complexos β -diimina de Ni(II) via ancoragem covalente. (Fonte: elaboração própria.)

desta análise, o foco esteve direcionado principalmente à influência dos suportes, evidenciando o papel da acessibilidade, da morfologia, da acidez e da estabilidade térmica no comportamento catalítico dos sistemas heterogeneizados. No entanto, a escolha do ligante constitui uma dimensão complementar igualmente relevante, capaz de alterar de maneira significativa as propriedades eletrônicas e estéricas do centro metálico e, conseqüentemente, o desempenho catalítico global. Dessa forma, a próxima seção passa a explorar os critérios envolvidos na escolha de ligantes adequados, estabelecendo a base conceitual necessária para a análise dos sistemas catalíticos discutidos ao longo desta tese.

2.4 Escolha dos ligantes em sistemas catalíticos de níquel para oligomerização

A modulação do ambiente de coordenação do níquel por meio do uso de ligantes constitui uma das estratégias mais exploradas para o ajuste da atividade e da seletividade em sistemas catalíticos aplicados à oligomerização de olefinas. Como evidenciado em revisões abrangentes da literatura, os complexos moleculares de níquel englobam uma ampla diversidade de famílias de ligantes, modos de coordenação e estados eletrônicos do centro metálico, evidenciando

a versatilidade das abordagens baseadas em desenho de ligantes no controle do desempenho catalítico.^[193-200]

Apesar do vasto conhecimento acumulado ao longo das últimas décadas, o estabelecimento de relações claras entre a estrutura do ligante, a reatividade e a seletividade catalítica ainda permanece um desafio. Na maioria dos estudos reportados, o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos baseia-se predominantemente em abordagens empíricas, envolvendo a exploração de diferentes famílias de ligantes sob condições reacionais variadas, o que dificulta a comparação direta entre diferentes sistemas reportados. Ainda assim, esses estudos consolidaram o entendimento de que pequenas variações no ambiente estérico e eletrônico imposto pelo ligante podem resultar em mudanças significativas no comportamento catalítico do níquel.^[2]

De maneira geral, os ligantes empregados podem ser classificados em dois grandes grupos: ligantes neutros e ligantes monoaniônicos. Na presença de precursores de níquel, essas classes de ligantes originam, respectivamente, complexos catiônicos e neutros de níquel(II), os quais apresentam comportamentos catalíticos distintos. Enquanto esses complexos catiônicos tendem a favorecer a formação de oligômeros de cadeia curta, frequentemente acompanhados por isomerização da dupla ligação, complexos neutros estão geralmente associados à formação de distribuições mais amplas de α -olefinas.^[2, 199]

Diversas famílias de ligantes monoaniônicos foram investigadas ao longo do tempo, desempenhando papel fundamental na evolução dos sistemas catalíticos à base de níquel, sobretudo por demonstrarem de forma inequívoca como o desenho do ligante pode direcionar o balanço entre propagação e terminação de cadeia. Exemplos clássicos incluem ligantes do tipo (P,O), como aqueles empregados em catalisadores do processo SHOP desenvolvidos por Keim e colaboradores^[201], associados à formação de distribuições amplas de α -olefinas, bem como ligantes do tipo (N,O), nos quais ajustes estéricos e eletrônicos permitem modular o comportamento catalítico e a seletividade do sistema.^[202-205] Nesse contexto, os complexos neutros de níquel(II) do tipo fenoxi-imina, desenvolvidos por Grubbs e colaboradores^[206], constituem um exemplo emblemático de sistemas baseados em ligantes (N,O) monoaniônicos, nos quais o controle do ambiente estérico e eletrônico ao redor do centro

metálico suprime a β -eliminação de hidrogênio e direciona o sistema para a formação de produtos de alta massa molar, além de conferir elevada tolerância a grupos funcionais polares. Esse sistema clássico está ilustrado na Figura 2.14(a).

Paralelamente, diversas famílias de ligantes neutros também foram amplamente investigadas, incluindo ligantes monodentados, como fosfinas e N-heterocíclicos de carbeno (NHCs)^[207-210], bem como ligantes bidentados e tridentados baseados em diferentes combinações de átomos doadores, tais como (N,N)^[39, 211-219], (P,N)^[220-222], (P,P)^[223-229] e (N,N,N)^[230]. Em particular, ligantes bidentados quelantes desempenham papel central no desenvolvimento de catalisadores de níquel, uma vez que impõem uma geometria cis ao centro metálico, favorecendo etapas de inserção migratória e crescimento de cadeia.^[231] Nesse conjunto de sistemas, os complexos catiônicos de níquel(II) contendo ligantes α -diimina, reportados por Brookhart e colaboradores^[106], representam um marco no campo ao demonstrar que ajustes sutis na estrutura do ligante permitem promover a transição entre regimes de polimerização e oligomerização, evidenciando de forma clara o papel determinante do ligante no controle do comprimento de cadeia e da seletividade do processo. Esses sistemas são apresentados esquematicamente na Figura 2.14(b).

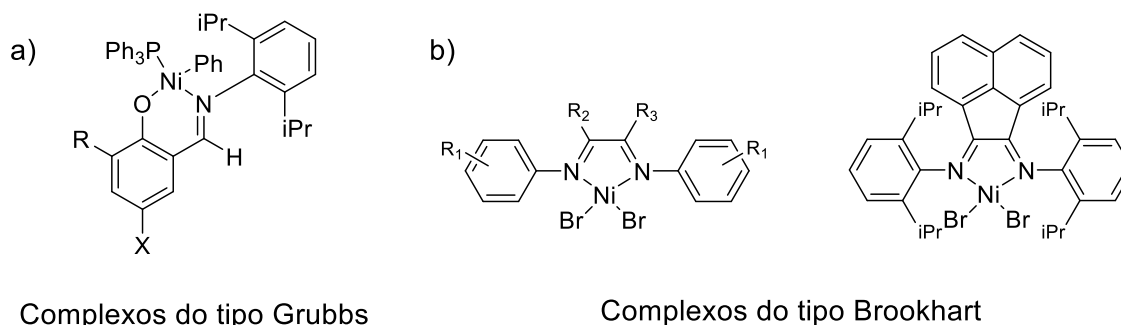


Figura 2.14. Representação esquemática de complexos do tipo Grubbs (a) e do tipo Brookhart (b), amplamente empregados em reações de transformação de olefinas. (Fonte: adaptado da literatura.^[2])

Nesse amplo panorama, algumas famílias de ligantes distinguem-se não apenas pela possibilidade de modulação eletrônica e estérica, mas por permitir que essas variações sejam introduzidas mantendo praticamente inalterado o ambiente de coordenação ao redor do centro metálico, o que favorece estudos sistemáticos e comparáveis de relações entre estrutura do ligante, estabilidade

das espécies ativas e desempenho catalítico. Entre essas, os ligantes N,N' quelantes à base de piridina ocupam posição de destaque na química de coordenação e na catálise homogênea, sendo uma plataforma particularmente adequada para investigações de relações estrutura–reatividade–seletividade.^[46] A seção a seguir dedica-se, portanto, à discussão dessa classe de ligantes, com ênfase especial nos sistemas derivados da 2,2'-dipiridilamina (*dpa*), amplamente investigados e diretamente relacionados ao escopo do presente trabalho.

2.4.1. 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) como ligante em sistemas catalíticos de níquel

A 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) destaca-se na química de coordenação em função de sua elevada versatilidade estrutural e eletrônica. Desde os primeiros estudos, essa estrutura foi reconhecida como um ligante modelo para investigações sistemáticas, capaz de estabilizar centros metálicos em diferentes ambientes de coordenação, permitindo investigar fatores que governam a geometria, o número de coordenação e a estabilidade relativa de complexos metálicos.^[232-233]

Uma característica central da *dpa* reside na presença de três átomos de nitrogênio potencialmente coordenantes (dois nitrogênios piridínicos e um nitrogênio amínico), combinada à possibilidade de protonação ou desprotonação do grupo amina. Essa combinação confere ao ligante a capacidade de atuar em diferentes estados de protonação e de adotar múltiplos modos de coordenação. Revisões da literatura destacam que a *dpa* pode apresentar três conformações principais (*cis–cis*, *cis–trans* e *trans–trans*) e até nove modos distintos de coordenação, permitindo a estabilização de complexos mono-, bi- e trimetálicos, incluindo espécies com ligações metal–metal diretas.^[233] Essas possibilidades estruturais estão ilustradas esquematicamente na Figura 2.15.

No estado neutro, a *dpa* coordena-se mais frequentemente de forma bidentada através dos dois nitrogênios piridínicos, formando metalaciclos de seis membros e, conseqüentemente, um ângulo de abertura (*bite angle*) intrinsecamente maior do que o observado em quelatos mais rígidos de cinco membros tipicamente formados por ligantes N,N' aromáticos. Essa maior amplitude angular, combinada à flexibilidade conferida pela ponte amínica, permite que o ligante acomode uma faixa mais ampla de distorções geométricas

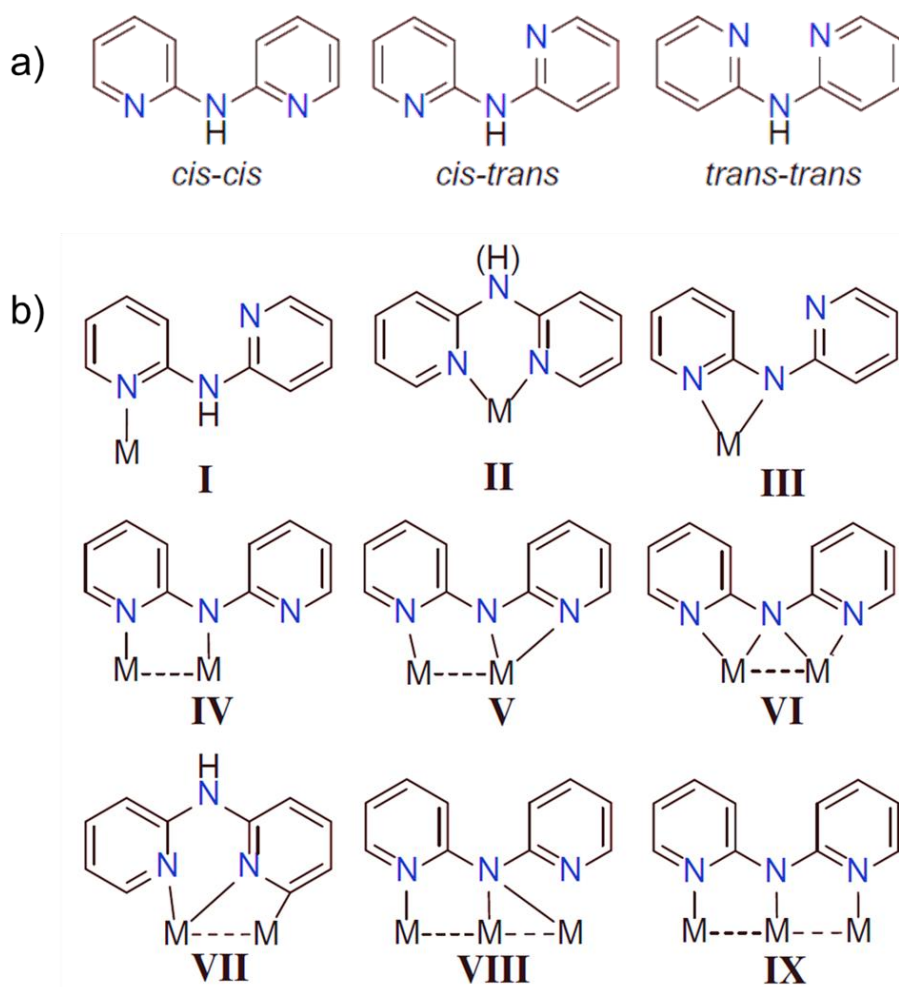


Figura 2.15. Conformações do ligante 2,2'-dipiridilamina (a) e modos de coordenação associados a complexos derivados de *dpa* (b).

(Fonte: adaptado da literatura.^[233])

no centro metálico sem a necessidade de reorganizações estruturais drásticas. Embora o nitrogênio da amina permaneça geralmente não coordenado nesse modo, sua presença exerce influência significativa tanto na conformação do ligante quanto na modulação das propriedades eletrônicas dos complexos formados.^[233]

Do ponto de vista sintético, a *dpa* apresenta ainda a vantagem de permitir ampla modulação estrutural por meio de substituições nos anéis piridínicos ou no nitrogênio amínico. Estratégias modernas de síntese, baseadas em reações de aminação catalisadas por paládio, possibilitam o acesso a uma grande variedade de derivados de dipiridilaminas com padrões de substituição bem definidos.^[234-236] Essa modularidade tem sido apontada como um aspecto central

para o interesse crescente nesses ligantes como alternativas a sistemas quelantes clássicos, como diiminas (N,N) e difosfinas (P,P).^[46]

Desde os primeiros estudos de complexação com metais de transição, observou-se que a *dpa* pode originar espécies com diferentes modos de coordenação. Para o níquel(II), em particular, estudos clássicos demonstraram que o sistema Ni(II)–*dpa* pode originar complexos com diferentes geometrias, incluindo arranjos tetraédricos, octaédricos e espécies polinucleares, dependendo da razão ligante/metál, da natureza do contraíon (por exemplo, haletos ou perclorato) e das condições reacionais, como solvente e temperatura. Esses trabalhos estabeleceram de forma inequívoca que pequenas variações no ambiente químico são suficientes para alterar significativamente o arranjo estrutural do centro metálico coordenado ao ligante *dpa*.^[232, 237]

A literatura descreve um número expressivo de complexos metálicos derivados de *dpa* contendo diversos metais de transição (grupos 6 a 12), aplicados em contextos que variam de materiais luminescentes a processos catalíticos homogêneos, incluindo reações de redução^[238-240], oxidação^[241-243], acoplamento^[244-246], hidroformilação^[247], polimerização^[248-251] e oligomerização de olefinas.^[47-48] No entanto, quando se considera especificamente a oligomerização do etileno catalisada por níquel, os exemplos disponíveis permanecem limitados.

Um dos poucos estudos que exploram diretamente complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo dipiridilamina na oligomerização do etileno foi reportado por Mapolie e colaboradores.^[49] Nesse trabalho, complexos binucleares de Ni(II) com ligantes *dpa* foram avaliados sob diferentes condições reacionais, incluindo variação da razão Al/Ni e do cocatalisador. Quando Et₂AlCl foi empregado (Al/Ni = 250), os sistemas apresentaram atividade catalítica na faixa de 18.000–24.000 h⁻¹, com formação predominante de produtos na fração C₄ e distribuição variável entre isômeros de buteno, dependente dos substituintes nos anéis piridínicos, evidenciando a influência direta do ligante na modulação do desempenho catalítico. Em contraste, o uso de metilaluminoxano resultou em sistemas cataliticamente ineficientes, ressaltando também o papel decisivo do cocatalisador. Os complexos avaliados nesse estudo estão apresentados na Figura 2.16(a).

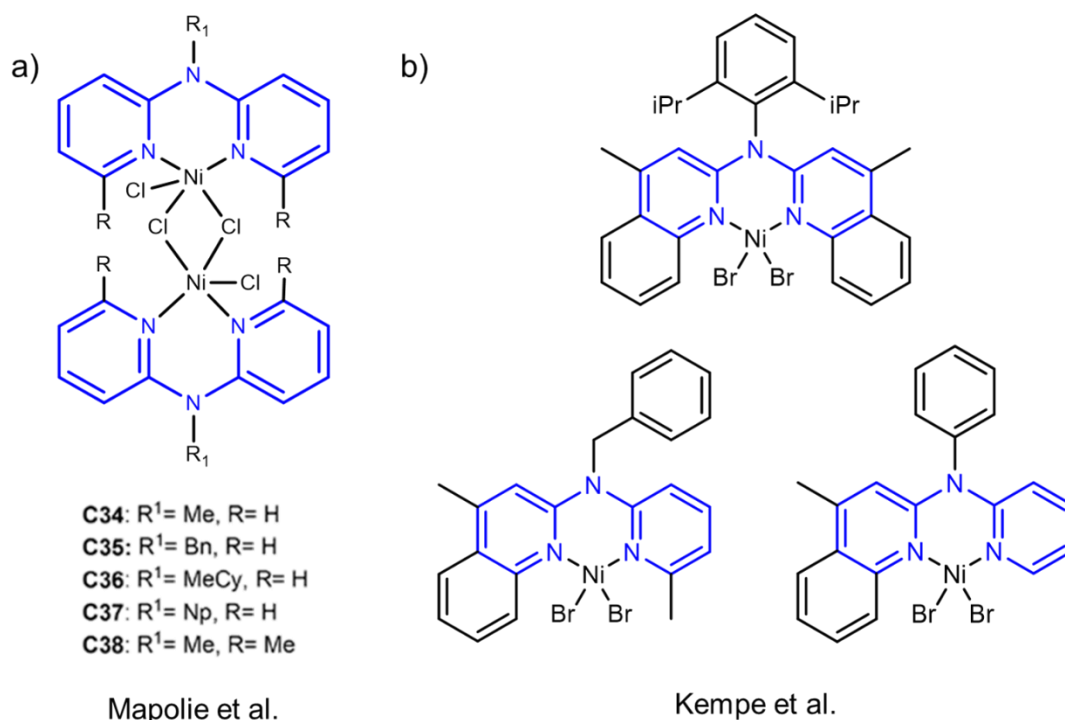


Figura 2.16. Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo dipiridilamina avaliados na oligomerização do etileno: (a) complexos binucleares reportados por Mapolie e colaboradores^[50]; (b) complexos com ligantes contendo unidades quinolínicas reportados por Kempe e colaboradores.^[51] (Fonte: adaptada da literatura.^[50,54])

Um estudo anterior, reportado por Kempe e colaboradores^[50] investigou complexos de níquel contendo ligantes estruturalmente relacionados à dipiridilamina, nos quais as unidades piridínicas são substituídas por sistemas heteroaromáticos mais estendidos, como quinolina. Embora esses ligantes preservem a arquitetura geral do tipo dipiridilamina e o modo de coordenação N,N', as modificações em relação à estrutura original alteram de forma relevante os perfis estérico e eletrônico, o que justifica tratá-los como ligantes derivados de *dpa*, e não como *dpa* em sentido estrito. Os sistemas catalíticos avaliados mostraram atividade na oligomerização do etileno, com predominância de produtos nas frações C₄–C₆. Nas condições reportadas, observou-se elevado grau de ramificação e baixa seletividade para α -olefinas. Os complexos descritos nesse trabalho estão ilustrados na Figura 2.16(b).

Em conjunto, esses estudos evidenciam que a aplicação de ligantes do tipo 2,2'-dipiridilamina em sistemas de Ni(II) para oligomerização do etileno permanece pouco explorada e restrita a um número reduzido de exemplos na

literatura. Embora a *dpa* compartilhe com ligantes clássicos como 2,2'-bipiridina (*bpy*) e 1,10-fenantrolina (*phen*) o caráter N,N'-quelante, sua estrutura molecular apresenta diferenças relevantes, conforme ilustrado na Figura 1.1, na seção de Introdução Geral deste texto. Enquanto *bpy* e *phen* formam quelatos rígidos e aproximadamente planares de cinco membros, a *dpa* origina metalaciclos de seis membros com um esqueleto não planar, associado à presença de um nitrogênio amínico central.^[46] Essa combinação confere maior flexibilidade conformacional ao ligante, distinguindo-o dos sistemas N,N'-quelantes mais rígidos tradicionalmente empregados. Além disso, o nitrogênio em ponte constitui um sítio sinteticamente acessível para modificações estruturais e para a ancoragem covalente em suportes sólidos.^[233] Uma revisão dedicada às aplicações recentes de ligantes *dpa* discute comparações com *bpy* e *phen* em diferentes contextos catalíticos, indicando desempenho comparável ou, em alguns casos, superior para sistemas baseados em *dpa*.^[46] Entretanto, essa comparação não é estabelecida para a oligomerização de etileno e tampouco sob condições reacionais idênticas, o que limita a avaliação direta do potencial da *dpa* frente a N,N' quelantes mais tradicionais nessa transformação.

Em síntese, o estado da arte indica uma lacuna específica na literatura no que se refere ao uso e à comparação sistemática de ligantes do tipo 2,2'-dipiridilamina em sistemas de Ni(II) para oligomerização de etileno, especialmente sob condições diretamente comparáveis.

No escopo desta revisão, o desenho e a escolha do ligante constituem apenas uma das dimensões envolvidas no desenvolvimento racional de sistemas catalíticos heterogeneizados. Nesses sistemas, o desempenho catalítico resulta da combinação entre as propriedades do complexo metálico e as características do material de suporte. Dessa forma, a seleção do suporte constitui um aspecto igualmente determinante, uma vez que sua composição, estrutura e morfologia podem influenciar de maneira decisiva a acessibilidade aos sítios ativos, a estabilidade das espécies ancoradas e o comportamento catalítico global do sistema. Assim, após a discussão dos critérios relacionados ao desenho e à escolha dos ligantes, a atenção volta-se ao papel do suporte catalítico, tema abordado na seção seguinte.

2.5 Seleção de materiais para aplicação como suportes catalíticos em sistemas heterogeneizados

A heterogeneização de sistemas catalíticos moleculares impõe requisitos específicos à escolha do material de suporte, uma vez que este passa a desempenhar papel ativo na definição do ambiente em que o centro metálico opera, por meio das interações suporte–catalisador, que podem afetar acessibilidade, estabilidade e desempenho catalítico. No contexto mais amplo da catálise heterogênea e heterogeneizada, diferentes classes de materiais sólidos têm sido exploradas ao longo das últimas décadas, variando amplamente em termos de estrutura, composição química e estrutura porosa.^[137]

Entre essas classes, as zeólitas emergem como uma classe de materiais particularmente relevante, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Dessa forma, esta seção inicia-se com uma introdução geral às zeólitas, abordando suas principais características estruturais e propriedades fundamentais, bem como as limitações associadas às zeólitas convencionais que motivaram o desenvolvimento de estruturas mais avançadas. A partir desse panorama, são então apresentadas as zeólitas hierárquicas e, em particular, as zeólitas com morfologia dendrítica, assim como estratégias de modificação composicional por incorporação de metais de transição.

2.5.1. Zeólitas

As zeólitas constituem uma classe de aluminossilicatos cristalinos microporosos, caracterizados por uma rede tridimensional formada por tetraedros TO_4 , nos quais o átomo T corresponde predominantemente a silício e alumínio, interconectados por átomos de oxigênio compartilhados. Essa organização estrutural origina um sistema regular de cavidades e canais de dimensões moleculares ($\approx 3\text{--}20 \text{ \AA}$) responsável pela porosidade intrínseca desses materiais. A substituição parcial de Si^{4+} por Al^{3+} na rede cristalina gera uma carga negativa permanente, que é compensada pela presença de cátions extrarrede localizados no interior dos poros e fracamente ligados à estrutura, podendo ser trocados por outros cátions de forma reversível. Esses cátions podem ser alcalinos, alcalino-terrosos ou prótons, e sua natureza influencia diretamente propriedades fundamentais das zeólitas.^[252]

O termo “zeólita” foi introduzido no século XVIII por Axel Fredrik Cronstedt, derivando das palavras gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), em referência à liberação de vapor de água observada quando certos minerais naturais eram aquecidos. Esse comportamento peculiar foi posteriormente associado à presença de moléculas de água fisicamente adsorvidas no interior da estrutura microporosa, que podem ser removidas por aquecimento sem destruição da rede cristalina, característica que distingue as zeólitas de outros silicatos cristalinos densos.^[253-254]

As zeólitas ocorrem naturalmente em diversos ambientes geológicos, sendo formadas principalmente por processos hidrotermais de relativamente baixa temperatura associados à alteração de cinzas vulcânicas em meios alcalinos, bem como em determinados depósitos sedimentares. Até o momento, mais de quarenta tipos de zeólitas naturais foram identificados, incluindo estruturas como clinoptilolita, mordenita e chabazita.^[252] Apesar de sua ampla distribuição na natureza, as zeólitas naturais apresentam limitações relevantes relacionadas à variabilidade composicional, presença de impurezas minerais e menor controle estrutural, fatores que restringem sua aplicação tecnológica direta em processos que exigem desempenho reprodutível e propriedades bem definidas.^[255]

O avanço tecnológico associado às zeólitas ocorreu de forma significativa a partir da segunda metade do século XX, com o desenvolvimento de rotas de síntese controlada em laboratório, que permitiram a obtenção de materiais com estrutura cristalina bem definida, elevada pureza de fase e composição química ajustável. A possibilidade de reproduzir estruturas naturais e, sobretudo, de sintetizar novas topologias inexistentes na natureza ampliou significativamente o número de zeólitas conhecidas e estabeleceu as bases para sua ampla utilização em diferentes contextos científicos e tecnológicos.^[256-258]

Do ponto de vista estrutural, a rede cristalina das zeólitas é composta predominantemente por ligações T–O–T, formando arranjos tridimensionais contínuos nos quais cavidades e canais apresentam dimensões e conectividade bem definidas. A distribuição do alumínio na rede não é aleatória, sendo governada por princípios estruturais, entre os quais se destaca a regra de Löwenstein, que estabelece a proibição de ligações Al–O–Al em

aluminossilicatos cristalinos, favorecendo a separação dos átomos de alumínio na estrutura.^[258-261]

Embora o termo “zeólita” seja tradicionalmente associado a aluminossilicatos, o conceito estrutural pode ser estendido a materiais nos quais o silício e o alumínio são parcial ou totalmente substituídos por outros elementos tetracoordenados, como fósforo, titânio, estanho, germânio ou boro, dando origem a classes relacionadas de materiais microporosos, como por exemplo os aluminofosfatos (AIPOs) e os silicoaluminofosfatos (SAPOs).^[262] No contexto desta revisão, entretanto, o foco é direcionado às zeólitas contendo Si e Al, em função de sua relevância consolidada como catalisadores e suportes catalíticos em processos industriais.

A razão Si/Al constitui um parâmetro composicional fundamental, uma vez que controla diretamente a densidade de carga negativa da rede e, consequentemente, a quantidade e a natureza dos cátions compensadores presentes no material. Zeólitas com baixa razão Si/Al apresentam maior densidade de sítios carregados e, em sua forma protonada, maior densidade de sítios ácidos, enquanto materiais com elevada razão Si/Al tendem a exibir caráter mais hidrofóbico e maior estabilidade térmica e hidrolítica. Essa relação entre composição química e propriedades estruturais fornece a base para a classificação e o ajuste racional das zeólitas de acordo com a aplicação desejada.^[252, 263]

A diversidade estrutural das zeólitas decorre da maneira como os tetraedros TO_4 se organizam no espaço, formando unidades geométricas progressivamente mais complexas. A partir da conexão desses tetraedros por vértices compartilhados (átomos de oxigênio), originam-se anéis, que por sua vez se organizam em cavidades e sistemas de canais com diferentes dimensões e conectividades.^[252, 255, 263] Esse arranjo estrutural, que parte de unidades tetraédricas simples até a formação de redes tridimensionais contínuas, está esquematicamente representado na Figura 2.17 e constitui a base para a classificação moderna das zeólitas.

Nesse contexto, as unidades de construção secundárias (*Secondary Building Units*, SBUs) representam um conceito central para descrever e comparar estruturas zeolíticas. As SBUs correspondem a unidades geométricas recorrentes, como anéis de diferentes tamanhos ou combinações específicas de

tetraedros, que atuam como blocos fundamentais na construção da rede cristalina tridimensional e cuja conexão determina a topologia final da zeólita. Assim, a identificação das SBUs permite agrupar zeólitas em famílias estruturais relacionadas, independentemente de sua composição química específica.^[252, 255, 263]

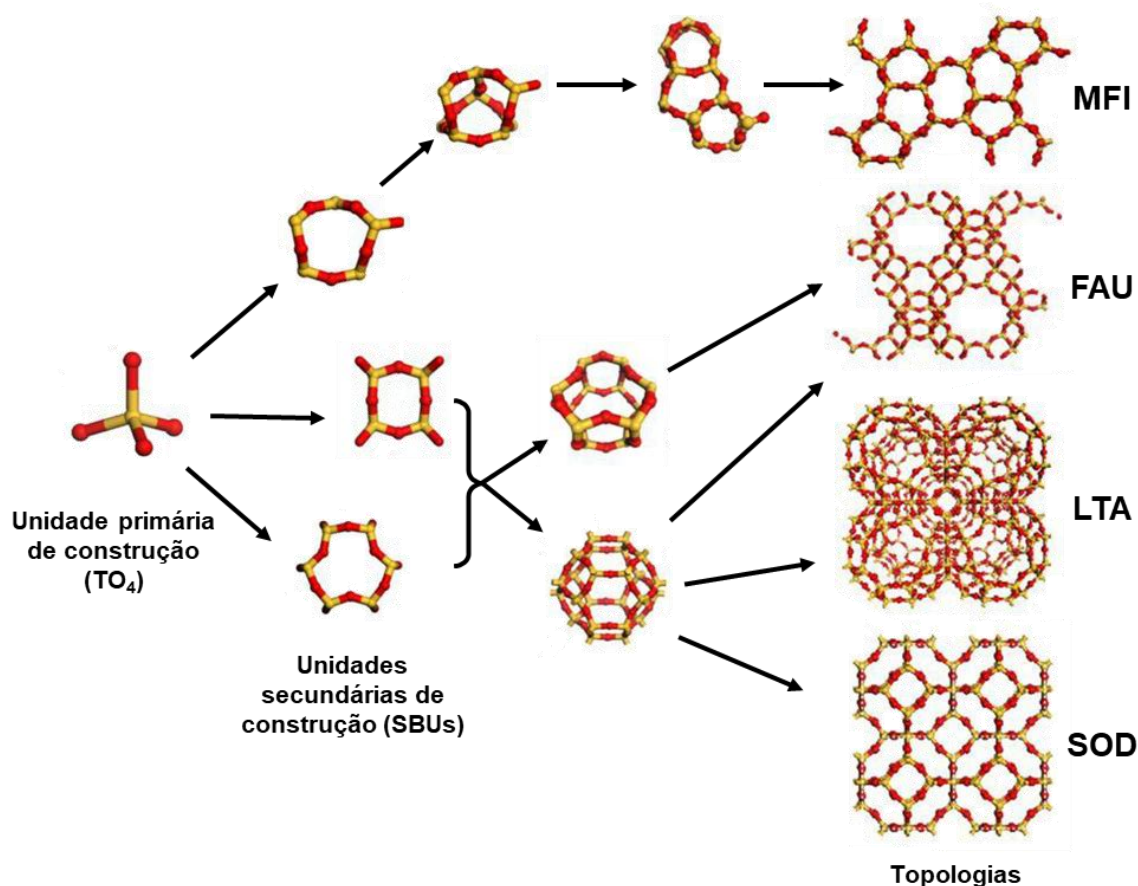


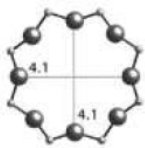
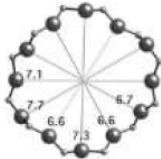
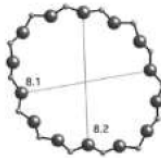
Figura 2.17. Progressão estrutural das zeólitas, partindo da unidade primária de construção (TO₄), passando pela formação de unidades secundárias de construção (SBUs), até a geração de diferentes topologias zeolíticas.

(Fonte: adaptado da literatura.^[264])

A nomenclatura e a padronização das estruturas zeolíticas são classificadas pela *International Zeolite Association* (IZA). Cada topologia reconhecida recebe um código estrutural de três letras, que identifica exclusivamente a conectividade da rede cristalina, independentemente da composição química específica ou da natureza dos átomos T que compõem a estrutura cristalina.^[252] Até o momento, mais de 264 estruturas zeolíticas foram catalogadas.^[265]

Do ponto de vista geométrico, uma classificação amplamente empregada baseia-se no tamanho dos poros, definido pelo número de tetraedros que compõem os anéis que delimitam os canais principais. Nesse contexto, as zeólitas são frequentemente categorizadas como materiais de poros pequenos (8 membros), médios (10 membros), grandes (12 membros) ou extra-grandes (superiores a 12 membros), conforme exemplificado na Tabela 2.2.^[264, 266] Essa distinção é particularmente relevante para aplicações nas quais fenômenos de difusão molecular e seletividade por tamanho e forma desempenham papel determinante.

Tabela 2.2. Classificação das zeólitas com relação ao tamanho de poros.^[264, 266]

Tamanho de poro	Número de tetraedros na abertura do poro (átomos T)	Diâmetro (Å)	Exemplo	
Pequeno	8	≈4,1	LTA	
Médio	10	≈5,5	MFI	
Grande	12	≈7,0	BEA	
Extragrande	>12	≥7,5	DON	

Além do tamanho dos poros, a dimensionalidade do sistema de canais constitui outro critério estrutural fundamental. As zeólitas podem apresentar sistemas de poros unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais,

dependendo da conectividade entre os canais ao longo das diferentes direções cristalográficas, conforme ilustrado na Figura 2.18. Estruturas tridimensionais interconectadas tendem a apresentar maior acessibilidade interna, enquanto sistemas unidimensionais podem ser mais suscetíveis a limitações difusionais e ao bloqueio de poros.^[267]

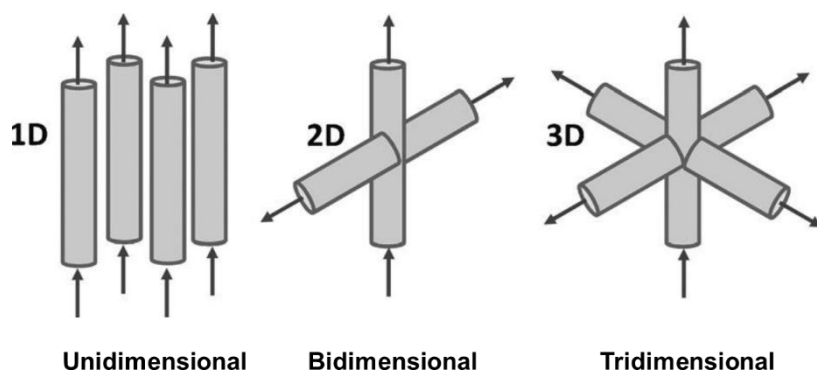


Figura 2.18. Ilustração da classificação das zeólitas quanto à dimensionalidade do sistema de canais (1D, 2D e 3D).

(Fonte: adaptado da literatura.^[267])

Em conjunto, essas classificações estruturais fornecem uma linguagem comum para correlacionar a topologia da rede, a acessibilidade interna e as propriedades físico-químicas das zeólitas, sendo amplamente empregadas em estudos fundamentais e no desenvolvimento de aplicações tecnológicas. Em particular, a compreensão integrada da conectividade dos poros, da dimensionalidade dos canais e da topologia da rede é essencial para avaliar limitações difusionais e antecipar o comportamento desses materiais em processos catalíticos.^[252]

Além da compreensão estrutural das zeólitas, o domínio de métodos de síntese controlada é fundamental para acessar topologias específicas e ajustar propriedades químicas e texturais de acordo com a aplicação desejada. Nesse contexto, a obtenção de zeólitas é realizada predominantemente por rotas hidrotérmicas, nas quais uma mistura reacional contendo fontes de silício e, em muitos casos, de alumínio, além de água e outros componentes, é submetida a temperaturas moderadas em sistemas fechados. O método mais empregado consiste na preparação de um gel de síntese, que reúne todos os reagentes necessários à formação da estrutura cristalina desejada, e sua posterior cristalização em condições controladas de temperatura e tempo.^[263, 268]

De maneira geral, o gel de síntese é constituído por uma fonte de heteroátomos tetracoordenados, como silício e alumínio, água, um agente mineralizante, tipicamente íons hidróxido (OH^-) ou fluoreto (F^-), e por um agente direcionador de estrutura (*Structure-Directing Agent*, SDA), que pode ser de natureza inorgânica ou orgânica. A composição desse gel exerce papel determinante na estrutura final obtida, uma vez que controla a solubilidade, a mobilidade e a reorganização dos precursores durante o processo de cristalização. [263, 266, 268]

Os agentes mineralizantes desempenham função essencial na síntese, pois promovem a hidrólise e a condensação das ligações T–O–T provenientes das fontes de Si e Al, permitindo a reorganização dos tetraedros no meio reacional. A rota alcalina, baseada no uso de íons hidróxido, é a mais tradicional e conduz à cristalização em meios fortemente básicos, enquanto a utilização de íons fluoreto possibilita sínteses em pH próximo à neutralidade. Esta última abordagem tem se mostrado particularmente relevante para a obtenção de estruturas com menor densidade de defeitos e maior estabilidade térmica e hidrotérmica. [269-270]

O agente direcionador de estrutura exerce papel central na definição da topologia zeolítica formada. Inicialmente, cátions inorgânicos, como cátions metálicos alcalinos e alcalino-terrosos, foram amplamente utilizados como SDAs. Entretanto, esses agentes apresentam baixa seletividade estrutural e geralmente conduzem à formação de zeólitas com baixas razões Si/Al. [271-272] A introdução de cátions orgânicos, em especial aminas e cátions de amônio quaternário, representou um marco no desenvolvimento da síntese de zeólitas, permitindo o direcionamento mais preciso da cristalização e a descoberta de um grande número de novas topologias. [273-274]

Após a preparação do gel, a cristalização ocorre em autoclaves, geralmente sob temperaturas que não excedem 200 °C. O processo de formação da zeólita envolve inicialmente um período de indução, no qual os precursores evoluem em composição e organização. Em seguida, ocorre a nucleação, caracterizada pela formação de núcleos cristalinos estáveis. Por fim, o crescimento do cristal conduz ao estabelecimento da estrutura cristalina da zeólita, enquanto aspectos morfológicos do material são definidos por fatores cinéticos e pelas condições específicas de síntese. [275-278]

Diversos parâmetros de síntese influenciam de forma decisiva a estrutura final obtida, incluindo a composição do gel, a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, o pH, a natureza do agente mineralizante, o tipo de SDA empregado e a possível inserção de heteroátomos distintos do silício. A combinação adequada desses fatores é fundamental para direcionar a formação de uma topologia específica, embora a previsão exata da estrutura resultante ainda represente um dos grandes desafios no campo da síntese de zeólitas.^[252, 266]

As condições de síntese e a composição do gel determinam não apenas a topologia obtida, mas também propriedades estruturais, composicionais e texturais do material resultante. A combinação entre microporosidade bem definida, elevada área superficial específica, presença de cátions intercambiáveis e acidez ajustável confere a esses materiais um conjunto de características que fundamenta sua ampla aplicação em processos de separação, purificação e catálise. Dessa forma, as zeólitas não atuam apenas como materiais passivos, mas como componentes funcionais capazes de exercer seletividade molecular, interação química específica e atividade catalítica, conforme detalhado a seguir.^[279]

Uma das propriedades mais emblemáticas das zeólitas é sua capacidade de atuar como peneiras moleculares. Essa característica está associada ao tamanho e à geometria dos poros, que impõem restrições estéricas à difusão de moléculas no interior da estrutura cristalina, possibilitando seletividade de forma. Apenas espécies com dimensões compatíveis com a abertura dos poros conseguem acessar os canais internos, enquanto moléculas maiores são excluídas.^[280] Essa propriedade é amplamente explorada em processos de separação de gases, nos quais diferenças sutis no tamanho ou na geometria molecular permitem a separação seletiva entre espécies quimicamente semelhantes. Exemplos clássicos incluem a separação de misturas contendo H_2/CO ou H_2/CH_4 , em que a seletividade é governada principalmente pela difusão controlada no sistema microporoso.^[281]

Essa propriedade não se limita a processos de separação, estendendo-se também a transformações catalíticas em zeólitas. Nesse contexto, o sistema microporoso pode controlar não apenas o acesso dos reagentes aos sítios ativos, mas também a estabilização de determinados estados de transição e a difusão dos produtos formados. Como consequência, a estrutura zeolítica pode

favorecer ou inibir vias reacionais específicas, fenômeno amplamente conhecido como seletividade de forma.^[282] Diferentes cenários de seletividade associada a reagentes, estados de transição e produtos estão ilustrados esquematicamente na Figura 2.19.

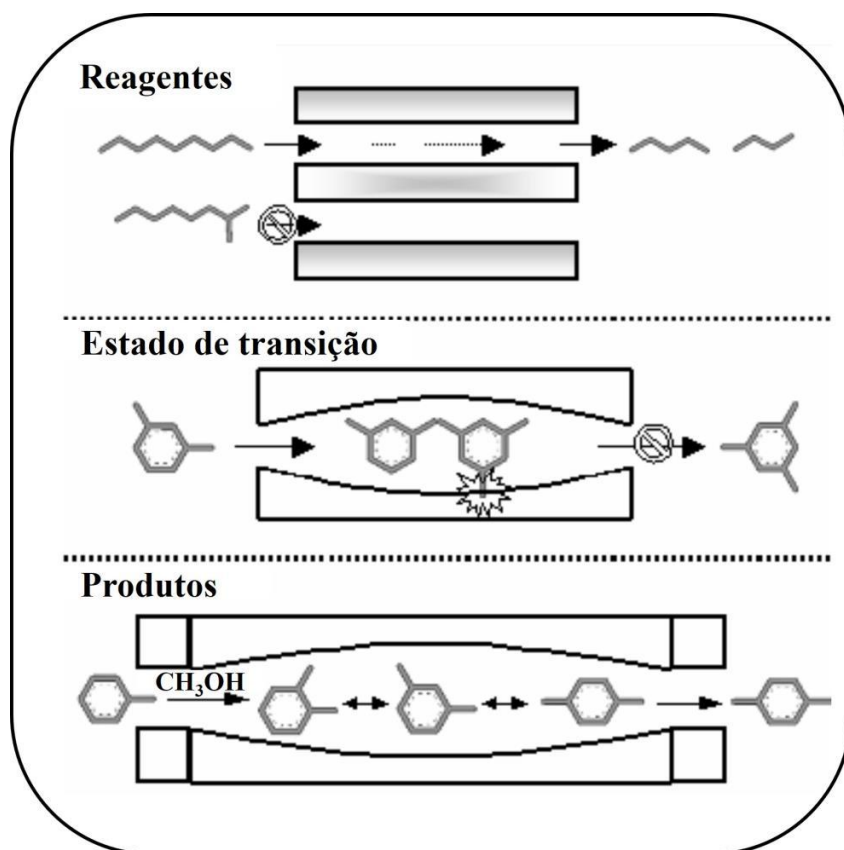


Figura 2.19. Ilustração esquemática dos principais tipos de seletividade de forma em zeólitas. (Fonte: adaptado da literatura.^[266])

Além do efeito estrutural, as zeólitas apresentam elevada capacidade de adsorção, resultante de sua grande área superficial específica associada à rede microporosa e da presença de sítios polares vinculados à estrutura cristalina e aos cátions extrarrede. A interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície dos poros pode envolver forças eletrostáticas, interações dipolo–dipolo e ligações de hidrogênio, conferindo seletividade adicional ao processo. Essa combinação de alta capacidade de adsorção e seletividade torna as zeólitas materiais de escolha em processos de purificação e separação de gases e líquidos, incluindo a remoção de impurezas, a secagem de correntes gasosas e a separação de hidrocarbonetos. A natureza hidrofílica ou hidrofóbica do

material, controlada principalmente pela razão Si/Al, permite ainda ajustar o desempenho das zeólitas para aplicações específicas.^[283-284]

A presença de cátions extrarrede fracamente ligados à estrutura confere às zeólitas elevada capacidade de troca iônica, uma propriedade explorada em diversas aplicações ambientais e tecnológicas.^[285] Entre as aplicações mais conhecidas destaca-se a remoção de cátions radioativos, como Cs^+ e Sr^{2+} , em processos de descontaminação ambiental, incluindo estratégias empregadas após o acidente nuclear de Chernobyl.^[286] De forma semelhante, a troca iônica é amplamente utilizada no tratamento e na redução da dureza da água, por meio da remoção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .^[287] Adicionalmente, essa propriedade permite o uso de zeólitas como matrizes para liberação controlada de nutrientes ou agentes ativos^[288], bem como em aplicações antimicrobianas, nas quais íons metálicos com atividade biocida podem ser incorporados à estrutura.^[288]

Dentre todas as propriedades das zeólitas, a acidez desempenha papel central em suas aplicações catalíticas, sendo amplamente reconhecida como um dos fatores determinantes de sua atividade e seletividade. A natureza química, a distribuição, a concentração e a força dos sítios ácidos são parâmetros fundamentais no desempenho catalítico de zeólitas ácidas. Em aluminossilicatos zeolíticos, distinguem-se principalmente dois tipos de acidez: sítios ácidos de Brønsted (*Brønsted Acid Sites*, BAS) e sítios ácidos de Lewis (*Lewis Acid Sites*, LAS).^[59-60]

Os sítios ácidos de Brønsted são originados pela substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} na rede cristalina, gerando sítios carregados negativamente. Desta forma, estão associados a grupos hidroxila em ponte entre átomos tetraedricamente coordenados, tipicamente $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$. A ligação $\text{O}-\text{H}$ relativamente fraca permite a doação facilitada do próton a moléculas adsorvidas, o que constitui a origem da acidez de Brønsted nesses materiais.^[289] Por sua vez, os sítios ácidos de Lewis correspondem a centros aceitadores de pares de elétrons e podem estar associados a diferentes espécies de alumínio presentes na estrutura zeolítica ou relacionadas a defeitos estruturais.^[290]

Ao contrário dos sítios de Brønsted, cuja configuração estrutural é bem estabelecida, a natureza dos sítios ácidos de Lewis em zeólitas é mais complexa e ainda objeto de investigação.^[291-293] Esses sítios podem originar-se de espécies de alumínio na rede^[291, 294], de espécies parcialmente associadas à

rede^[294] ou de alumínio extrarrede, que pode assumir diferentes formas de óxidos ou hidroxiladas. ^[295-296] A interconversão entre essas espécies depende das condições de síntese, tratamento térmico e ambiente químico, estando fortemente relacionada à razão Si/Al e ao histórico do material. Estudos recentes indicam ainda a existência de efeitos sinérgicos entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis, nos quais determinadas espécies de alumínio extrarrede podem interagir com oxigênios da rede, polarizando grupos hidroxila adjacentes e aumentando a força dos sítios de Brønsted associados.^[297]

A elevada densidade e a natureza ajustável desses sítios ácidos, aliadas à seletividade imposta pelo sistema microporoso, tornam as zeólitas catalisadores heterogêneos extremamente eficientes. As diferentes possibilidades de coordenação do alumínio e sua relação com sítios ácidos de Brønsted e Lewis estão ilustradas esquematicamente na Figura 2.20.

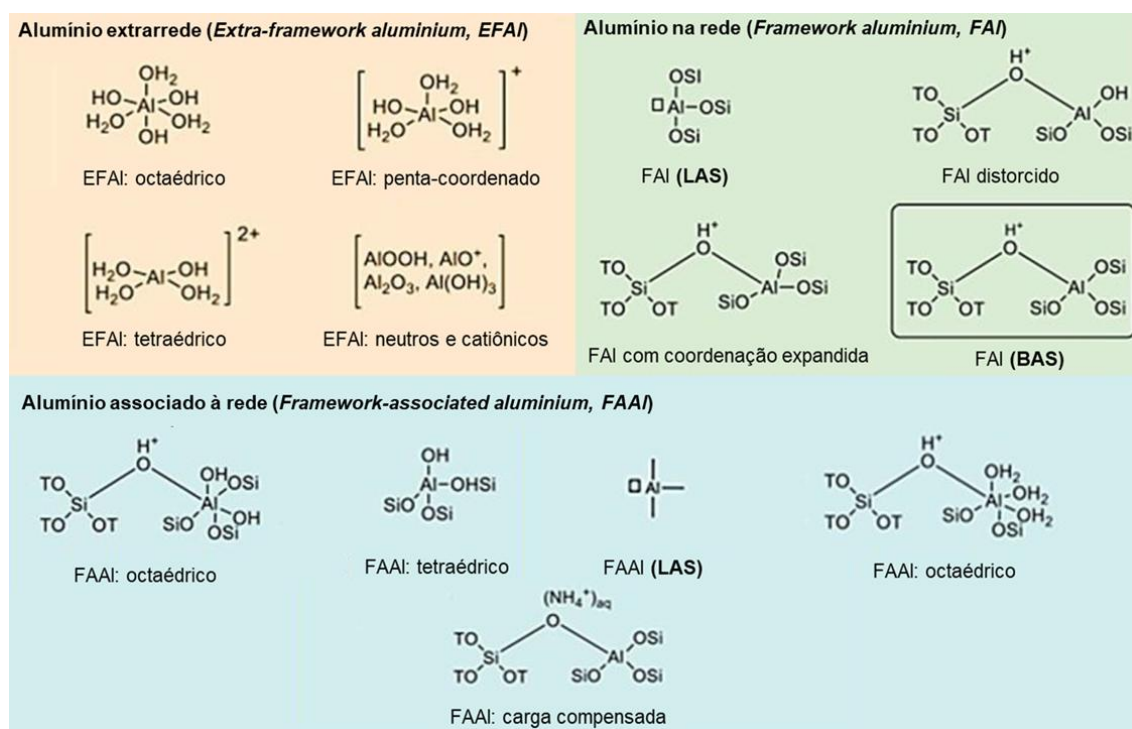


Figura 2.20. Classificação das espécies de alumínio relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, originadas de alumínio extrarrede (EFAI), alumínio associado à rede (FAAI) e alumínio na rede (FAI).

(Fonte: adaptado da literatura.^[293])

O exemplo mais emblemático é o craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking*, FCC), um dos processos industriais mais

importantes da indústria petroquímica. Nesse processo, zeólitas do tipo Y na forma protonada (YH^+) são responsáveis pela conversão de frações pesadas de petróleo em combustíveis leves, como a gasolina, desempenhando papel fundamental na matriz energética global.^[298-299] Além de atuarem como catalisadores ativos, as zeólitas também são empregadas como suportes catalíticos, oferecendo estabilidade térmica, ambiente químico bem definido e seletividade adicional ao sistema catalítico.^[300]

Nesse contexto, é importante distinguir catalisadores com sítios ativos intrínsecos ao sólido, como por exemplo sítios ácidos em zeólitas, de sistemas suportados, nos quais a fase ativa é introduzida sobre uma matriz essencialmente estrutural. Além de sua ampla aplicação como catalisadores sólidos, as zeólitas têm sido extensivamente exploradas como suportes para a heterogeneização de espécies catalíticas moleculares, incluindo complexos organometálicos.^[301-304] Nesses sistemas, a imobilização das espécies ativas é realizada predominantemente por métodos como impregnação por via úmida ou encapsulamento no interior das cavidades e canais zeolíticos, explorando a elevada estabilidade estrutural e o ambiente químico bem definido dessas matrizes sólidas.^[305] Apesar disso, estratégias baseadas na ancoragem de complexos moleculares por ligação covalente em zeólitas permanecem pouco exploradas, especialmente quando comparadas a outros suportes inorgânicos, evidenciando oportunidades para o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos heterogeneizados.

Apesar do desempenho consolidado das zeólitas tanto como catalisadores sólidos em processos industriais quanto como suportes para a heterogeneização de espécies catalíticas, a aplicação de estruturas zeolíticas convencionais pode ser significativamente limitada pela natureza estritamente microporosa de suas estruturas cristalinas.^[306] O tamanho reduzido, a geometria e a conectividade dos poros impõem restrições estéricas e difusionais que afetam o acesso de reagentes aos sítios ativos internos, bem como o transporte de intermediários e produtos ao longo dos canais microporosos.^[307]

Em transformações envolvendo espécies de maior dimensão molecular, essas limitações tornam-se ainda mais evidentes, uma vez que parte significativa dos sítios ativos localizados no interior dos cristais permanece inacessível ou subutilizada. Como consequência, a atividade catalítica efetiva passa a

dependem majoritariamente dos centros situados próximos à superfície externa das partículas.^[308-310] Diante disso, a baixa área superficial externa característica das zeólitas convencionais constitui um fator limitante relevante para sua utilização como suportes catalíticos, dificultando a incorporação, o ancoramento e a dispersão eficiente de fases ativas metálicas ou de complexos moleculares.^[307, 311]

Diante dessas restrições, diferentes estratégias têm sido desenvolvidas com o objetivo de aumentar a acessibilidade dos sítios ativos e mitigar as limitações impostas pela microporosidade estrita, destacando-se a redução do tamanho de partícula^[312] e, sobretudo, a introdução de porosidade adicional em escalas superiores à microporosa, preservando-se a estrutura cristalina zeolítica e suas propriedades químicas fundamentais.^[313-314]

No contexto desta tese, essas considerações são particularmente relevantes, uma vez que a aplicação de zeólitas como suportes para sistemas catalíticos heterogeneizados de níquel exige, além de estabilidade térmica e ambiente químico bem definido, elevada acessibilidade aos sítios ativos, associada a uma superfície externa elevada, capaz de favorecer o ancoramento de complexos moleculares e de influenciar positivamente o desempenho catalítico. Nesse sentido, zeólitas hierárquicas, que combinam a microporosidade intrínseca das zeólitas com porosidade adicional em meso e/ou macroescala, destacam-se como materiais promissores em comparação às zeólitas convencionais, justamente por promoverem maior acessibilidade aos sítios cataliticamente relevantes.^[66-67]

Assim, a geração de porosidade hierárquica emerge como uma estratégia particularmente atrativa para o desenvolvimento de suportes catalíticos avançados, motivando a discussão desses materiais na seção seguinte.

2.5.2. Zeólitas Hierárquicas

Como discutido na seção anterior, as limitações impostas pela microporosidade das zeólitas convencionais, em particular no que se refere à acessibilidade aos sítios ativos e ao transporte de espécies no interior dos cristais, motivaram o desenvolvimento de arquiteturas porosas mais complexas. Nesse contexto, emergiu o conceito de zeólitas hierárquicas, que se refere a

materiais nos quais a microporosidade intrínseca da estrutura zeolítica é complementada por uma porosidade adicional em escalas superiores, tipicamente mesoporosa (2–50 nm) e/ou macroporosa (> 50 nm).^[315] Essa porosidade secundária pode ser introduzida no interior dos cristais (porosidade intracristalina), entre agregados de cristais ou nanozeólitas (porosidade intercristalina), ou ainda resultar da combinação de ambas, desde que exista conectividade efetiva entre os diferentes níveis de poros, assegurando caminhos contínuos para o transporte de massa.^[67]

Em contextos catalíticos clássicos, a presença de múltiplos níveis de porosidade em um único material permite preservar a seletividade de forma associada aos microporos, ao mesmo tempo em que promove maior eficiência no transporte molecular por meio dos meso e macroporos.^[311, 316] Como consequência, zeólitas hierárquicas tendem a apresentar difusão intrapartícula mais eficiente, menor impacto de limitações estéricas e maior acessibilidade aos sítios cataliticamente ativos quando comparadas às zeólitas microporosas convencionais.^[317-318]

Do ponto de vista estrutural e químico, a introdução de porosidade hierárquica pode influenciar não apenas o transporte de massa, mas também a forma como reagentes e produtos acessam os sítios cataliticamente ativos no interior da estrutura zeolítica. Essa maior acessibilidade tem sido associada a um uso mais eficiente dos sítios ativos e a menor sensibilidade a limitações difusionais, sem comprometer o papel da rede microporosa na seletividade de forma.^[319-321] Adicionalmente, diversos estudos indicam que a hierarquização da porosidade pode alterar a distribuição e a acessibilidade dos sítios ácidos, frequentemente aumentando a fração de sítios localizados em regiões mais externas ou associadas às paredes de mesoporos, o que pode contribuir para maior tolerância à desativação em condições reacionais severas.^[322-324]

Um desdobramento particularmente relevante da maior acessibilidade e da superfície externa aumentada das zeólitas hierárquicas é sua aplicação como suportes para outras fases cataliticamente ativas.^[325-326] A porosidade secundária oferece espaço adicional para a incorporação, o ancoramento e a dispersão de espécies catalíticas, incluindo metais, óxidos metálicos e complexos moleculares de metais de transição, ampliando significativamente o

escopo de aplicações desses materiais em sistemas catalíticos heterogeneizados.^[137]

Nesse contexto, a introdução de porosidade hierárquica em zeólitas de elevado interesse tecnológico, como aquelas com topologias CHA, FAU, MFI e BEA, tem demonstrado ganhos consistentes de desempenho catalítico em diferentes classes de reações.^[314] Esses avanços evidenciam o potencial das zeólitas hierárquicas não apenas como catalisadores ativos, mas também como plataformas versáteis para o desenvolvimento de suportes catalíticos avançados. Diante disso, diferentes estratégias têm sido desenvolvidas para a introdução controlada de porosidade hierárquica em estruturas zeolíticas, envolvendo tanto abordagens de síntese direta quanto procedimentos pós-síntese. Essas estratégias são discutidas a seguir.

2.5.2.1. Estratégias de obtenção de zeólitas hierárquicas

As estratégias de obtenção de zeólitas hierárquicas podem ser classificadas de acordo com a etapa em que a porosidade secundária é introduzida na estrutura do material. De modo geral, distinguem-se abordagens pós-síntese (*top-down*), nas quais a hierarquização da porosidade é promovida a partir de uma zeólita previamente cristalizada, e abordagens de síntese direta (*bottom-up*), em que a arquitetura porosa hierárquica é construída durante o processo de cristalização. Essas estratégias diferem quanto ao grau de controle estrutural, preservação da cristalinidade, impacto sobre as propriedades químicas e potencial de escalonamento.^[327]

2.5.2.1.1. Estratégias *top-down* (pós-síntese)

As estratégias do tipo *top-down* baseiam-se na modificação de zeólitas previamente cristalizadas, visando à introdução de porosidade secundária por meio de tratamentos químicos ou térmicos que promovem a remoção seletiva de átomos da rede cristalina. Nesse contexto, os métodos de desmetalização constituem a abordagem mais amplamente empregada, sendo a desaluminação e a dessilicação as rotas de desmetalização mais exploradas para zeólitas à base de silício e alumínio.^[328]

A desaluminação consiste na remoção de átomos de alumínio da rede zeolítica, sendo tradicionalmente realizada por tratamentos hidrotérmicos severos (*steaming*), geralmente a temperaturas superiores a 500 °C, que promovem a quebra de ligações Si–O–Al e a migração do alumínio para posições extrarrede. Esse processo é frequentemente seguido por lixiviação ácida suave, com o objetivo de remover espécies extrarrede associadas à formação da porosidade e torná-la acessível.^[329] Como consequência, observa-se o aumento da razão Si/Al, alterações na densidade e na natureza dos sítios ácidos e a formação de mesoporos com distribuição ampla e pouco controlada.^[330-331] Trata-se de uma estratégia robusta e amplamente utilizada em escala industrial, especialmente na produção da zeólita Y ultra estável (USY) (Figura 2.21), embora possa resultar em poros pouco conectados à superfície externa.^[332]

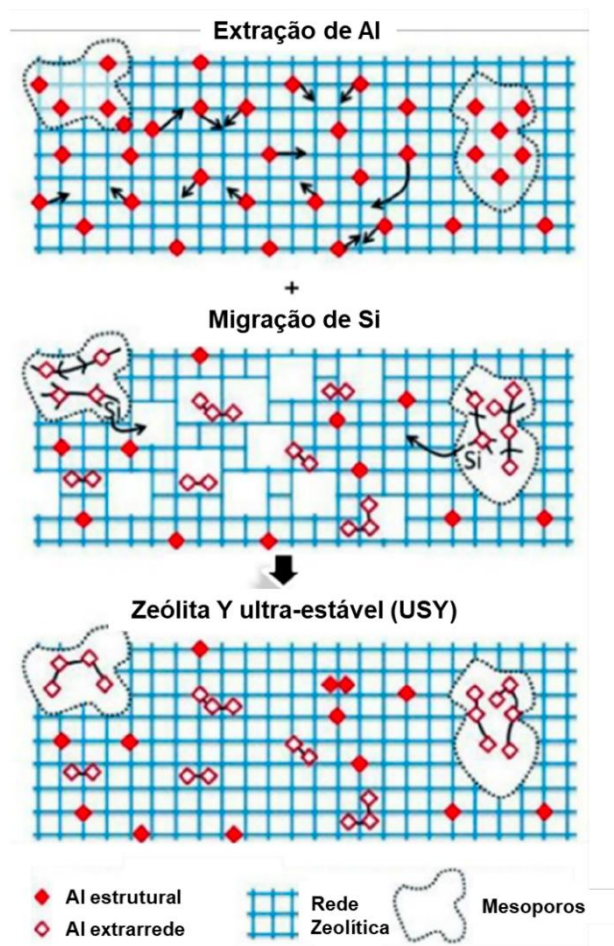


Figura 2.21. Representação esquemática do processo de desaluminação da zeólita Y por tratamento hidrotérmico severo (*steaming*).

(Fonte: adaptado da literatura.^[327])

A dessilicação, por sua vez, baseia-se na remoção seletiva de átomos de silício da estrutura zeolítica por tratamento em meio básico, tipicamente utilizando soluções diluídas de hidróxidos alcalinos. Esse processo favorece a formação de mesoporos com maior grau de interconectividade, preservando, em muitos casos, a microporosidade característica da zeólita.^[333-335] A eficiência da dessilicação é fortemente dependente da razão Si/Al do material precursor, uma vez que a presença de alumínio na rede exerce efeito protetor sobre o silício adjacente, modulando a extensão da dissolução, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.22.^[336-337] Apesar de sua ampla aplicabilidade a diferentes topologias zeolíticas e da relativa facilidade de escalonamento, a dessilicação pode estar associada à perda parcial de material e à dificuldade de controle fino da distribuição de tamanhos de poros, especialmente sob condições alcalinas mais severas.^[338]

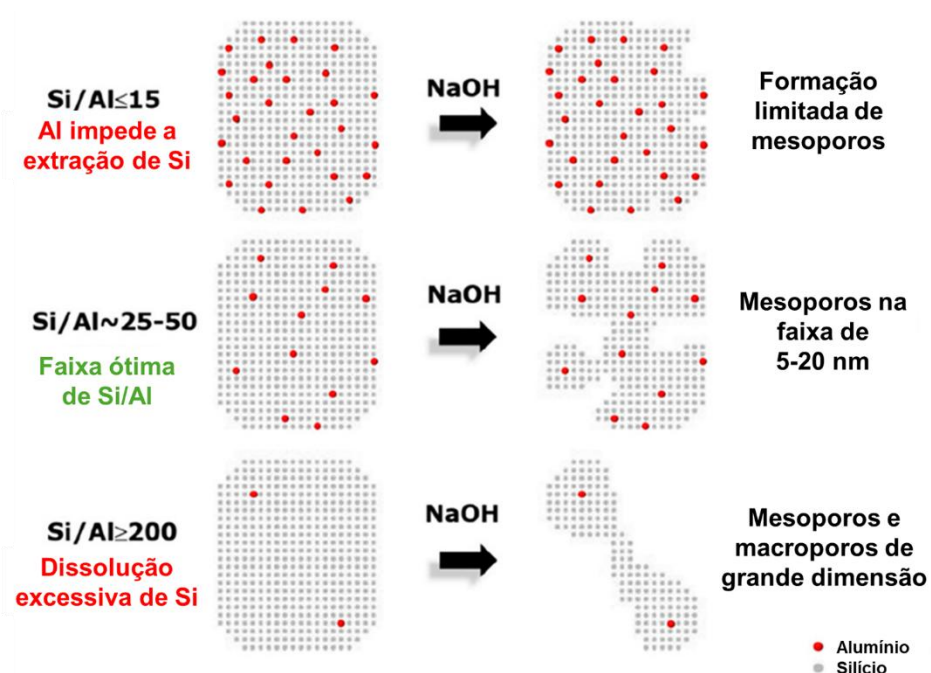


Figura 2.22. Representação esquemática da influência do teor de Al na dessilicação de zeólitas MFI em solução de NaOH e do mecanismo de formação de poros associado. (Fonte: adaptado da literatura.^[334])

De forma geral, as estratégias *top-down* apresentam como principais vantagens a simplicidade operacional e a possibilidade de aplicação a zeólitas comerciais ou previamente sintetizadas. No entanto, por envolverem modificações diretas da rede cristalina, essas abordagens impõem limitações

quanto ao controle estrutural preciso e à preservação integral das propriedades químicas originais da zeólita, motivando o desenvolvimento de estratégias de síntese direta, discutidas nas próximas subseções.

2.5.2.1.2. Estratégias *bottom-up* (síntese direta)

As estratégias do tipo *bottom-up* baseiam-se na construção da porosidade hierárquica durante o processo de cristalização da zeólita, evitando etapas posteriores de modificação da rede cristalina que podem, em maior ou menor grau, alterar sua integridade estrutural. Nessas abordagens, a estrutura micro-mesoporosa é definida a partir do controle da composição do gel de síntese e da introdução de *templates* adicionais, permitindo maior previsibilidade estrutural e, em muitos casos, melhor preservação da cristalinidade e das propriedades químicas do material. Em função da natureza do *template* responsável pela geração da porosidade secundária, essas estratégias são usualmente subdivididas em métodos baseados em *hard templates* e *soft templates*.^[327]

As estratégias de ***hard templating*** baseiam-se no uso de moldes sólidos pré-formados, que atuam como matrizes físicas para a geração de porosidade secundária durante a cristalização da zeólita.^[64] Entre os materiais mais frequentemente empregados como *hard templates* destacam-se estruturas carbonáceas^[339], materiais à base de sílica^[340], polímeros^[341-342] e biotemplates^[343-344]. Após a cristalização, o molde sólido é removido, geralmente por calcinação ou tratamentos químicos, dando origem a mesoporos cuja geometria reflete diretamente a morfologia do *template* utilizado.^[345]

Apesar da diversidade de *templates* sólidos explorados, estruturas carbonáceas mesoporosas têm se consolidado como os *hard templates* mais utilizados, em função de sua elevada estabilidade térmica, facilidade de remoção e ampla disponibilidade de estruturas porosas bem definidas. Essa abordagem permite bom controle geométrico do tamanho e da forma dos poros secundários.^[346-348] No entanto, limitações recorrentes incluem conectividade restrita entre os mesoporos gerados e a rede microporosa zeolítica, além da necessidade de etapas adicionais para remoção do *template*, o que aumenta a complexidade do processo e pode comprometer sua viabilidade em escala ampliada.^[67]

Complementarmente às abordagens baseadas em *templates* sólidos, as estratégias de ***soft templating*** baseiam-se na introdução de espécies orgânicas flexíveis no meio reacional, capazes de interagir com as unidades inorgânicas durante a cristalização da zeólita e influenciar a organização da porosidade em escalas superiores à microporosa. Diferentemente do *hard templating*, essas abordagens exploram processos de auto-organização (*self assembly*) de surfactantes, macromoléculas ou organossilanos no gel de síntese, permitindo a geração de porosidade hierárquica concomitantemente ao crescimento da rede cristalina da zeólita, frequentemente com maior integração entre micro e mesoporos. Em função da natureza do *template* e do modo como ele interfere ao longo do processo de cristalização, diferentes estratégias de *soft templating* têm sido descritas na literatura.^[67, 327-328, 345]

Nas abordagens clássicas de *dual-templating*, um agente direcionador de estrutura (SDA) é empregado para a formação da rede microporosa zeolítica, enquanto um surfactante adicional atua na organização da porosidade mesoporosa. Em princípio, essa estratégia permite a construção simultânea de micro e mesoporos em um único material, explorando a auto-organização de micelas no meio aquoso de síntese.^[349] No entanto, a competição entre o SDA e o surfactante pelo controle do processo de cristalização frequentemente resulta em segregação de fases, levando à formação de misturas físicas de zeólitas microporosas e materiais mesoporosos amorfos, em vez de estruturas verdadeiramente hierárquicas.^[350-351]

Uma evolução conceitual dessas abordagens consiste no desenvolvimento de *templates* bifuncionais, nos quais a função direcionadora da estrutura microporosa e a função associada à geração de mesoporos estão incorporadas na mesma molécula. Esses *templates*, frequentemente baseados em surfactantes organossilanos ou moléculas anfifílicas especialmente desenhadas, permitem maior controle estrutural e reduzem a segregação de fases observada nos métodos clássicos.^[352] Apesar da elevada sofisticação estrutural dos materiais obtidos, essas abordagens apresentam limitações importantes relacionadas à síntese complexa dos *templates*, ao alto custo e à baixa disponibilidade comercial, fatores que restringem sua aplicabilidade em larga escala.^[67, 345]

No contexto das estratégias de *soft templating*, destaca-se a metodologia de cristalização de nanounidades protozeolíticas silanizadas, empregada nesta tese como rota de síntese de zeólitas hierárquicas. Esse método foi proposto originalmente em meados dos anos 2000 por Serrano e colaboradores^[353] e posteriormente explorado e consolidado por estudos conduzidos tanto pelo próprio grupo quanto por outros pesquisadores. Essa estratégia baseia-se na perturbação controlada do crescimento cristalino de zeólitas por meio da funcionalização seletiva das superfícies externas de unidades protozeolíticas previamente formadas, conforme ilustrado na Figura 2.23. De forma geral, fontes de silício e alumínio são inicialmente combinadas com o agente direcionador de estrutura apropriado e submetidas a uma etapa de pré-cristalização sob condições brandas, promovendo a formação de entidades protozeolíticas parcialmente organizadas no gel de síntese. Em uma etapa subsequente, organossilanos comerciais são adicionados ao sistema, ancorando-se preferencialmente às superfícies externas dessas nanounidades. Durante a cristalização hidrotérmica posterior, a presença das espécies silanizadas dificulta a agregação completa das unidades protozeolíticas em cristais densos, resultando na formação de uma rede de mesoporos interconectados após a remoção térmica dos componentes orgânicos. Esse processo permite a geração de porosidade hierárquica em escala mesoporosa,

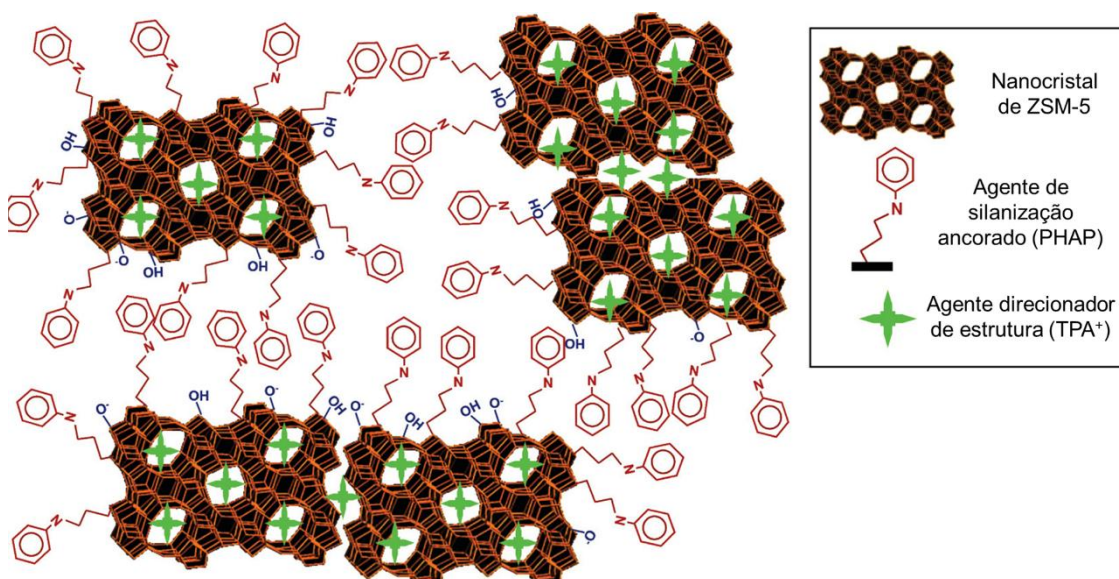


Figura 2.23. Representação ilustrativa da interação do agente de silanização (PHAP - fenilaminopropil) com unidades protozeolíticas de ZSM-5 na presença do agente direcionador de estrutura (TPA⁺). (Fonte: adaptado da literatura.^[354])

preservando simultaneamente a microporosidade característica da estrutura zeolítica.^[355]

Ao longo desses estudos, foram investigados parâmetros como a natureza química e a funcionalidade dos agentes silanizantes, as condições de pré-cristalização do gel e a influência de aditivos alcoólicos na eficiência da silanização. Essa abordagem foi aplicada com sucesso à obtenção de zeólitas hierárquicas com diferentes topologias, incluindo ZSM-5^[353-354, 356], β ^[353, 356-357], ZSM-11^[356], TS-1^[358] e MOR^[359]. Posteriormente, outros grupos de pesquisa estenderam essa metodologia a estruturas como ZSM-45^[360], Silicalita-1^[361-362], LTA^[361, 363], TS-1^[362], ZSM-5^[361, 364-367] e β ^[368], demonstrando a versatilidade, a reprodutibilidade e o caráter geral do método.

Além das estratégias baseadas em *soft templating*, a literatura também descreve rotas de síntese direta que não envolvem o uso de *templates* orgânicos adicionais (*template-free*), como a autoagregação controlada de nanozeólitas^[369] ou o controle cinético rigoroso das etapas de nucleação e crescimento cristalino.^[370] Embora essas abordagens possam resultar em materiais com porosidade hierárquica predominantemente intercristalina, elas tendem a oferecer menor controle sobre a estrutura porosa quando comparadas às estratégias baseadas em *templates*.^[67, 345]

Em paralelo às estratégias discutidas para zeólitas tridimensionais, também se destacam rotas associadas a precursores lamelares. A pilarização envolve a introdução de pilares inorgânicos, que podem abranger diferentes composições de acordo com a necessidade, entre as camadas de precursores zeolíticos lamelares, estabilizando permanentemente o espaçamento interlamelar e gerando mesoporos intercristalinos bem definidos.^[371] Alternativamente, a deslaminação consiste na separação completa dessas camadas, geralmente após expansão interlamelar promovida por surfactantes, resultando em materiais constituídos por folhas zeolíticas individuais com elevada mesoporosidade interlamelar.^[191, 372-373] Apesar da elevada eficiência estrutural dessas estratégias, sua aplicação é limitada a estruturas bidimensionais específicas e envolve etapas sintéticas complexas, elevado consumo de surfactantes e desafios associados à viabilidade de escalonamento.^[67, 345]

De forma comparativa, as diferentes estratégias de obtenção de zeólitas hierárquicas apresentam vantagens e limitações bem estabelecidas na literatura. As abordagens *top-down* distinguem-se pela simplicidade operacional e pela possibilidade de aplicação a zeólitas comerciais, porém envolvem modificações diretas da rede cristalina, com controle estrutural limitado e impacto potencial sobre a cristalinidade e as propriedades químicas originais. Em contraste, as estratégias *bottom-up* permitem maior controle sobre a arquitetura porosa e melhor preservação da estrutura zeolítica, uma vez que a hierarquização da porosidade é construída durante a cristalização, embora frequentemente envolvam maior complexidade sintética e custo associado aos *templates* empregados. Do ponto de vista de escalabilidade e viabilidade industrial, métodos que combinam controle estrutural, uso de reagentes comerciais e ausência de tratamentos severos pós-síntese têm sido apontados como particularmente promissores.^[67, 327-328]

A partir dos avanços alcançados com a introdução de porosidade hierárquica em zeólitas, tem-se observado interesse crescente em arquiteturas ainda mais acessíveis e com conectividade multiescala mais pronunciada. Nesse cenário, abordagens *bottom-up* baseadas na formação de nanounidades zeolíticas e na sua funcionalização por organossilanos, originalmente desenvolvidas por Serrano e colaboradores^[353], abriram caminho para materiais em que a hierarquização da porosidade se combina a uma morfologia tridimensional de organização radial do tipo dendrítica, que serão contextualizadas na seção a seguir.

2.5.3. Zeólitas Dendríticas

Enquanto as zeólitas hierárquicas, discutidas na seção anterior, introduzem uma porosidade secundária para mitigar problemas difusionais, as zeólitas dendríticas representam um passo adiante, onde a hierarquia porosa é organizada em uma morfologia tridimensional específica, visando otimizar ainda mais a acessibilidade e o transporte de massa. Essa abordagem se inspira em arquiteturas dendríticas que, no âmbito do desenvolvimento de materiais porosos avançados, têm atraído atenção crescente ao longo da última década, em particular no contexto de materiais mesoporosos à base de sílica.^[374]

Esses materiais, frequentemente designados como *Dendritic Fibrous Nanoparticles* (DFNPs) ou *Dendritic Mesoporous Silica Nanospheres* (DMSNs), caracterizam-se por superestruturas tridimensionais altamente acessíveis, resultantes de uma organização ramificada de suas unidades constituintes. Essa morfologia confere elevada conectividade interna e porosidade adicional na faixa mesoporosa, frequentemente acompanhada de microporos nas paredes do material, resultando em uma porosidade hierárquica bimodal. Em função dessas características, materiais dendríticos à base de sílica têm sido amplamente investigados como matrizes para a incorporação de diferentes espécies químicas, explorando sua elevada acessibilidade.^[375-376]

Do ponto de vista sintético, a formação dessas arquiteturas dendríticas tem sido associada a mecanismos de auto-organização complexos em sistemas contendo microemulsões, nos quais nanogotas micelares atuam como *super-templates* nas etapas iniciais da reação. Revisões recentes propõem que a sinergia entre microemulsões e micelas de surfactantes desempenha papel central na geração da superestrutura tridimensional dendrítica, evidenciando a importância de fatores cinéticos e termodinâmicos na evolução da morfologia final desses materiais.^[374, 376-378]

A transposição desse conceito estrutural para materiais zeolíticos representa, entretanto, um desafio significativo. Embora as zeólitas reúnam propriedades fundamentais para aplicações catalíticas, como cristalinidade, microporosidade uniforme, seletividade de forma e acidez ajustável, seus poros intrínsecos, tipicamente inferiores a 1 nm, impõem limitações severas ao processamento de moléculas volumosas. No entanto, tentativas iniciais de adaptar metodologias de síntese de materiais dendríticos amorfos a sistemas zeolíticos resultaram, em geral, em estruturas híbridas do tipo *core-shell*, nas quais uma fase de sílica dendrítica amorfa envolve um núcleo zeolítico convencional.^[379-382] Dessa forma, a obtenção de zeólitas verdadeiramente dendríticas, isto é, materiais nos quais a arquitetura dendrítica seja intrinsecamente cristalina, permaneceu por longo tempo como um desafio em aberto.

Avanços recentes demonstraram, contudo, a viabilidade de sintetizar zeólitas com morfologia dendrítica plenamente cristalina, até o momento reportadas na literatura exclusivamente para a topologia ZSM-5. Esse

desenvolvimento foi originalmente proposto por Serrano e colaboradores,^[72] que adaptaram conceitos derivados da síntese de materiais dendríticos amorfos à cristalização zeolítica. Essas abordagens podem ser compreendidas como estratégias de síntese direta, nas quais a hierarquização da porosidade e a morfologia é construída durante o processo de cristalização. O método baseia-se na cristalização hidrotérmica de nanounidades protozeolíticas previamente formadas, combinada à funcionalização seletiva de suas superfícies externas com organossilanos anfífilos específicos. Esses compostos apresentam caráter multifuncional no sistema, podendo atuar como agentes silanizantes e surfactantes e, em determinadas condições, contribuir também para o direcionamento estrutural da fase zeolítica.^[355]

De modo geral, a estratégia envolve uma etapa inicial de pré-cristalização do gel de síntese sob condições brandas, promovendo a formação de unidades protozeolíticas contendo espécies do agente direcionador de estrutura. Em uma etapa subsequente, a adição controlada de um organossilano anfílico permite sua ancoragem preferencial às superfícies externas dessas nanounidades. Durante a cristalização hidrotérmica, a natureza surfactante do organossilano pode induzir a formação de um sistema de microemulsão, no qual microgotas micelares atuam como moldes para a organização radial das nanounidades zeolíticas, resultando em um crescimento agregativo ramificado e na formação de uma superestrutura dendrítica, conforme ilustrado na Figura 2.24. A remoção térmica dos componentes orgânicos libera, então, uma rede altamente conectada de mesoporos.^[72]

As zeólitas dendríticas obtidas por esse método destacam-se estruturalmente por uma organização radial de nanounidades cristalinas com dimensões da ordem de poucos nanômetros, que não se agregam de forma aleatória, mas exibem uma orientação bem definida desde o núcleo até a periferia das partículas. Como consequência direta dessa arquitetura, esses materiais apresentam uma distribuição de porosidade tipicamente trimodal, composta por microporos zeolíticos intrínsecos, mesoporos formados entre as nanounidades e cavidades maiores associadas aos espaços entre agregados.^[355] Em função dessas características estruturais e texturais singulares, as zeólitas dendríticas têm sido apontadas como plataformas particularmente promissoras para aplicações catalíticas, tanto como

dendríticas apresentaram desempenho superior ao de materiais nanocristalinos e hierárquicos convencionais na remoção de compostos orgânicos voláteis, como o tolueno, comportamento atribuído à elevada conectividade de sua mesoporosidade.^[73] Na catálise heterogênea, essa arquitetura mostrou-se particularmente vantajosa em reações limitadas por difusão, como o craqueamento de polietileno de baixa densidade, nas quais se observou maior atividade catalítica e manutenção da seletividade para produtos primários em comparação a materiais de referência.^[73] Desempenho superior também foi reportado em reações ácido-catalisadas envolvendo moléculas volumosas, incluindo a isomerização de epóxidos terpênicos e a condensação aldólica de derivados de biomassa, resultados associados à maior acessibilidade aos sítios ácidos e à preservação da cristalinidade zeolítica.^[72, 74-75, 383] Mais recentemente, essas estruturas foram avaliadas sob condições operacionais severas, como na decomposição catalítica de metano para produção de hidrogênio livre de CO_x, tema que será discutido em maior profundidade no Capítulo 4 desta tese.^[384]

De forma geral, os estudos reportados indicam que a arquitetura singular desses materiais amplia o seu potencial para aplicações catalíticas e de adsorção. Esse campo de pesquisa, ainda recente, vem motivando investigações sistemáticas sobre estratégias de síntese, controle estrutural e aplicação de zeólitas dendríticas. Nesse contexto, a discussão apresentada nesta seção fornece a base conceitual para a próxima etapa desta revisão, dedicada à incorporação de espécies metálicas em estruturas zeolíticas, estratégia central para modular propriedades catalíticas e ampliar o escopo de aplicação desses materiais.

2.6 Introdução de metais de transição em estruturas zeolíticas

Conforme discutido nas seções anteriores, o desempenho de materiais zeolíticos em aplicações catalíticas está intimamente associado não apenas à sua topologia e morfologia, mas também à composição química da rede cristalina e às interações estabelecidas em sua superfície. Dessa maneira, a introdução de metais de transição em estruturas zeolíticas se apresenta como uma estratégia versátil para a modulação de propriedades catalíticas, permitindo ajustar acidez, caráter redox, hidrofobicidade, estabilidade estrutural e interação

metal-suporte. Essa abordagem amplia o escopo funcional das zeólitas, particularmente quando empregadas como suportes catalíticos.^[385-386]

Em zeólitas convencionais, a acidez de Brønsted associada ao alumínio tetraédrico constitui a principal funcionalidade catalítica. A presença de metais de transição, por sua vez, possibilita a geração de novos tipos de sítios ativos, frequentemente relacionados à acidez de Lewis e/ou a propriedades redox, permitindo ajustes na natureza, densidade e força dos sítios catalíticos.^[76, 387-388] Essas modificações composicionais são particularmente relevantes quando se busca modular a interação entre a fase ativa e o suporte, influenciando na estabilidade térmica e química do sistema, bem como sua resistência à lixiviação e à desativação.

Além disso, a estrutura cristalina das zeólitas oferece diferentes ambientes para a estabilização de espécies metálicas, que podem se encontrar integradas à rede cristalina, associadas à estrutura zeolítica ou ainda presentes como espécies confinadas nos poros.^[76] Esses distintos modos de incorporação estão diretamente relacionados às propriedades ácido-base, à estabilidade e ao comportamento catalítico dos materiais, tornando fundamental compreender não apenas a presença do metal, mas a forma como ele se encontra disposto na estrutura zeolítica.^[389]

Nesse contexto, a Figura 2.25 ilustra de forma esquemática os principais modos de incorporação de metais de transição em estruturas zeolíticas, destacando a diversidade de ambientes estruturais nos quais essas espécies podem ser estabilizadas. De modo geral, os metais podem ser incorporados por substituição isomórfica de átomos T na rede cristalina (Fig. 2.25b), estabilizados como espécies associadas à rede zeolítica (Fig. 2.25c), introduzidos como cátions compensadores de carga por troca iônica (Fig. 2.25d) ou ainda presentes como espécies extrarrede confinadas nos poros, na forma de átomos isolados ou pequenos aglomerados (*clusters*) (Fig. 2.25f) ou nanopartículas (Fig. 2.25g). Cada uma dessas configurações está associada a ambientes de coordenação distintos e resulta em diferenças práticas em termos de acidez, estabilidade, acessibilidade dos sítios ativos e interação metal-suporte.^[76]

O caráter hidrofílico ou hidrofóbico da estrutura zeolítica também pode ser influenciado em função da natureza do metal, do seu estado de oxidação e do modo de incorporação.^[76] Alterações na densidade de defeitos estruturais, na

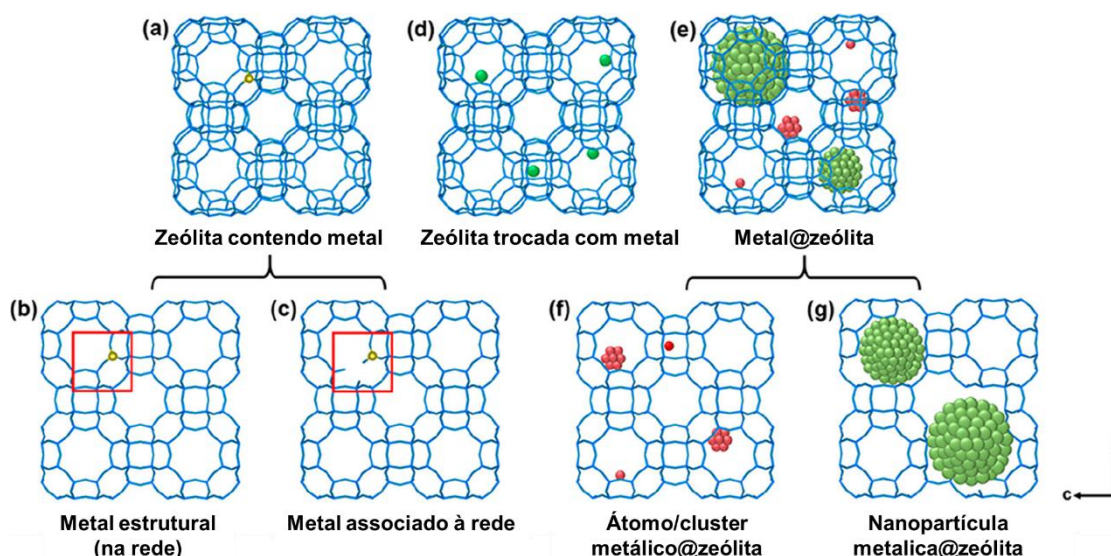


Figura 2.25. Representação esquemática da localização de espécies metálicas confinadas em sistemas zeolíticos. (a) Zeólitas contendo metal, com átomos metálicos incorporados à (b) rede cristalina e (c) a sítios associados à rede; (d) Zeólitas trocadas com metal, com cátions metálicos localizados em posições extrarrede trocáveis; (e) Compósitos metal@zeólita com (f) átomos ou *clusters* metálicos extrarrede (< 1 nm); e (g) nanopartículas metálicas extrarrede (> 1 nm) fixadas no interior dos cristais zeolíticos mediante ruptura local da rede para acomodar o tamanho da nanopartícula.

(Fonte: adaptado da literatura.^[77])

concentração de grupos silanol e na polaridade local dos poros afetam a adsorção de reagentes e produtos e, conseqüentemente, o comportamento catalítico.^[390] Esses efeitos tornam-se particularmente relevantes em sistemas nos quais a acessibilidade aos sítios ativos e o transporte de massa desempenham papel crítico, como em zeólitas hierárquicas, nas quais a modificação composicional atua de forma sinérgica com a estrutura de poros.^[391]

A incorporação metálica pode ainda impactar as propriedades texturais dos materiais, especialmente quando realizada por rotas pós-síntese. Processos como troca iônica, impregnação ou tratamentos térmicos associados podem levar a alterações na área superficial externa, no volume de poros e na conectividade entre diferentes níveis de porosidade.^[389] Embora tais modificações nem sempre sejam desejáveis, elas podem ser exploradas de forma controlada para ajustar a acessibilidade aos sítios ativos e mitigar

limitações difusionais, desde que preservada a integridade estrutural da rede zeolítica.^[392-393]

Dessa forma, a inserção de metais em zeólitas deve ser compreendida como uma ferramenta de ajuste fino, na qual a escolha do metal e da rota de incorporação estabelece um compromisso entre acessibilidade, atividade e estabilidade do material.^[76, 394] De forma geral, as estratégias de incorporação de metais de transição em estruturas zeolíticas podem ser classificadas em quatro abordagens principais: substituição isomórfica, troca iônica, impregnação ou deposição pós-síntese e estratégias de encapsulamento ou confinamento, frequentemente combinadas a tratamentos térmicos subsequentes. Cada uma dessas rotas conduz a espécies metálicas com naturezas químicas, graus de dispersão e estabilidades distintas, influenciando diretamente o comportamento catalítico dos materiais.^[76, 386, 389]

A substituição isomórfica corresponde, de forma geral, à incorporação de espécies metálicas durante a síntese da zeólita, por meio da adição de precursores metálicos ao meio reacional. Embora essa estratégia possa resultar na substituição parcial de átomos T (tipicamente Si ou Al) por metais de transição na rede cristalina, tal incorporação não é necessariamente garantida e depende fortemente das condições de síntese, da natureza do metal, de seu estado de oxidação e de sua compatibilidade estrutural com a coordenação tetraédrica. Diversos estudos indicam que, mesmo quando o metal é introduzido durante a síntese, podem ser formadas espécies associadas à rede ou extrarrede, demonstrando a complexidade e a sensibilidade desse método. Quando bem-sucedida, essa abordagem permite a obtenção de espécies fortemente integradas à estrutura zeolítica, associadas a elevada estabilidade térmica e química. Entre suas principais vantagens destacam-se a forte interação metal-estrutura e a resistência à migração, à lixiviação e à sinterização. Em contrapartida, a substituição isomórfica apresenta limitações importantes, como o controle restrito da carga metálica incorporada, a dependência crítica das condições de síntese e a aplicabilidade limitada a determinados metais e estruturas zeolíticas.^[76]

A troca iônica baseia-se na substituição de cátions compensadores de carga presentes em zeólitas com rede negativamente carregada, como aquelas que contêm alumínio tetraédrico em sua estrutura, por espécies metálicas em

solução. Essa estratégia permite a introdução de metais como cátions extrarrede, frequentemente estabilizados em posições específicas nos canais ou cavidades da zeólita. Entre suas principais vantagens estão a simplicidade do procedimento, o controle relativamente fino da carga metálica e a preservação da estrutura cristalina do material. No entanto, as espécies introduzidas por troca iônica podem apresentar maior mobilidade sob condições reacionais severas e sofrer redistribuição, aglomeração ou transformação durante tratamentos térmicos subsequentes, o que pode comprometer sua estabilidade a longo prazo.^[76, 386, 389, 394]

A impregnação, em suas diferentes variantes, consiste na deposição de precursores metálicos sobre zeólitas previamente sintetizadas, seguida de tratamentos térmicos para promover a formação das espécies ativas. Trata-se de uma das rotas mais versáteis e amplamente empregadas, devido à sua simplicidade e aplicabilidade a diferentes metais e estruturas zeolíticas. Dependendo das condições utilizadas, podem ser formadas espécies metálicas isoladas, pequenos aglomerados (*clusters*) ou nanopartículas, localizadas no interior dos poros ou na superfície externa do material. A principal vantagem dessa abordagem reside no amplo controle da carga metálica. Entretanto, a interação geralmente mais fraca com a rede zeolítica frequentemente resulta em espécies mais suscetíveis à sinterização, à lixiviação e à desativação, especialmente sob condições reacionais exigentes.^[76, 389]

Além das rotas clássicas, estratégias auxiliares têm sido exploradas para controlar a forma química, a dispersão e o modo de estabilização das espécies metálicas em estruturas zeolíticas. Essa necessidade é particularmente evidente em sínteses hidrotérmicas conduzidas sob condições fortemente alcalinas, tipicamente com pH superior a 12, nas quais muitos precursores metálicos catiônicos sofrem hidrólise e precipitam como hidróxidos no gel de síntese. Esse fenômeno favorece a segregação de fases e a deposição de metal na superfície externa, dificultando sua incorporação ou confinamento efetivo na matriz zeolítica. Nesse contexto, estratégias de controle do meio reacional tornam-se essenciais para inibir precipitação e agregação, favorecendo maior dispersão e estabilização das espécies metálicas durante a cristalização.^[76, 395-396]

Entre essas estratégias, destaca-se a variação controlada do pH do meio reacional, parâmetro que exerce influência direta na espécie metálica em

solução, sua tendência à hidrólise e/ou precipitação, sua interação com grupos silanóis e a propensão à formação de espécies extrarrede ou mais fortemente ancoradas à estrutura.^[396] A literatura demonstra que o ajuste do pH pode favorecer a incorporação mais homogênea dos metais e reduzir a formação de fases segregadas, sendo frequentemente empregado como ferramenta para otimizar a dispersão metálica em diferentes rotas sintéticas.^[397-400]

Um exemplo ilustrativo da influência do pH na incorporação de metais em zeólitas é apresentado por Fan e colaboradores^[401], que investigaram a síntese de zeólitas MFI contendo titânio utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como modulador do meio reacional. A adição desse agente levou à diminuição do pH do sistema, resultando em uma redução da taxa de cristalização e permitindo uma melhor correspondência entre a condensação das espécies de silício e a incorporação do metal. Como consequência, observou-se uma maior incorporação de Ti na estrutura MFI, refletida na diminuição da razão Si/Ti e em modificações no mecanismo de cristalização. Embora em contexto de síntese direta e incorporação em rede, esse estudo ilustra de forma clara como o pH pode modular cinética, especiação e, consequentemente, a eficiência de inserção de espécies metálicas em topologias do tipo MFI.

De forma complementar, o uso de ligantes orgânicos ou agentes complexantes tem sido reportado como estratégia para retardar a hidrólise de precursores metálicos e minimizar a formação de espécies agregadas, influenciando indiretamente a dispersão e o ambiente local do metal.^[402-404] Embora eficazes em sistemas específicos, essas abordagens são geralmente empregadas como ferramentas auxiliares e não garantem, por si só, a incorporação isomórfica das espécies metálicas na rede zeolítica, sendo frequentemente combinadas a ajustes do meio reacional.^[394]

Por fim, estratégias de encapsulamento envolvem a formação ou estabilização de espécies metálicas no interior das cavidades zeolíticas, seja por síntese direta na presença do metal, seja por tratamentos pós-síntese que promovem a migração e o confinamento das espécies nos poros. Essas abordagens exploram o efeito de confinamento imposto pela estrutura zeolítica, permitindo a estabilização de espécies altamente dispersas e a modulação do ambiente local do metal. Embora apresentem vantagens significativas em termos de estabilidade e controle estrutural, essas estratégias geralmente envolvem

maior complexidade sintética e dependem fortemente da topologia da zeólita e das condições de tratamento empregadas.^[76, 389]

A multiplicidade de rotas sintéticas e de ambientes estruturais resultantes impõe desafios adicionais à caracterização desses materiais, tornando a identificação do sítio metálico um aspecto central e não trivial.^[76, 389] A complexidade decorre não apenas da diversidade de possíveis configurações estruturais, como metais incorporados à rede, associados à rede ou como espécies extrarrede confinadas, mas também da provável existência de diferentes tipos de sítios metálicos em um mesmo material. Nesse contexto, a determinação do sítio metálico raramente pode ser realizada com base em uma única técnica de caracterização, exigindo abordagens complementares e interpretação criteriosa dos dados experimentais.^[405]

Técnicas estruturais convencionais, como difração de raios X em pó, são essenciais para confirmar a preservação da estrutura cristalina da zeólita após a introdução de metais, mas apresentam limitações significativas na identificação direta de espécies metálicas altamente dispersas ou presentes em baixas concentrações. Em particular, metais incorporados isomorficamente ou estabilizados como espécies isoladas raramente produzem sinais detectáveis por DRX, o que restringe seu uso para a identificação direta do ambiente local das espécies metálicas.^[76, 389]

Espectroscopias vibracionais, como FTIR com moléculas sonda (por exemplo, piridina, CO ou NO), fornecem informações valiosas sobre a natureza ácido-base dos sítios e permitem inferir a presença de espécies metálicas associadas à acidez de Lewis.^[406-409] Entretanto, essas técnicas refletem predominantemente a interação superfície–sonda e não permitem, isoladamente, distinguir entre metais incorporados à rede e espécies extrarrede confinadas nos poros. Assim, os resultados obtidos devem ser interpretados em conjunto com outras evidências estruturais e químicas.^[389]

Técnicas eletrônicas e de estado local, como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopias de absorção de raios X (XANES/EXAFS), desempenham papel central na investigação do estado de oxidação, da coordenação e do ambiente químico das espécies metálicas. Em particular, métodos baseados em absorção de raios X permitem acessar informações médias sobre o entorno local do metal, sendo amplamente

utilizados para diferenciar espécies metálicas isoladas, clusters e nanopartículas.^[410-412] No entanto, a interpretação desses dados pode ser complexa em sistemas heterogêneos, nos quais múltiplas espécies metálicas coexistem, exigindo ajustes de modelo e comparação com referências adequadas.^[389] Nesse contexto, o desenvolvimento de abordagens *in situ* e *operando* tem ampliado significativamente a capacidade de acompanhar variações no estado de oxidação e no ambiente de coordenação sob condições reacionais, permitindo estabelecer correlações mais robustas entre estrutura e desempenho catalítico.^[413]

Microscopias eletrônicas de alta resolução, como TEM e STEM, permitem a visualização direta de partículas metálicas, quando presentes, e a avaliação de sua dispersão e localização relativa à estrutura zeolítica.^[414] Apesar de seu alto poder de resolução, essas técnicas apresentam limitações importantes no estudo de espécies altamente dispersas, átomos isolados ou metais incorporados à estrutura, além de fornecerem informações localizadas que nem sempre são representativas do material como um todo.^[389]

Dessa forma, a determinação do sítio metálico em zeólitas deve ser compreendida como um processo interpretativo baseado na convergência de múltiplas técnicas de caracterização, aliando informações estruturais, espectroscópicas e químicas. Mesmo assim, em muitos casos, a distinção inequívoca entre metais incorporados à estrutura, espécies associadas à rede ou fases extrarrede permanece desafiadora, especialmente em materiais complexos ou preparados por rotas pós-síntese. A literatura reconhece amplamente que técnicas de caracterização mais avançadas e, em alguns casos, abordagens *in situ* ou *operando* são necessárias para uma elucidação completa do ambiente metálico.^[76]

A literatura sobre introdução de metais de transição em zeólitas é extremamente ampla e abrange diferentes metais, topologias e aplicações catalíticas e ambientais. Nesse cenário, a escolha do metal e da rota de incorporação é definida não apenas pela quantidade de metal introduzida, mas sobretudo pelo tipo de função que se pretende modular, como acidez de Lewis, propriedades redox, hidrofobicidade, estabilidade estrutural e acessibilidade dos sítios metálicos no sólido final.^[76, 389]

Dentro desse contexto mais amplo, cobalto^[402, 415-424] e cobre^[404, 425-430] destacam-se pela versatilidade química e pela capacidade de originar espécies metálicas com naturezas distintas em materiais zeolíticos. Esses metais podem estar presentes desde formas associadas à estrutura até espécies extrarrede, com impactos diretos sobre estabilidade e comportamento catalítico, reforçando que o desempenho do material está intimamente ligado ao modo de estabilização do metal e não apenas à sua presença.

No caso do Co, a incorporação por síntese hidrotermal direta tem sido explorada como estratégia para promover a substituição isomórfica de átomos T na rede zeolítica. Em zeólitas do tipo Beta, por exemplo, a utilização de uma etapa inicial de co-hidrólise ácida dos precursores seguida de cristalização hidrotérmica em meio alcalino permitiu a obtenção de espécies atribuídas a Co(II) em coordenação tetraédrica, conforme indicado por DRX, FTIR e espectroscopia UV-vis. Nessa abordagem, o controle do meio reacional mostrou-se determinante para evitar a precipitação de hidróxidos sob condições fortemente alcalinas e favorecer a estabilização de espécies altamente dispersas.^[397] Entretanto, embora as evidências apresentadas sejam consistentes com incorporação estrutural, a ausência de técnicas espectroscópicas de caráter local, como XANES ou EXAFS, limita a confirmação inequívoca da substituição isomórfica do metal na rede.

Outro exemplo representativo para a incorporação de Co é a síntese hidrotermal de Na[Co]ZSM-5 livre de Al, na qual o pH do gel e o tempo de cristalização controlam a cristalinidade e influenciam a natureza das espécies de Co no sólido obtido.^[431] O estudo evidencia que variações nas condições de síntese resultam em diferentes graus de associação do Co à estrutura zeolítica e, ao mesmo tempo, destaca que, mesmo com o uso de técnicas de caracterização complementares, a confirmação inequívoca de incorporação exclusivamente na rede permanece desafiadora em todo o domínio de condições investigadas. Dessa forma, o trabalho sustenta o pH como variável central para modular incorporação e especiação e reforça a complexidade inerente à identificação do sítio metálico em zeólitas.

De forma complementar, rotas pós-síntese têm sido empregadas para promover a incorporação de Co em sítios estruturais previamente gerados por dealuminação.^[432] Em zeólitas do tipo BEA submetidas a método em duas

etapas, a reação de precursores de Co com sítios T vacantes permitiu estabilizar espécies isoladas de Co(II) em coordenação tetraédrica na rede, evidenciadas por técnicas como UV-vis, XAS e difração de raios X. A natureza dessas espécies mostrou-se determinante para o comportamento catalítico, em contraste com materiais contendo predominantemente espécies extrarrede ou óxidos de Co, reforçando que o desempenho está diretamente associado ao modo de estabilização do metal.^[433]

Para Cu, os trabalhos selecionados ilustram de forma clara como a rota de síntese e o ambiente de coordenação do metal condicionam simultaneamente atividade e estabilidade do material. Nesse contexto, sistemas microporosos estruturalmente análogos às zeólitas, como os aluminofosfatos do tipo SAPO, têm sido amplamente utilizados na literatura para investigar esses efeitos sobre a estabilidade estrutural e o desempenho catalítico. No caso de materiais do tipo Cu/SAPO-34 obtidos por síntese hidrotermal *one-pot*, o uso de TEPA como agente complexante e o desenho do gel de síntese são empregados para direcionar a formação do material e influenciar a distribuição relativa entre espécies isoladas de Cu e espécies do tipo CuO, com impacto direto no desempenho em NH₃-SCR (redução catalítica seletiva com amônia).^[434] De forma complementar, estudos envolvendo Cu/SAPO-34 preparados por impregnação, demonstra-se que a estabilidade hidrotermal da estrutura CHA é fortemente sensível ao ambiente de coordenação do cobre. Em teores mais baixos, predominam espécies isoladas mais estáveis, enquanto o aumento do teor de Cu favorece a formação de CuO e outras espécies extrarrede, associadas à perda de acidez e ao colapso parcial da estrutura microporosa após tratamento hidrotermal em alta temperatura.^[435]

No contexto de estratégias voltadas à minimização da formação de óxidos segregados e ao favorecimento da incorporação ou associação controlada do metal, abordagens baseadas no ajuste do momento de adição dos precursores metálicos também se mostram relevantes. Em zeólitas do tipo MEL, a adição dos metais após a etapa de nucleação reduziu a probabilidade de precipitação de hidróxidos e óxidos em meio altamente alcalino, evidenciando que a natureza do metal influencia fortemente o resultado final, com diferentes tendências de incorporação, formação de espécies extrarrede e impactos em propriedades texturais e morfológicas.^[436]

Em conjunto, esses exemplos sustentam que a introdução de Co e Cu em estruturas zeolíticas deve ser discutida como um desafio de controle da forma química e do modo de estabilização das espécies metálicas, no qual parâmetros como pH, uso de agentes complexantes, teor metálico e etapa de adição do metal atuam como variáveis determinantes. No contexto deste trabalho, essa perspectiva é particularmente relevante porque os metais são empregados com o objetivo de modular propriedades do suporte, como acidez e características texturais, que influenciam indiretamente o desempenho do sistema catalítico, mesmo quando o metal não constitui a fase ativa principal.

Em síntese, a revisão apresentada estabelece o encadeamento conceitual que sustenta o desenvolvimento desta tese. Parte-se da relevância industrial da oligomerização de olefinas e dos fundamentos mecanísticos que governam a distribuição de produtos, destacando-se o desafio de controlar simultaneamente atividade e seletividade em sistemas à base de Ni, particularmente para a produção direcionada de α -olefinas de cadeia curta. A partir desse panorama, evidencia-se que o desempenho catalítico em sistemas heterogeneizados decorre da combinação entre o ambiente eletrônico e estérico imposto pelos ligantes e as características do suporte sólido, que condicionam acessibilidade aos sítios ativos, transporte de massa e estabilidade do sistema catalítico.

Nesse contexto, zeólitas hierárquicas, especialmente aquelas de morfologia dendrítica, destacam-se como plataformas de suporte particularmente atrativas, uma vez que resultam da evolução estrutural de zeólitas convencionais e hierárquicas e combinam cristalinidade e acessibilidade com maior superfície externa e porosidade multimodal, favorecendo a imobilização de complexos de coordenação e o acesso aos centros ativos ancorados. De forma complementar, a discussão sobre a introdução de metais de transição em estruturas zeolíticas reforça que a função do metal depende criticamente do modo de estabilização, seja incorporado à rede, associado à estrutura ou presente como espécie extraestrutural, o que impõe desafios relevantes de caracterização e demanda a interpretação integrada de técnicas estruturais e espectroscópicas para o estabelecimento de relações consistentes entre estrutura e desempenho catalítico. Assim, os conceitos reunidos nesta

revisão fundamentam a estratégia central deste trabalho, que consiste em explorar de forma racional a interação entre complexos de Ni e suportes zeolíticos com arquitetura e composição controladas, buscando combinar acessibilidade e estabilidade do sistema heterogeneizado com o ajuste fino das propriedades do suporte que influenciam a atividade e a seletividade catalítica.

Capítulo 1

**Sistemas catalíticos contendo ligantes
N,N'-quelantes para oligomerização do etileno**

3. Capítulo 1. Sistemas catalíticos contendo ligantes N,N'-quelantes para oligomerização do etileno

Conforme estabelecido anteriormente neste texto, a busca por sistemas catalíticos de níquel mais eficientes e seletivos na oligomerização do etileno exige a modulação precisa do sítio ativo. Neste contexto, o ligante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) representa uma alternativa promissora e pouco explorada em comparação aos sistemas tradicionais como *bpy* e *phen*.

O presente capítulo descreve a estratégia experimental adotada para a síntese, caracterização e avaliação catalítica de três complexos de Ni(II) contendo os ligantes *dpa*, *bpy* e *phen*. Inicialmente, são apresentadas a síntese e caracterização estrutural dos complexos, com ênfase no modo de coordenação e nas propriedades eletrônicas associadas a cada ligante. Na sequência, são discutidas as condições reacionais investigadas, incluindo o efeito de diferentes cocatalisadores de alquilalumínio e a influência da razão Al/Ni, de modo a determinar a condição reacional ótima e identificar os parâmetros que influenciam na formação e a estabilidade das espécies ativas.

Por fim, este capítulo estabelece as bases para a comparação entre esses sistemas, buscando compreender como as características estruturais e eletrônicas dos ligantes N,N'-quelantes influenciam a atividade e a seletividade na oligomerização. Essa análise fornece bases sólidas para justificar a escolha do precursor catalítico a ser empregado nos estudos de heterogeneização desenvolvidos nos capítulos subsequentes.

3.1 Objetivos

3.1.1. Objetivo Geral

Investigar o desempenho catalítico de complexos de Ni(II) contendo o ligante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) na reação de oligomerização do etileno, comparando-o a sistemas baseados nos ligantes tradicionais 2,2'-bipiridina (*bpy*) e 1,10'-fenantrolina (*phen*), sob as mesmas condições reacionais, com o objetivo de avaliar sua eficiência catalítica e destacar seu potencial diferencial para heterogeneização.

3.1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os complexos de Ni(II) com os ligantes *dpa*, *bpy* e *phen*, a fim de elucidar suas estruturas e modo de coordenação;
- Avaliar o desempenho catalítico dos três sistemas na reação de oligomerização do etileno, investigando a influência do cocatalisador e da razão Al/Ni sobre a atividade catalítica;
- Analisar os resultados catalíticos dos precursores, correlacionando os resultados obtidos às propriedades estruturais (como rigidez conformacional) e eletrônicas (eletrofilicidade do metal na espécie ativa);
- Comparar o desempenho catalítico do sistema $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$, contextualizando-o frente aos sistemas clássicos (*bpy* e *phen*);

3.2 Metodologia Experimental

Todas as etapas descritas nesta seção foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio, utilizando a técnica de Schlenk. Os solventes empregados foram previamente secos e destilados.

Os complexos de níquel foram sintetizados a partir dos ligantes 2,2'-dipiridilamina (*dpa*), 2,2'-bipiridina (*bpy*) e 1,10'-fenantrolina (*phen*). Os ligantes *bpy* (CAS: 366-18-7) e *phen* (CAS: 66-71-7) foram adquiridos comercialmente pela empresa Sigma-Aldrich. O ligante *dpa* foi sintetizado e caracterizado conforme metodologia descrita a seguir.

3.2.1. Síntese do ligante 2,2'-dipiridilamina

O ligante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) foi sintetizado conforme procedimento previamente descrito na literatura^[166, 437], ilustrado na Figura 3.1. Em um frasco Schlenk selado sob atmosfera de argônio, a 2-aminopiridina (20 mmol) foi dissolvida em 50 mL de tetrahydrofurano (THF), seguido da adição de NaH (30 mmol). A mistura foi mantida sob agitação a 30 °C por 30 minutos. A seguir, a 2-bromopiridina (22 mmol) foi adicionada, elevando-se a temperatura a 70 °C. Após 18 horas, o meio reacional foi lavado com solução concentrada de NaCl e extraído com acetato de etila. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro e o solvente removido sob vácuo. O produto foi purificado por cromatografia em

coluna (7:3 hexano/acetato de etila), resultando em um sólido branco com rendimento de 55%.

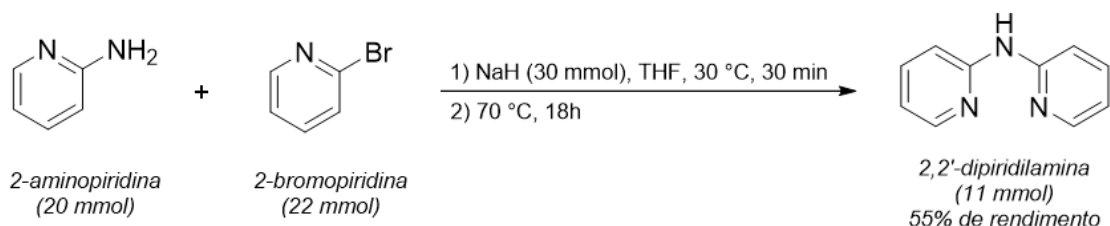


Figura 3.1. Procedimento de síntese do ligante 2,2'-dipiridilamina (dpa).

3.2.2. Síntese dos complexos $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$

Os complexos de níquel foram obtidos a partir do aduto $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Br}_2]$, previamente sintetizado^[33], utilizando uma razão estequiométrica de 1:1 entre ligante e fonte de níquel, conforme representado na Figura 3.2. As massas correspondentes do aduto foram pesadas em frascos Schlenk, aos quais foram

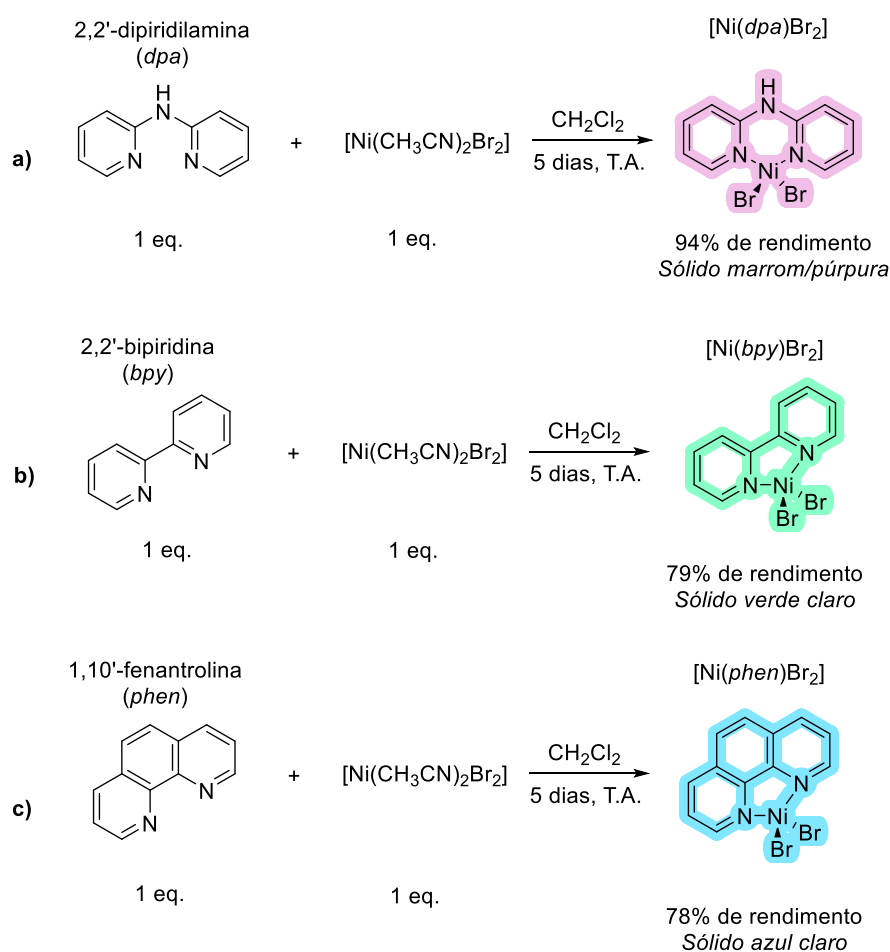


Figura 3.2. Síntese dos complexos $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$ (a), $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ (b) e $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$ (c).

adicionados 20 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). Em paralelo, os ligantes foram previamente solubilizados em 20 mL do mesmo solvente e, em seguida, transferidos às respectivas suspensões do precursor metálico sob agitação magnética. As misturas permaneceram sob agitação a aproximadamente 25 °C por 5 dias. Após filtração, o complexo $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$ foi obtido como um sólido marrom-púrpura, com rendimento de 94%. O complexo $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$, de coloração verde clara, apresentou rendimento de 79%, enquanto o $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$, de coloração azul clara, foi obtido com rendimento de 78%.

3.2.3. Testes catalíticos – reação de oligomerização do etileno

Os complexos de níquel sintetizados foram testados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do etileno. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator Parr de aço inoxidável (450 mL), equipado com agitação mecânica, controle de temperatura e alimentação contínua de eteno à pressão de reação.

Inicialmente, avaliou-se a influência do cocatalisador na ativação dos precursores catalíticos, e para isso foram testados o dicloreto de etilalumínio (EtAlCl_2 – EADC, Sigma-Aldrich, 0,1 mol/L em hexanos), o sesquicloreto de etilalumínio ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_2$ – EASC, Acros Organics, 0,4 mol/L em hexanos) e o cloreto de dietilalumínio (Et_2AlCl – DEAC, Sigma-Aldrich, 0,1 mol/L em hexanos), escolhidos por apresentarem diferentes graus de acidez de Lewis e capacidades alquilantes, o que pode influenciar tanto a eficiência de ativação do precursor metálico quanto a estabilidade da espécie catalítica formada. Para esse estudo comparativo, foi adotada uma razão molar Al/Ni intermediária igual a 100, com base em resultados previamente reportados pelo grupo para outros sistemas catalíticos.^[28] Após a identificação do cocatalisador mais eficiente foram investigadas diferentes razões Al/Ni (50, 100 e 200), com o objetivo de determinar a condição reacional ótima para estes precursores.

Em todas as reações foram empregados 20 μmol do precursor catalítico de níquel, 60 mL de tolueno como solvente, pressão de 15 bar de eteno, temperatura inicial de 10 °C, com banho de circulação de etanol na mesma temperatura, e tempo reacional de 30 minutos. Ao término da reação, a agitação e a alimentação de eteno foram interrompidas, e o reator foi resfriado com etanol

e nitrogênio líquido até aproximadamente -20 °C, visando garantir que todos os produtos permanecessem no estado líquido. A separação e quantificação dos produtos foram realizadas por cromatografia gasosa, utilizando isoctano como padrão interno.

3.2.4. Técnicas de Caracterização

A caracterização dos ligantes e complexos foi realizada empregando diferentes técnicas instrumentais. As análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e Carbono (RMN ^{13}C) do ligante sintetizado foram conduzidas em um espectrômetro Bruker Avance 400, utilizando DMSO- d_6 e CDCl_3 como solventes, respectivamente. A análise elementar de C, H e N do ligante e dos complexos foi realizada em um analisador PerkinElmer Series II 2400, considerando uma margem de erro da técnica de $\pm 0,4\%$.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para a caracterização dos ligantes e complexos no estado sólido. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo ALPHA, acoplado a um acessório de reflectância total atenuada (ATR), no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} . As estruturas dos complexos sintetizados também foram confirmadas por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por electrospray (*Electrospray Ionization High-Resolution Mass Spectrometry* – ESI-HRMS) em um sistema Nexera x2 (Shimadzu).

Os experimentos de XAS foram realizados na linha de luz XAFS^[438] do síncrotron Elettra (Trieste, Itália). O anel de armazenamento foi operado a 2,0 GeV em modo *top-up*, com corrente típica de 300 mA. Os dados foram coletados na borda K do Ni (8333 eV) em modo de transmissão, utilizando câmaras de ionização como detectores. O feixe branco foi monocromatizado empregando um monocromador de saída fixa equipado com um par de cristais de Si (111), com desintonização de 0,3 para rejeição da terceira harmônica. A calibração em energia foi realizada por meio da aquisição simultânea de um espectro de referência de uma lâmina metálica de Ni posicionada entre a segunda e a terceira câmara de ionização. Os espectros de XAS foram calibrados e analisados utilizando o programa Athena.^[439]

A análise estrutural por difração de raios X de monocristal foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Venture, equipado com detector Photon 100 e tubo cerâmico de raios X selado, utilizando radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å). Foram aplicadas combinações de varreduras em ϕ e ω para a obtenção de um conjunto de dados único. As estruturas cristalinas foram resolvidas por métodos diretos no programa SHELXS^[440] e refinadas no SHELXL^[441]. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos foram aplicados a todos os átomos, seguidos de refinamento por mínimos quadrados em matriz completa com base em F^2 . Hidrogênios ligados a átomos de nitrogênio e aqueles pertencentes a moléculas de água coordenadas foram localizados a partir de mapas de transformada de Fourier e refinados com parâmetros isotrópicos de deslocamento, enquanto os demais hidrogênios foram tratados como átomos móveis (*riding atoms*) em posições ideais e refinados isotropicamente. Os dados cristalográficos foram depositados no *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) sob o número de publicação suplementar CCDC 2451842, estando disponíveis gratuitamente por meio do serviço *Access Structures* do CCDC.

Os produtos das reações de oligomerização foram caracterizados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com detector de ionização de chama (FID) e coluna Petrocol DH (polimetilsilicone) de 100,0 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5 μ m de espessura de filme, utilizando N₂ como gás de arraste. As condições operacionais empregadas foram: temperatura do injetor de 250 °C, temperatura do detector de 250 °C e temperatura inicial da coluna de 36 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C/min até 105 °C (mantida por 60 minutos), seguida de novo aquecimento à mesma taxa até 250 °C. Isooctano foi utilizado como padrão interno para a quantificação dos produtos, permitindo calcular a quantidade relativa de cada olefina na mistura reacional e, a partir desses valores, determinar a atividade catalítica, a seletividade global e a seletividade individual de cada olefina em suas respectivas frações.

3.3 Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste estudo, abrangendo a caracterização do ligante, a

síntese e a caracterização dos complexos metálicos de níquel, bem como a avaliação de seu desempenho catalítico na reação de oligomerização do etileno, estabelecendo correlações relevantes para a compreensão do comportamento observado nos sistemas estudados.

3.3.1. Caracterização do ligante 2,2'-dipridilamina

O ligante sintetizado foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , sendo os deslocamentos químicos obtidos comparados com os dados previamente reportados na literatura.^[437] Adicionalmente, foi realizada análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C, H, N), cujos resultados experimentais foram confrontados com os valores teóricos calculados. Os dados obtidos confirmam a obtenção da estrutura desejada. Os espectros de RMN e os valores de C, H e N, teóricos e experimentais, encontram-se apresentados nas Figuras A1.1 e A1.2, respectivamente, no Anexo.

3.3.2. Caracterização dos complexos $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$

A caracterização dos complexos de níquel foi realizada predominantemente no estado sólido, em razão da sua baixa solubilidade em solventes anidros ou não coordenantes, além de serem altamente higroscópicos. Além disso, por apresentarem geometria tetraédrica e caráter paramagnético, a aplicação de técnicas como a ressonância magnética nuclear (RMN) foi dificultada, constituindo um fator limitante adicional para a elucidação estrutural desses compostos.

Os complexos foram inicialmente caracterizados por análise elementar de C, H e N, e os valores experimentais foram comparados aos valores teóricos, conforme apresentado na Tabela 3.1. Para os compostos $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$, os resultados indicam a presença de uma molécula de diclorometano (CH_2Cl_2) por unidade de complexo, possivelmente retida durante a cristalização. Essa proporção se manteve mesmo após sucessivas tentativas de secagem dos materiais.

Na sequência, os complexos de níquel sintetizados foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros obtidos foram

comparados aos dos ligantes livres correspondentes para identificar as alterações vibracionais características da coordenação destes ao centro metálico. A Figura 3.3 apresenta os espectros, enquanto a Tabela 3.2 detalha as atribuições das principais bandas e seus respectivos deslocamentos ($\Delta\nu$).

Tabela 3.1. Valores teóricos e experimentais obtidos através da análise elementar de C, H e N.

Amostra		Valores	Valores	Estrutura
		Teóricos (%)	Experimentais (%)	
[Ni(<i>dpa</i>)Br ₂]	C	30,8	29,5	
	H	2,3	2,3	
	N	10,8	10,2	
[Ni(<i>bpy</i>)Br ₂]·CH ₂ Cl ₂	C	28,7	29,8	
	H	2,2	2,4	
	N	6,1	7,0	
[Ni(<i>phen</i>)Br ₂]·CH ₂ Cl ₂	C	32,3	31,7	
	H	2,1	2,3	
	N	5,8	6,2	

A principal evidência da coordenação em todos os três complexos é o deslocamento das bandas de estiramento dos anéis de piridina ($\nu_{C=C}$ e $\nu_{C=N}$) para números de onda mais altos. Este fenômeno, conhecido como *blue shift*, ocorre porque a doação do par de elétrons do nitrogênio piridínico para o íon Ni(II) diminui a densidade eletrônica no anel. Como resultado, as ligações C=C e C=N são fortalecidas, exigindo maior energia para vibrar. Esse comportamento confirma a formação da ligação entre o níquel e os nitrogênios piridínicos dos ligantes, validando a obtenção dos complexos desejados.^[49, 232]

Os espectros do ligante *dpa* e do seu respectivo complexo [Ni(*dpa*)Br₂] exibem bandas características de aminas secundárias, referentes ao estiramento $\nu_{(N-H)}$ em torno de 3372 cm⁻¹ e a deformação angular $\delta_{(N-H)}$ do grupo N-H em aproximadamente 1500 cm⁻¹. A permanência dessas bandas no

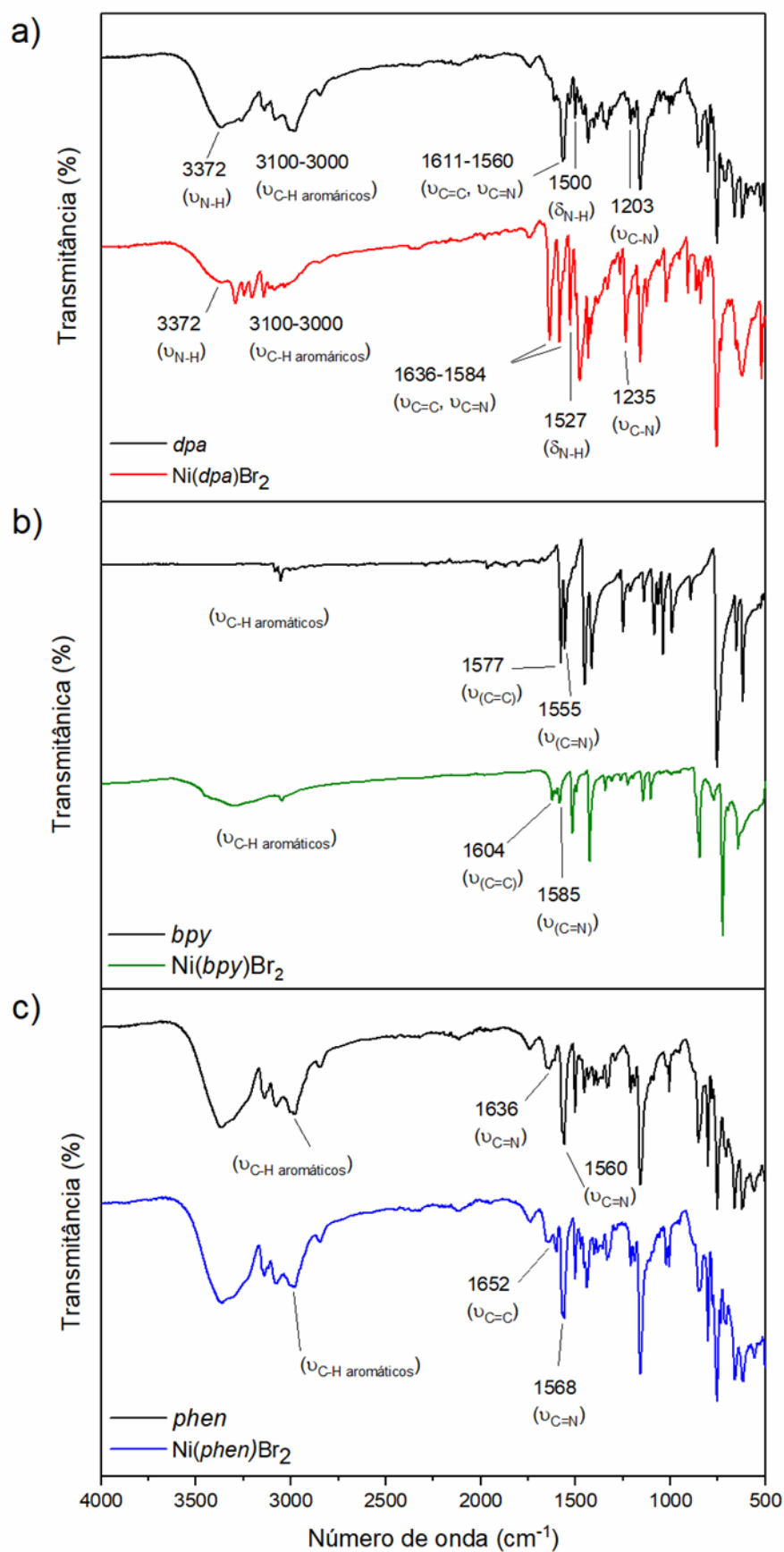


Figura 3.3. Espectros de infravermelho dos ligantes livres e seus respectivos complexos *dpa* e $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$ (a), *bpy* e $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ (b) e *phen* e $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$ (c).

espectro do complexo indica que o átomo de nitrogênio da amina não participa da coordenação com o metal. Este método de análise, onde a ausência de deslocamento da banda $\nu_{(N-H)}$ é usada como evidência de não-coordenação, é uma ferramenta de caracterização bem estabelecida para complexos metálicos com ligantes análogos. A coordenação ocorre, portanto, exclusivamente através dos nitrogênios piridínicos, como esperado para este tipo de sistema.^[232, 442-443]

Por fim, as bandas correspondentes aos estiramentos das novas ligações formadas, ν_{Ni-N} (esperada entre $\sim 400-250\text{ cm}^{-1}$) e ν_{Ni-Br} (esperada entre $\sim 300-200\text{ cm}^{-1}$), não puderam ser observadas, uma vez que o intervalo espectral analisado foi de $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$. A detecção dessas bandas requer análise em infravermelho distante (*far-IR*), que não foi realizada neste estudo.^[444]

Tabela 3.2. Atribuição de bandas de infravermelho dos complexos $[Ni(dpa)Br_2]$, $[Ni(bpy)Br_2]$ e $[Ni(phen)Br_2]$, com respectivos deslocamentos ($\Delta\nu$ ou $\Delta\delta$) em relação aos ligantes livres.

Composto	Atribuições (cm^{-1})				
	ν_{N-H}^a (amina)	$\nu_{C=C}^a$	$\nu_{C=N}^a$	δ_{N-H}^b (amina)	ν_{C-N}^a (amina)
<i>dpa</i>	3372	1611	1560	1500	1203
$[Ni(dpa)Br_2]$	3372	1636	1584	1527	1235
$\Delta\nu$ ou $\Delta\delta$	-	25	24	27	32
<i>bpy</i>		1577	1555		
$[Ni(bpy)Br_2]$		1604	1585		
$\Delta\nu$		27	25		
<i>phen</i>		1636	1560		
$[Ni(phen)Br_2]$		1652	1568		
$\Delta\nu$		16	8		

^a Estiramentos ν : modos vibracionais envolvendo o alongamento e contração periódicos das ligações;

^b Deformações δ : modos vibracionais envolvendo variações periódicas nos ângulos das ligações.

Os complexos também foram caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por electrospray (ESI-HRMS), visando à identificação dos íons moleculares correspondentes às espécies propostas e à confirmação das fórmulas moleculares. O metanol (MeOH) foi empregado como solvente nas análises, devido à sua natureza coordenante que favorece a solubilização dessas espécies. Nos espectros de massas obtidos foram identificados os picos correspondentes aos íons moleculares: $m/z = 309,9293$ para $[Ni(dpa)Br]^+$, $m/z = 294,9193$ para $[Ni(bpy)Br]^+$ e $m/z = 498,9881$ para

$[\text{Ni}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$. Para este último complexo, a massa observada corresponde a um átomo de níquel coordenado a duas moléculas do ligante *phen* e um íon brometo. Esta observação pode ser explicada levando em consideração o fato de que, em altas concentrações da amostra, pode ocorrer a coordenação de dois ligantes ao átomo de níquel, principalmente devido à perda de um íon brometo durante o processo de ionização.^[445] A comparação dos padrões isotópicos teóricos com os experimentais para cada íon molecular corroborou com a obtenção das espécies desejadas. Os espectros de massas e as respectivas comparações dos padrões isotópicos estão detalhados nas Figuras 3.4-3.6.

O complexo $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$ também foi caracterizado por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), visto que esta técnica baseada em luz síncrotron permite a elucidação desta estrutura no estado sólido, fornecendo informações cruciais, como estado de oxidação, número de coordenação e distância de ligação. Os demais complexos não foram submetidos a esta análise por já terem sua estrutura, ou similar, elucidada e reportada na literatura.^[45, 446]

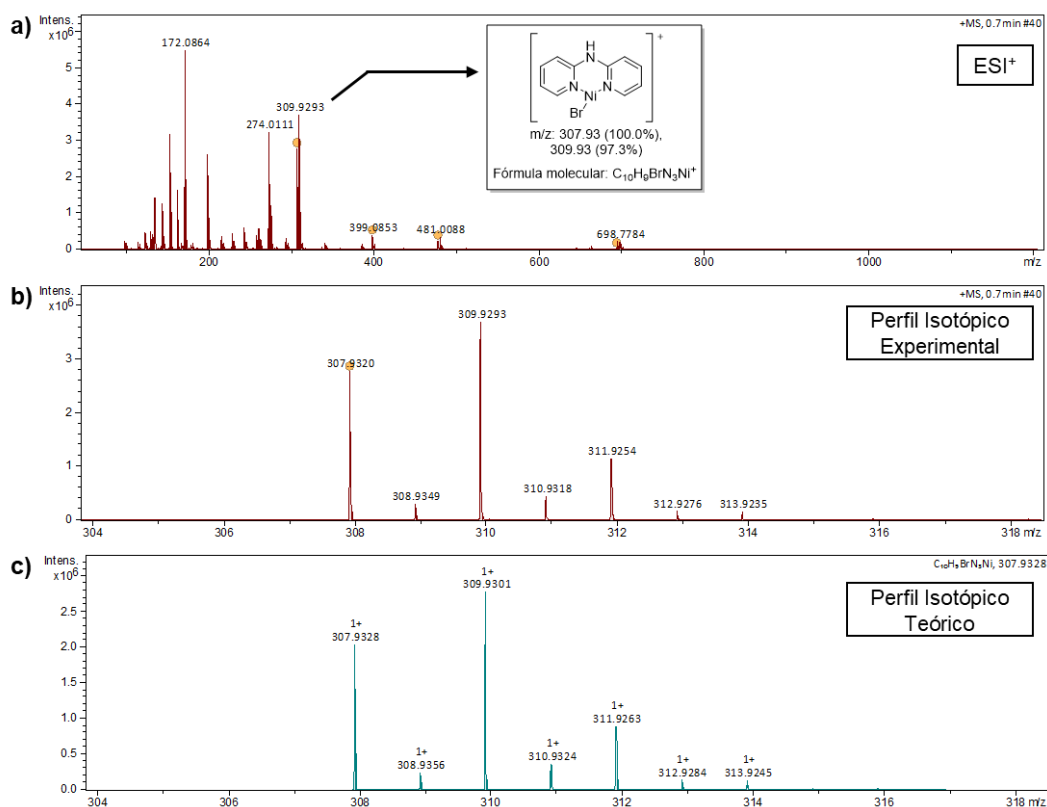


Figura 3.4. Espectro ESI⁺ (a), perfil isotópico experimental (b) e perfil isotópico teórico (c) do complexo $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}]^+$.

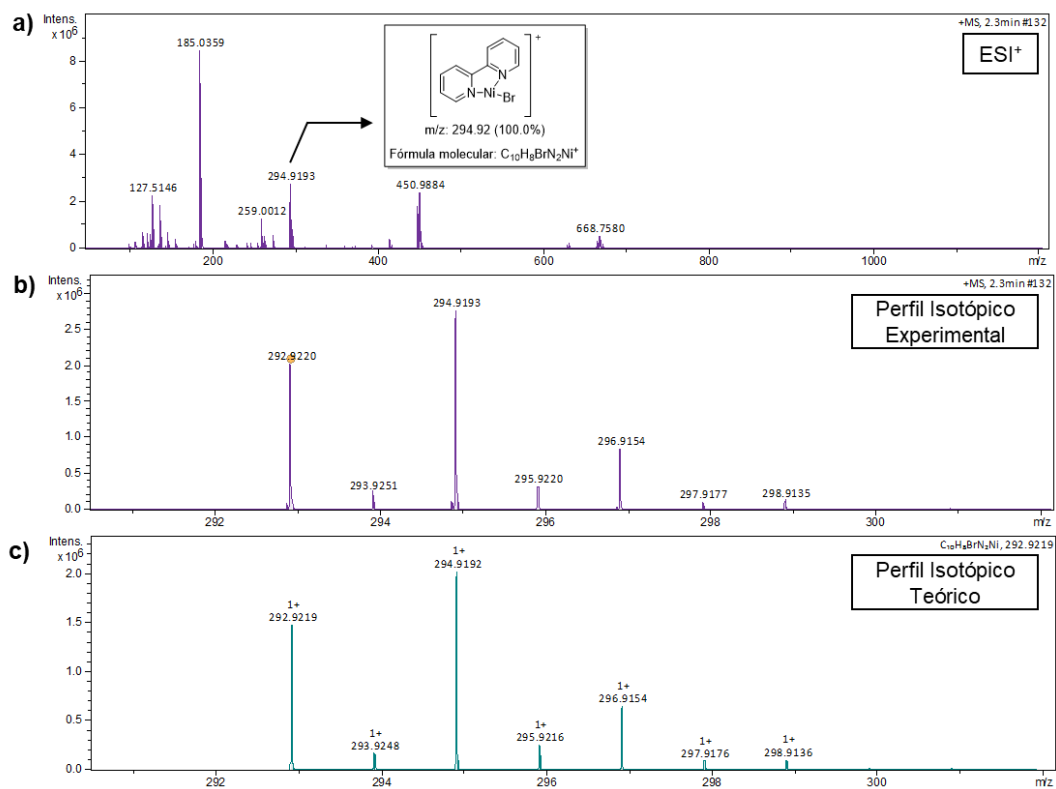


Figura 3.6. Espectro ESI⁺ (a), perfil isotópico experimental (b) e perfil isotópico teórico (c) do complexo [Ni(*bpy*)Br]⁺.

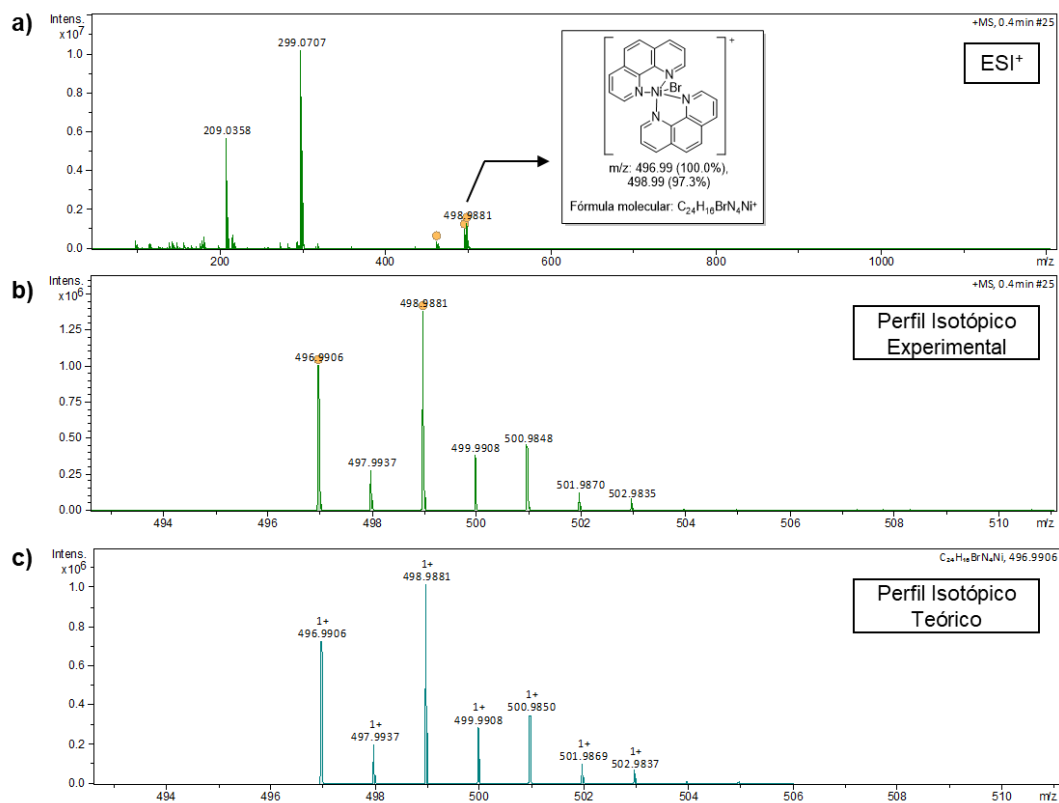


Figura 3.6. Espectro ESI⁺ (a), perfil isotópico experimental (b) e perfil isotópico teórico (c) do complexo [Ni(*phen*)₂Br]⁺.

O espectro XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), apresentado na Figura 3.7a, foi comparado a padrões de referência com número de oxidação conhecidos (NiO e Ni⁰). De acordo com os resultados, é possível afirmar que o estado de oxidação do Ni corresponde à +2, visto que a posição da borda de absorção observada no espectro possui energia semelhante à do padrão de NiO. Além disso, a presença de um pré-pico intenso que antecede a borda de absorção é característica de compostos tetraédricos e confirma a geometria do complexo.^[447] O espectro EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), apresentado na Figura 3.7b, permite identificar os átomos vizinhos ao centro metálico, bem como o número de coordenação do níquel com estes átomos e a distância dessas ligações com o metal analisado. O número de coordenação NC_{Ni-N} obtido foi de $3,0 \pm 0,8$ com distância de ligação R_{Ni-N} de 1,992 Å, enquanto o NC_{Ni-Br} adquirido foi de $2,5 \pm 1,0$ com distância de ligação R_{Ni-Br} igual a 2,366 Å. Os valores foram comparados com estruturas semelhantes reportadas na literatura e estão de acordo com o arranjo molecular esperado.^[49]

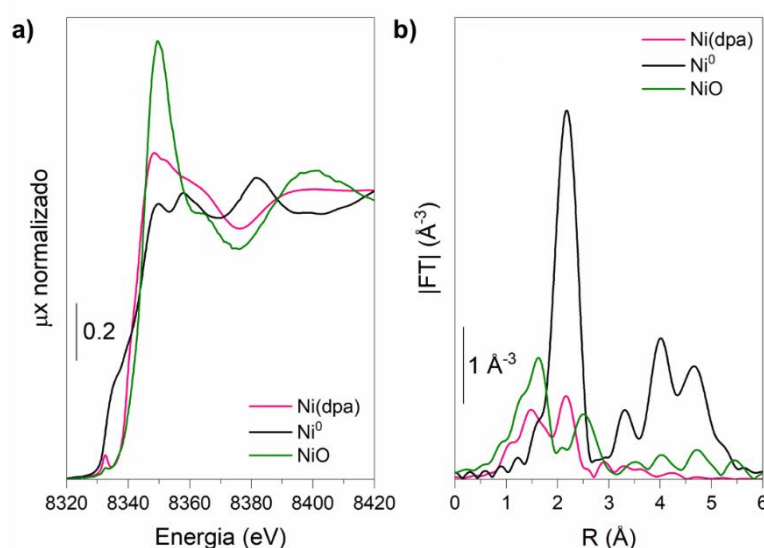


Figura 3.7. Espectros XANES normalizados na borda K do Ni (a) e Magnitude da Transformada de Fourier dos sinais EXAFS (b) do complexo [Ni(*dpa*)Br₂].

Uma tentativa de cristalização do complexo [Ni(*dpa*)Br₂] foi realizada através da difusão lenta de éter etílico em uma solução concentrada do complexo em metanol, em um tubo de Schlenk, sob atmosfera de argônio. Essa tentativa teve como objetivo a obtenção de dados estruturais por difração de raios X em monocristal, uma vez que não há, até o momento, estruturas cristalográficas reportadas na literatura para complexos de níquel contendo simultaneamente o

ligante 2,2'-dipiridilamina e ligantes brometo. Foram obtidos cristais de coloração azul, e o mais adequado foi escolhido para ser analisado por difração de raios X em monocristal. Essa tentativa de cristalização foi realizada apenas para o complexo contendo o ligante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*), uma vez que os complexos $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$ já tiveram suas estruturas cristalinas (ou similares) resolvidas anteriormente.^[45, 446]

A estrutura obtida através da análise de difração de raios X em monocristal está apresentada na Figura 3.8, enquanto os dados de difração e do refinamento da estrutura cristalina são apresentados na Tabela A1.1, no Anexo. Através da análise, podemos observar que a tentativa de cristalização do complexo levou à formação de um novo composto de coordenação $[\text{Ni}(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}]\text{Br}$. Este composto foi obtido através da coordenação de 3 moléculas de água ao centro metálico, concomitante ao deslocamento de um ligante brometo. O composto cristalizou no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P 2_1/n$.

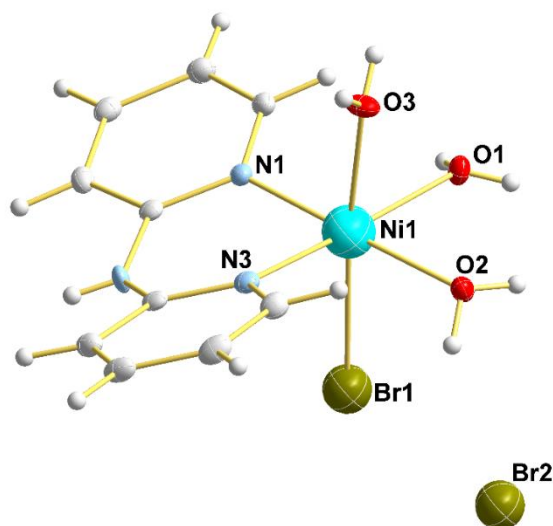


Figura 3.8. Estrutura molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}]\text{Br}$ obtida por difração de raios X de monocristal.

Observa-se que no complexo $[\text{Ni}(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}]\text{Br}$ o átomo de níquel central está coordenado por dois átomos de nitrogênio do ligante bidentado *dpa*, um ligante brometo e três moléculas de água, resultando em um arranjo de geometria octaédrica distorcida e uma estrutura monocatiônica. As posições axiais são ocupadas pelo ligante brometo e uma molécula de água, enquanto as posições equatoriais são preenchidas pelas outras duas moléculas de água e pelos átomos de nitrogênio do ligante bidentado. A estrutura também apresenta

um ânion brometo não coordenado, que promove a neutralidade de carga no composto. A substituição de um ligante brometo e a coordenação de moléculas de água é coerente com a presença de traços de água no metanol, solvente utilizado na cristalização, cuja remoção completa da água se demonstra difícil.

Os dados estruturais obtidos por difração de raios X estão resumidos na Tabela A1.2, no Anexo. Os comprimentos das ligações Ni–N foram de 2,049(2) Å e 2,050(2) Å para os átomos N(1) e N(3), respectivamente, confirmando a coordenação por meio dos átomos de nitrogênio das piridinas do ligante *dpa*, e não pelo nitrogênio central da amina. As ligações Ni–O com as moléculas de água apresentaram comprimentos de 2,113(2) Å (Ni–O1), 2,099(2) Å (Ni–O2) e 2,102(2) Å (Ni–O3). A ligação Ni–Br apresentou comprimento de 2,5728(5) Å. A análise dos ângulos de ligação mostra um valor de 89,92(9)° para o ângulo N(1)–Ni(1)–N(3), típico de ligantes bidentados quelantes, indicando a distorção esperada para esse tipo de sistema.^[49] Os comprimentos das ligações Ni–N e Ni–Br obtidos pelo refinamento cristalográfico são bastante próximos aqueles determinados por EXAFS, sendo as pequenas variações observadas atribuídas à diferença na geometria de coordenação do níquel, que passa de tetraédrica para octaédrica em função da coordenação das moléculas de água, já discutida anteriormente.

Até o momento, não foram encontrados registros no CCDC de complexos de níquel contendo simultaneamente o ligante 2,2'-dipiridilamina e brometo. A resolução desta estrutura, portanto, representa um registro inédito, confirmando o modo de coordenação do ligante *dpa* via dois átomos de nitrogênio piridínicos, e reforçando a composição e estrutura previamente propostas com base nas demais técnicas de caracterização discutidas.

3.3.3. Testes Catalíticos

Os três complexos de níquel, cuja caracterização foi discutida na seção anterior, foram avaliados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do etileno. Inicialmente, foi investigada a influência do cocatalisador, responsável pela formação da espécie ativa, no desempenho catalítico dos sistemas. Na sequência, com o cocatalisador previamente

selecionado, e com o objetivo de determinar a condição ótima de reação, foi investigado o efeito da razão molar Al/Ni na atividade catalítica. As discussões correspondentes são apresentadas nas seções a seguir.

3.3.3.1. Ativação dos precursores catalíticos: influência do cocatalisador

O cocatalisador exerce um papel fundamental na ativação do precursor de níquel, promovendo a formação da espécie ativa $[\text{Ni-H}]^+$ por meio da abstração dos ligantes haleto e da transferência de um grupo alquila ao centro metálico.^[4] Uma vez formada, essa espécie participa do ciclo catalítico de oligomerização por meio do mecanismo proposto por Cossee-Arlman, no qual uma molécula de etileno se coordena ao metal e se insere na ligação Ni-C, dando início ao crescimento da cadeia.^[448-449] Esse processo segue por uma sequência de etapas elementares bem estabelecidas na catálise homogênea, que se repetem continuamente enquanto o sistema se mantiver ativo. No entanto, a mesma espécie $[\text{Ni-H}]^+$ que se regenera ao final de cada ciclo também é ativa em uma reação paralela de isomerização, que promove a migração da insaturação ao longo da cadeia dos produtos formados. Essa rota indesejada representa um dos principais desafios na obtenção seletiva de α -olefinas. As principais etapas elementares envolvidas nos mecanismos de ativação, oligomerização e isomerização de produtos estão ilustradas na Figura 3.9.

Com base nesse entendimento, na etapa inicial deste trabalho foram avaliadas três espécies de alquilalumínio como cocatalisadores: cloreto de dietilalumínio (Et_2AlCl , DEAC), sesquicloreto de etilalumínio ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, EASC) e dicloreto de etilalumínio (EtAlCl_2 , EADC), mantendo-se fixa a razão molar Al/Ni igual a 100. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.3.

Os resultados obtidos revelam que os complexos de níquel estudados, quando ativados por diferentes cocatalisadores, apresentam tendências distintas em termos de atividade catalítica. Analisando o gráfico da Figura 3.10, observa-se que os precursores $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ exibiram comportamento semelhante: os maiores valores de frequência de rotação foram obtidos com o $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (EASC), seguidos por Et_2AlCl (DEAC), com uma redução acentuada quando o EtAlCl_2 (EADC) foi utilizado. Por outro lado, o complexo $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$ apresentou um comportamento distinto: embora tenha mantido a maior atividade

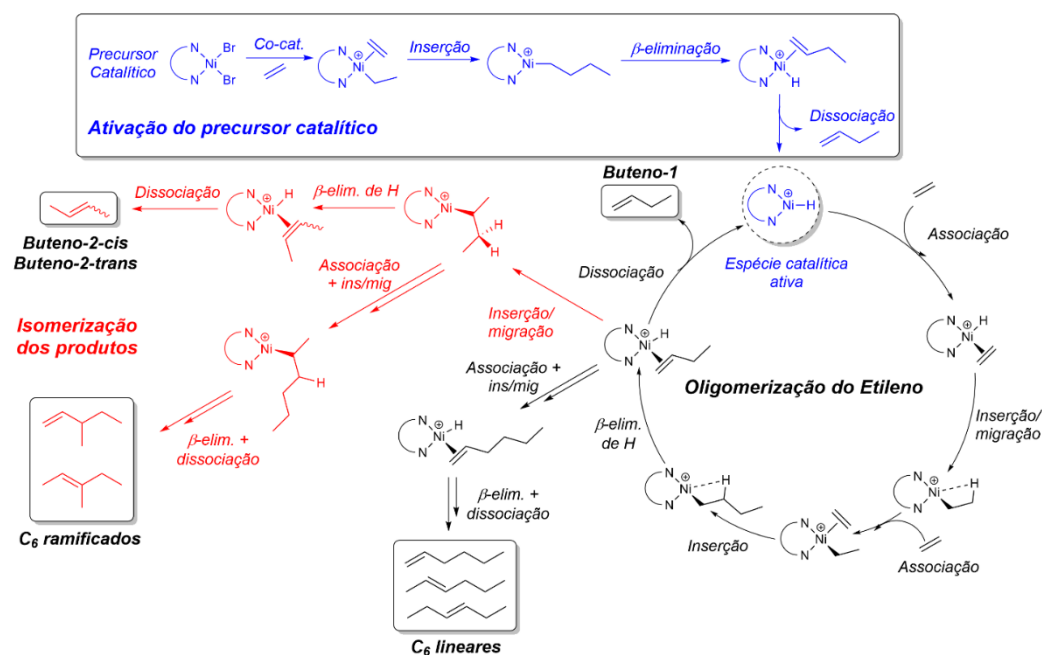


Figura 3.9. Mecanismo de ativação dos precursores catalíticos (azul), oligomerização do etileno (preto) e isomerização de produtos (vermelho).

com o EASC, apresentou melhor desempenho com o EADC em comparação ao DEAC. Essa diferença de comportamento do complexo contendo o ligante *phen* pode ser analisada sob dois aspectos: o poder ácido/alquilante dos cocatalisadores e a estrutura dos ligantes.

Tabela 3.3. Resultados dos testes catalíticos para o estudo dos diferentes cocatalisadores.

Precursor Catalítico	Cocat.	F.R. (10 ³) h ⁻¹	S _{C4} (%)	S _{α-C4} (%)	S _{B2-t} (%)	S _{B2-c} (%)	S _{C6} (%)
[Ni(<i>dpa</i>)Br ₂]	EtAlCl ₂	7	96	94	4	2	4
	Et ₃ Al ₂ Cl ₃	317	79	20	52	28	21
	Et ₂ AlCl	191	87	40	36	24	13
[Ni(<i>bpy</i>)Br ₂]	EtAlCl ₂	7	96	92	6	2	4
	Et ₃ Al ₂ Cl ₃	346	73	25	48	27	27
	Et ₂ AlCl	184	81	27	46	27	19
[Ni(<i>phen</i>)Br ₂]	EtAlCl ₂	57	92	72	19	9	8
	Et ₃ Al ₂ Cl ₃	270	83	34	41	25	17
	Et ₂ AlCl	42	97	84	9	7	3

Razão molar Al/Ni=100, onde Al é referente a quantidade de cocatalisador, 20 μmol de Ni, Peteno: 15 bar, T_{inicial}: 10 °C, t_{reacional}: 0,5 h, solvente: tolueno (60 mL). Atividade catalítica: F.R. (frequência de rotação): n de mol de eteno convertido/n de mol de Ni-tempo(h); S: seletividade de produtos; C₄: butenos; α-C₄: buteno-1; B2-*t*: buteno-2-*trans*; B2-*c*: buteno-2-*cis*; C₆: hexenos. As reações foram realizadas ao menos em duplicata ou triplicata, e a variação observada entre experimentos independentes foi de aproximadamente 10- 20%, dependendo do sistema avaliado.

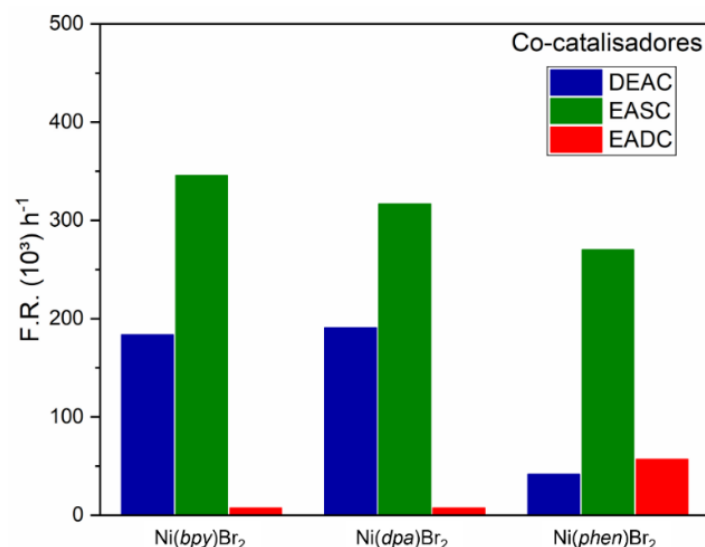


Figura 3.10. Resultados de atividade catalítica em função do precursor catalítico e co-catalisador utilizado.

O poder ácido está diretamente relacionado à sua capacidade de abstração de ligantes haleto para a formação da espécie ativa.^[4] O EADC (EtAlCl₂) é o que apresenta maior acidez de Lewis (Figura 3.11). Para os complexos com ligantes *dpa* e *bpy*, a baixa atividade observada na presença de EADC sugere que sua elevada acidez de Lewis proporciona um ambiente favorável para uma rápida desativação da espécie ativa, seja pela dissociação de ligantes ou pela formação de espécies inativas de níquel(0). Em contraste, o ligante *phen* parece ser mais resistente a esse tipo de desativação. Apesar da sua semelhança estrutural com o ligante *bpy*, a presença de três anéis aromáticos conjugados promove maior deslocalização eletrônica, o que pode favorecer a estabilização de espécies catiônicas de níquel. Além disso, sua maior rigidez contribui para a manutenção de um ambiente de coordenação mais estável e menos suscetível a rearranjos, o que pode evitar a desativação do sítio ativo mesmo em condições de acidez elevada. Esse conjunto de características torna o complexo [Ni(*phen*)Br₂] mais resistente frente ao EADC do que os complexos contendo ligantes *dpa* e *bpy*, cujos ligantes, por serem estruturalmente menos rígidos, podem favorecer caminhos de desativação sob as mesmas condições.

Por outro lado, o processo de ativação catalítica não é determinado apenas pela acidez do cocatalisador para a remoção de ligantes haleto. A formação da espécie ativa [Ni–H]⁺ também requer a transferência de um grupo alquila ao

centro metálico, etapa diretamente associada ao poder alquilante do cocatalisador.^[4] Nesse sentido, o DEAC (Et_2AlCl), embora menos ácido, apresenta maior capacidade de alquilação que o EADC (Figura 3.11), o que favoreceu uma formação mais eficiente de espécies ativas nos sistemas com *dpa* e *bpy*. Sua acidez moderada parece ser suficiente para a abstração dos ligantes haleto destes complexos, e seu poder alquilante se demonstra eficiente para transferência de grupos alquila e a subsequente formação da espécie ativa. Já para o complexo com *phen*, que possui um sistema de anéis conjugados de alta rigidez, a combinação entre a menor acidez do DEAC e a elevada estabilidade estrutural do precursor mostra-se particularmente desfavorável à etapa de ativação, exigindo um cocatalisador mais ácido para promover eficientemente a abstração dos ligantes haleto.

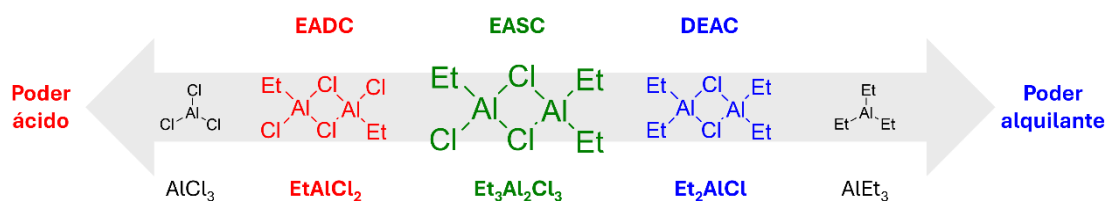


Figura 3.11. Escala de poder ácido e poder alquilante dos co-catalisadores frequentemente estudados, e suas respectivas estruturas.

Nesse contexto, o EASC se destaca como o cocatalisador mais eficiente entre os três avaliados. Conforme ilustrado na Figura 3.11, sua estrutura oferece um equilíbrio particularmente favorável entre acidez de Lewis e capacidade de alquilação, permitindo tanto a remoção eficaz dos ligantes, inclusive nos casos de maior rigidez como observado com o ligante *phen*, quanto a transferência eficiente de grupo alquila para o centro metálico. Esse balanço explica o desempenho superior observado com EASC nos três sistemas catalíticos avaliados.

Com relação à seletividade observada para os diferentes cocatalisadores, observa-se que os valores para C_4 e $\alpha\text{-}C_4$ estão fortemente relacionados à atividade do sistema. As espécies que promoveram menor atividade, EADC e DEAC, apresentaram as maiores seletividades tanto para a faixa dos butenos quanto para o buteno-1. Esse comportamento sugere que a menor seletividade pode estar associada ao aumento da probabilidade de isomerização dos produtos quando a atividade catalítica é mais elevada.

Com base nesses resultados, o EASC foi selecionado para os estudos posteriores de otimização da razão Al/Ni, discutidos na próxima subseção.

3.3.3.2. *Influência da razão Al/Ni*

Com base nos resultados anteriores, o EASC foi selecionado como cocatalisador para a etapa de otimização da razão molar Al/Ni. Para isso, foram avaliadas as razões 50, 100 e 200, mantendo todas as demais condições reacionais constantes. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 3.4.

Observou-se que os três precursores catalíticos apresentaram tendências de atividade muito semelhantes em função da razão Al/Ni, como mostra o gráfico da Figura 3.12a. Para todos eles, a menor frequência de rotação foi obtida com razão igual a 50, sugerindo que essa condição não fornece quantidade suficiente de cocatalisador para ativar todas as espécies de níquel presentes no meio reacional. A condição reacional ótima foi alcançada com razão Al/Ni igual a 100, que apresentou maior atividade catalítica para os três precursores. Esse desempenho indica que, nessa proporção, há um equilíbrio adequado entre a quantidade de cocatalisador necessária para ativar eficientemente as espécies catalíticas e a manutenção de um meio reacional que favoreça sua preservação e eficiência. Quando a razão Al/Ni foi aumentada para 200, observou-se um declínio na atividade catalítica para todos os sistemas, indicando que o excesso de cocatalisador passa a exercer um efeito prejudicial, possivelmente associado ao aumento da acidez do meio e à formação de espécies catalíticas inativas. Esse efeito foi particularmente pronunciado para o complexo $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$, que apresentou a maior redução de atividade. Esse comportamento indica uma maior sensibilidade desse sistema ao excesso de cocatalisador, em contraste com os complexos contendo *bpy* e *phen*, cujas variações de atividade foram menos acentuadas nessa condição. Esses resultados reforçam que a resposta ao aumento da acidez do sistema depende fortemente da natureza do ligante coordenado ao níquel, evidenciando a importância do balanço entre suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Tabela 3.4. Resultados dos testes catalíticos para diferentes razões Al/Ni.

Precursor Catalítico	Razão Al/Ni	F.R. (10 ³) h ⁻¹	S _{C4} (%)	S _{α-C4} (%)	S _{B2-<i>t</i>} (%)	S _{B2-<i>c</i>} (%)	S _{C6} (%)
[Ni(<i>dpa</i>)Br ₂]	50	191	80	28	46	26	20
	100	317	79	20	52	28	21
	200	205	86	20	52	28	14
[Ni(<i>bpy</i>)Br ₂]	50	284	77	29	45	26	23
	100	346	73	25	48	27	27
	200	317	78	21	51	28	22
[Ni(<i>phen</i>)Br ₂]	50	115	91	52	29	19	9
	100	270	83	34	41	25	17
	200	248	80	30	43	27	20

Cocatalisador: EASC (0,4 mol.L⁻¹ em hexano), 20 μmol de Ni, P_{eteno}: 15 bar, T_{inicial}: 10 °C, t_{reacional}: 0,5 h, solvente: tolueno (60 mL). Atividade catalítica = F.R. (frequência de rotação): n de mol de eteno convertido/n de mol de Ni-tempo(h); S: seletividade de produtos; C₄: butenos; α-C₄: buteno-1; B2-*t*: buteno-2-*trans*; B2-*c*: buteno-2-*cis*; C₆: hexenos. As reações foram realizadas ao menos em duplicata ou triplicata, e a variação observada entre experimentos independentes foi de aproximadamente 10- 20%, dependendo do sistema avaliado.

A ordem de atividade catalítica observada na condição reacional ótima (Al/Ni=100) foi: [Ni(*bpy*)Br₂] > [Ni(*dpa*)Br₂] > [Ni(*phen*)Br₂]. Essa tendência novamente pode ser atribuída a um balanço de propriedades estruturais e eletrônicas entre os complexos formados pelos diferentes ligantes. Do ponto de vista estrutural, a menor atividade do complexo com ligante *phen* pode estar associada à sua elevada rigidez, que, embora seja benéfica para resistir à desativação em meios muito ácidos, pode dificultar as mudanças conformacionais necessárias para a formação dos estados de transição ao longo das etapas do ciclo catalítico, tornando a reação mais lenta. Por outro lado, embora os ligantes *bpy* e *dpa* apresentem maior flexibilidade estrutural em relação ao *phen*, essa característica, isoladamente, não é suficiente para explicar a ordem de atividade catalítica observada.

Da perspectiva das propriedades eletrônicas, no complexo [Ni(*dpa*)Br₂], a presença de um átomo de nitrogênio doador de elétrons da amina aumenta a densidade eletrônica no centro metálico, reduzindo sua eletrofilicidade e, conseqüentemente, podendo desfavorecer a coordenação do etileno quando comparado ao complexo com *bpy*. A influência da eletrofilicidade do centro metálico na atividade catalítica também foi relatada por Brookhart *et al.*,^[105] em estudos com complexos de Ni(II) contendo ligantes α-diimina aplicados à

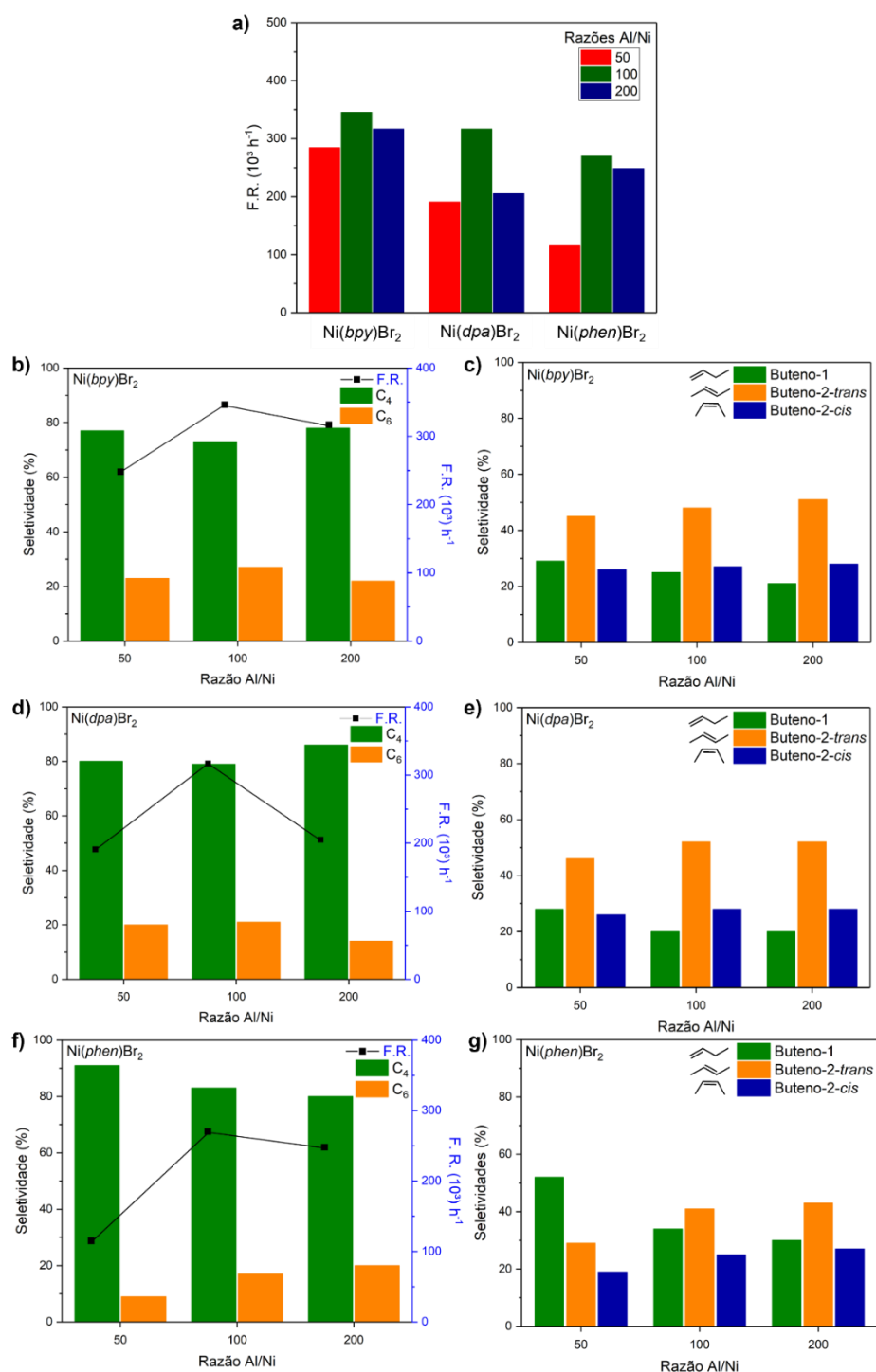


Figura 3.12. Atividade catalítica em função da razão Al/Ni (a); F.R. e seletividade de produtos em função da razão Al/Ni (b, d, f); e seletividade dentro da fração C_4 (c, e, g) para os precursores catalíticos $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$, respectivamente.

oligomerização de eteno e à dimerização de propeno, e por Nyamato *et al.*,^[450] em sistemas baseados em ligantes pirazolilpiridinas empregados na mesma reação. Além disso, o caráter mais básico do ligante *dpa*, associado à maior

doação eletrônica ao níquel, pode tornar a espécie catalítica ativa mais suscetível à desativação em meios de maior acidez, como observado em condições de excesso de cocatalisador, favorecendo processos de decomposição ou formação de espécies inativas. Essa combinação de fatores pode, portanto, justificar o desempenho intermediário observado para $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$. Desta forma, o complexo $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ parece atingir um ponto de equilíbrio ideal entre rigidez moderada e eletrofilicidade do metal, resultando no melhor desempenho catalítico entre os três precursores avaliados.

No que diz respeito à seletividade dos produtos, em todas as condições avaliadas a distribuição de produtos permaneceu restrita às frações C_4 e C_6 , não sendo detectada a formação de oligômeros de cadeia mais longa, como C_8 ou superiores, o que evidencia a forte tendência desses sistemas à formação seletiva de olefinas leves. Cabe ainda destacar que, mesmo com o aumento pronunciado dos valores de atividade catalítica alcançados na condição ótima ($\text{Al/Ni}=100$), os valores de seletividade para butenos (S_{C_4}) permaneceram elevados para todos os precursores, situando-se entre aproximadamente 70 e 85% (Figura 3.12b, d e f). Essa predominância de produtos C_4 , com baixas proporções de C_6 , também está alinhada com a distribuição prevista pelo modelo de Schulz-Flory que descreve a tendência de sistemas catalíticos em direcionar a reação para a formação de oligômeros de menor massa molar. Tal comportamento resulta da maior propensão destas espécies à etapa de β -eliminação em relação ao crescimento da cadeia, o que favorece a formação de oligômeros mais curtos, mesmo em condições de alta atividade catalítica.^[94]

Dentro da fração C_4 , foram observadas maiores seletividades para o buteno-2-*trans*, produto termodinamicamente mais estável, seguido de buteno-2-*cis*, sendo o buteno-1 o isômero de menor seletividade (Figura 3.12c, e, g). Esse padrão pode estar associado à elevada atividade catalítica dos sistemas estudados, que resulta em rápido consumo do eteno e consequente aumento da concentração de buteno-1 no meio reacional. Nessa condição, a maior disponibilidade de buteno-1 favorece sua coordenação ao centro metálico, abrindo caminho para reações subsequentes de isomerização. Cabe destacar que o único estudo reportado na literatura envolvendo complexos de níquel com ligante 2,2'-dipiridilamina, embora conduzido sob condições reacionais distintas,

apresentou distribuição de produtos C₄ semelhante à observada neste trabalho.^[49]

Analisando as seletividades para o buteno-1, produto de interesse deste estudo, observa-se a tendência $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2] > [\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2] > [\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$, que não acompanha necessariamente a ordem de atividade catalítica. Uma explicação plausível envolve a acessibilidade estérica do sítio ativo: o complexo com ligante *dpa*, que forma um metalacíclo de seis membros, proporciona maior abertura e flexibilidade ao entorno do níquel, facilitando a coordenação de olefinas internas e a passagem por intermediários de isomerização mais volumosos. Em contraste, os complexos com *bpy* e *phen* geram metalaciclos de cinco membros mais rígidos, que desfavorecem a coordenação de olefinas internas e restringem as rotas de isomerização, resultando em seletividades superiores para 1-buteno.

Em síntese, os resultados obtidos demonstram que a atividade catalítica não é determinada por uma única propriedade isolada dos ligantes, mas sim por um complexo balanço entre suas características estruturais (como a rigidez) e eletrônicas (e a sua influência na eletrofilicidade da espécie ativa), conforme representado na Figura 3.13. Cada ligante apresenta um perfil único que interage de forma distinta com o centro metálico e o cocatalisador, influenciando as etapas do ciclo catalítico. A eletrofilicidade do níquel na espécie ativa não é o único fator determinante para o desempenho catalítico. A rigidez, por exemplo,

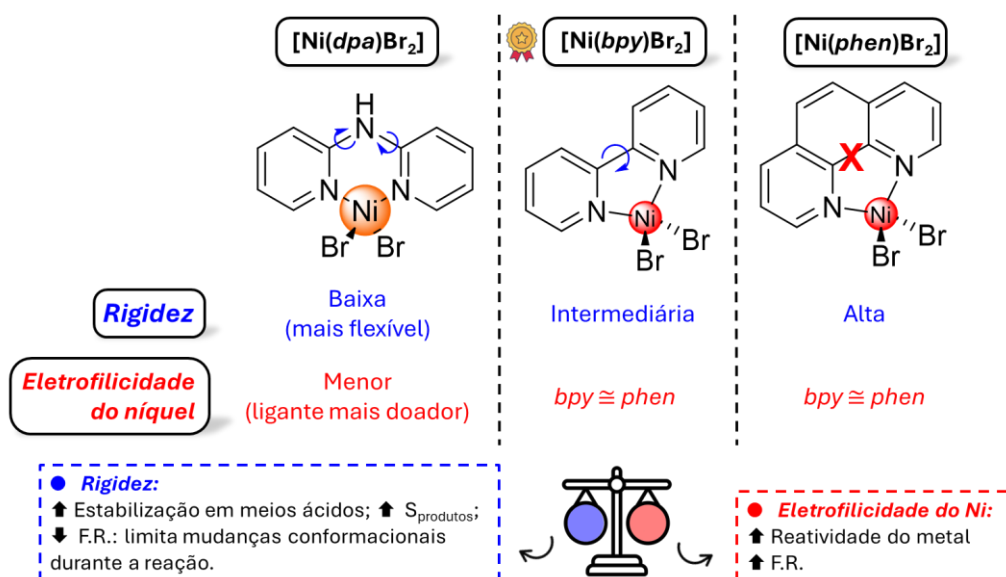


Figura 3.13. Representação do equilíbrio entre propriedades estruturais e eletrônicas nos complexos estudados.

pode ser vantajosa para a estabilidade em condições de maior acidez, mas prejudicial para a flexibilidade conformacional necessária durante o ciclo catalítico. O complexo de Ni com ligante *bpy*, neste estudo, parece atingir um ponto ótimo nesse equilíbrio, oferecendo uma combinação de propriedades eletrônicas e rigidez moderada que favorecem tanto a atividade quanto a seletividade. Essa compreensão integrada das propriedades dos ligantes é fundamental para o *design* racional de novos sistemas catalíticos. De todo modo, a análise dos resultados apresentada neste capítulo trata-se de uma proposta interpretativa, razão pela qual estudos teóricos estão sendo conduzidos, utilizando o método DFT, com o objetivo de aprofundar a compreensão sobre os efeitos estruturais e eletrônicos envolvidos nesses sistemas catalíticos.

Os resultados apresentados no presente capítulo indicam que o ligante N,N'-quelante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) é capaz de formar uma espécie catalítica com desempenho comparável às espécies derivadas de 2,2'-bipiridina (*bpy*) e 1,10-fenantrolina (*phen*), apresentando performance intermediária entre estes sistemas mais tradicionais. Os dados também ilustram o desafio frequente em catálise homogênea entre maximizar a atividade sem comprometer a seletividade. Reforçam também a importância de estratégias voltadas ao aumento da seletividade para os produtos de interesse, como a heterogeneização desses precursores catalíticos em suportes com potencial de aprimorar significativamente este parâmetro, conforme já demonstrado anteriormente.^[25, 27-28, 30-35] Dentre os sistemas estudados, a funcionalização da estrutura somente é possível no caso do composto derivado do ligante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*), que conta com o átomo de nitrogênio da amina, não coordenado ao metal, que viabiliza essa estratégia e demonstrou desempenho catalítico satisfatoriamente comparável aos demais sistemas já estudados anteriormente.

Por conta disso, os capítulos seguintes deste trabalho abordarão o tema da síntese de materiais para serem utilizados como suportes catalíticos, a heterogeneização desse sistema, a aplicação dos precursores heterogeneizados na mesma reação e avaliação da influência das propriedades químicas e texturais dos suportes na atividade e seletividade dos produtos de interesse.

3.4 Conclusões Parciais

Neste capítulo, foram apresentados os estudos relacionados à síntese, caracterização e aplicação catalítica de três complexos de níquel contendo os ligantes 2,2'-dipiridilamina (*dpa*), 2,2'-bipiridina (*bpy*) e 1,10-fenantrolina (*phen*). A caracterização estrutural foi realizada por meio de técnicas complementares, desde análises elementares simples (CHN) até métodos avançados, como a espectroscopia de absorção de raios X (XAS), técnica baseada em luz síncrotron. Essa abordagem permitiu elucidar com maior profundidade a estrutura e o ambiente de coordenação do centro metálico do complexo $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$ em estado sólido, pouco explorado até então.

Os complexos foram avaliados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do etileno, visando estabelecer a condição reacional ótima em termos de atividade catalítica e seletividade. Para isso, foram investigados dois parâmetros principais: o cocatalisador (EADC, DEAC e EASC) e a razão molar entre o alumínio desta espécie e o precursor metálico ($\text{Al/Ni} = 50, 100 \text{ e } 200$). A condição ótima foi determinada como sendo aquela em que se utilizou EASC na razão $\text{Al/Ni}=100$, que proporcionou o melhor equilíbrio entre eficiência de ativação e estabilidade do sistema catalítico para os três precursores estudados.

A comparação entre os sistemas revelou que a atividade e a seletividade catalítica não são determinadas por uma única propriedade isolada dos ligantes, mas sim por um complexo balanço entre suas características estruturais (como a rigidez) e eletrônicas (especialmente sua influência sobre a eletrofilicidade da espécie ativa de níquel). A combinação dessas propriedades afeta diretamente o desempenho ao longo do ciclo catalítico, incluindo a capacidade de resistir à desativação, e a seletividade frente a reações paralelas de isomerização indesejadas.

Além disso, o complexo contendo o ligante *dpa*, até então pouco explorado nesta reação, apresentou desempenho catalítico intermediário em comparação aos sistemas baseados nos ligantes *bpy* e *phen*, tradicionalmente mais utilizados. Ao contrário destes, a *dpa* possui um grupo funcional adicional que comprovadamente não participa da coordenação ao metal, e que permite sua posterior funcionalização e ancoragem em suportes sólidos. Essa característica

abre a possibilidade de heterogeneização deste sistema catalítico, estratégia promissora para o aprimoramento da seletividade dos produtos.

Dessa forma, os resultados obtidos até o momento indicam que o sistema baseado no ligante *dpa* reúne atributos estruturais e catalíticos que justificam sua escolha para os estudos de heterogeneização, que serão abordados nos capítulos seguintes.

Capítulo 2

Síntese e caracterização de materiais zeolíticos hierarquicamente estruturados de diferentes morfologias para aplicação como suportes catalíticos

4. Capítulo 2. Síntese e caracterização de materiais zeolíticos hierarquicamente estruturados de diferentes morfologias para aplicação como suportes catalíticos

O trabalho apresentado neste capítulo foi desenvolvido ao longo de um estágio de doutorado sanduíche, com duração de seis meses, realizado no *Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía* (IMDEA Energía), na Espanha. As atividades foram conduzidas na Unidade de Processos Termoquímicos, sob a orientação do Professor David Serrano, diretor do instituto e responsável pela unidade. O grupo é especializado na síntese e caracterização de zeólitas com estrutura hierárquica de poros e é um dos pioneiros na preparação de zeólitas com morfologia dendrítica, tendo explorado suas aplicações principalmente no setor de energias renováveis e processos catalíticos relacionados.^[72-75]

A síntese das zeólitas MFI de morfologia dendrítica baseia-se em metodologia descrita na literatura por este mesmo grupo de pesquisa e envolve o preparo do gel de síntese durante 4 dias, seguido de 7 dias de cristalização.^[72-73] Posteriormente, o grupo propôs uma adaptação desse procedimento, que consiste na secagem do gel silanizado para obtenção de um xerogel, o qual é impregnado por via úmida e submetido a apenas 24 horas de cristalização. Essa modificação, além de reduzir significativamente o tempo total de síntese, eleva o rendimento de cerca de 50% para até 95% e resulta em partículas menores e com maior acessibilidade. Os materiais obtidos por essa rota são denominados zeólitas dendríticas de segunda geração (2G).

Neste trabalho, foram investigadas estratégias para a inserção de cátions de cobalto e cobre na estrutura das zeólitas MFI, utilizando a metodologia descrita para zeólitas de segunda geração (2G). Inicialmente, realizou-se sínteses na ausência de alumínio, visando substituir espécies trivalentes de Al^{3+} por cátions divalentes Co^{2+} e Cu^{2+} . A escolha de cobalto (Co) e cobre (Cu) é estratégica, pois estes metais de transição abundantes e de baixo custo são conhecidos por sua capacidade de modular a acidez e apresentar sítios ativos em diversas reações catalíticas, além de poderem conferir maior estabilidade térmica e hidrotermal à estrutura zeolítica, sendo frequentemente empregados como promotores em catálise. Foram avaliadas diferentes fontes metálicas, pHs

e tempos de cristalização. Em seguida, investigou-se a coinserção de Al/Co e Al/Cu, explorando distintas estratégias de incorporação do alumínio, seja na etapa inicial da síntese do xerogel ou por impregnação úmida seguida de cristalização. Os materiais obtidos com propriedades texturais promissoras foram selecionados para avaliação como suportes catalíticos, sendo submetidos à síntese em maior escala.

Paralelamente, foram preparadas zeólitas MFI dendríticas contendo Si e Al, com parâmetros previamente otimizados, também em larga escala. Nesses casos, foram sintetizadas amostras com diferentes razões molares Si/Al (25, 30 e 40), com o objetivo de estudar a influência da acidez na performance catalítica dos precursores heterogeneizados utilizando estes materiais como suporte.

As metodologias empregadas em cada um desses estudos serão descritas nas subseções seguintes.

4.1 Objetivos

4.1.1. Objetivo Geral

Investigar a influência de diferentes parâmetros sintéticos na obtenção de zeólitas MFI hierarquicamente estruturadas, considerando a variação do teor de alumínio, a tentativa de inserção de cobalto e cobre, a estratégia de coinserção Al/Co e Al/Cu, e a síntese de materiais selecionados em maior escala. Além disso, avaliar como esses fatores afetam a morfologia, as propriedades texturais e a incorporação de heteroátomos, com o propósito de selecionar materiais promissores para aplicação como suportes catalíticos.

4.1.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da razão Si/Al na síntese de zeólitas dendríticas, investigando sua influência na morfologia, acessibilidade e acidez dos materiais obtidos;
- Estudar a substituição do alumínio por cobalto e cobre, explorando a influência da fonte metálica, do pH da solução de impregnação e do tempo de cristalização nas propriedades estruturais e texturais dos materiais;
- Investigar a coinserção de Al/Co e Al/Cu por diferentes rotas sintéticas, identificando as condições mais adequadas para a obtenção de sólidos com

morfologia dendrítica, porosidade hierárquica e incorporação metálica satisfatória;

- Realizar sínteses em maior escala dos materiais mais promissores, avaliando a reprodutibilidade da rota sintética e a preservação das propriedades desejadas;
- Selecionar materiais finais que conciliem porosidade hierárquica, acessibilidade, presença de heteroátomos e grupos silanóis, confirmando seu potencial para aplicação como suportes catalíticos para a heterogeneização de complexos de níquel.

4.2 Metodologia Experimental

A metodologia geral da síntese dos materiais está ilustrada na Figura 4.1. Inicialmente, foram preparados os xerogéis com e sem alumínio, que foram utilizados em todas as sínteses de zeólitas que serão descritas nas próximas seções.

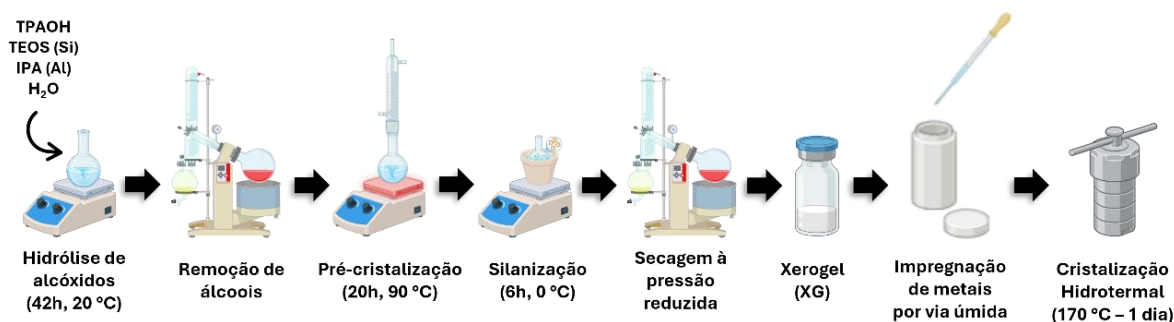


Figura 4.1. Metodologia geral aplicada para a síntese dos materiais.

Para a síntese do xerogel com alumínio, em um balão de fundo redondo, foi preparada uma solução de isopropóxido de alumínio (IPA, Sigma-Aldrich, 98%), hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, Sigma-Aldrich, solução aquosa a 40%) e água deionizada, mantida sob agitação magnética, em temperatura ambiente, até a completa dissolução do IPA. Em seguida, o balão foi resfriado em banho de gelo e então o tetraetil ortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 98%) foi adicionado gota-a-gota, mantendo-se sob agitação por 42 horas até a completa hidrólise dos alcóxidos. A composição molar da solução inicial foi: (Al₂O₃: 80 SiO₂: 14,6 TPAOH: 2000 H₂O). Os álcoois formados pela hidrólise dos alcóxidos foram removidos em rotavaporador, a 50 °C. A solução resultante passou pela etapa de pré-cristalização, em que foi aquecida a 90 °C e mantida

sob agitação e refluxo durante 20 horas para promover a formação de nanounidades protozeolíticas. Na sequência, o balão foi novamente resfriado em banho de gelo para a adição lenta do agente silanizante cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio (TPOAC, Sigma-Aldrich, solução a 42% em metanol), incorporado em uma proporção de 7% molar em relação ao teor inicial de silício. A solução foi mantida a 0 °C, sob agitação magnética, por 6 horas. Posteriormente, o gel de síntese foi seco em rotaevaporador, a 50 °C, com redução gradual de pressão até a remoção completa dos líquidos. O sólido obtido foi macerado e armazenado em frasco sob atmosfera inerte, evitando a absorção da umidade do ar. O xerogel resultante foi identificado como **(XG-Si/Al)**, com razão molar Si/Al=40. A síntese do xerogel sem alumínio seguiu o mesmo procedimento, excluindo apenas a etapa de adição e dissolução do IPA, sendo o material identificado como **(XG-Si)**.

Para a síntese das zeólitas, os xerogéis determinados para cada metodologia foram impregnados via umedecimento incipiente mediante adição da fonte metálica dissolvida em solução aquosa de TPAOH a 20%. O gel resultante foi homogeneizado e cristalizado em reator autoclave revestido com Teflon, a 170 °C durante 24 horas. Nos casos em que o pH das soluções de impregnação e o tempo de cristalização foram variados, as metodologias serão detalhadas nas seções correspondentes.

Após o tempo determinado, as autoclaves foram resfriadas por imersão em um banho de gelo para a interrupção rápida da etapa de cristalização. O sólido formado foi lavado e centrifugado com água destilada até que o sobrenadante atingisse pH neutro, sendo então seco em estufa a 100 °C durante a noite. As amostras sintetizadas foram calcinadas em duas etapas: a primeira realizada sob fluxo de argônio e aquecimento até 400 °C (1,8 °C min⁻¹), temperatura que foi mantida constante por 4 horas; na sequência, sob fluxo de ar, a temperatura foi aumentada até 550 °C, mantendo-se constante por 5 horas.

Ao final de cada síntese, os materiais foram caracterizados quanto às suas propriedades estruturais e texturais, por meio de difração de raios X (DRX) em pó, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), análise termogravimétrica (TG) e fisissorção de argônio. Para os materiais mais

promissores, análises complementares foram conduzidas com o objetivo de aprofundar a caracterização.

4.2.1. Síntese das zeólitas dendríticas Al-MFI(d)

Para a síntese das zeólitas dendríticas com diferentes razões Si/Al, foram utilizados 10 g do **XG-Si**. As quantidades calculadas de IPA, necessárias para atingir as razões molares Si/Al = 25, 30 e 40, foram pesadas, adicionadas a 12,5 g de solução de TPAOH 20%. Essas razões foram selecionadas por corresponderem ao intervalo no qual se obtém a zeólita ZSM-5 com morfologia dendrítica bem desenvolvida e com elevada cristalinidade. Em seguida as soluções de IPA foram impregnadas no xerogel, transferidas para autoclaves de 40 mL revestidas com Teflon e submetidas à cristalização a 170 °C por 24 horas. Após, foram seguidos os procedimentos descritos na seção anterior. As amostras foram identificadas como **Al-MFI(d)_(x)**, em que x refere-se à razão Si/Al.

4.2.2. Estudo da incorporação de Co e Cu na zeólita MFI

Para a incorporação de cátions divalentes, foram avaliados a fonte metálica, o pH da solução de impregnação e o tempo de cristalização. Inicialmente, foram estudados como fonte dos metais os sais MCl_2 e $M(NO_3)_2$, onde M = Co ou Cu. As quantidades dos sais foram calculadas para alcançar a razão molar Si/M igual a 30, valor adotado em todas as metodologias descritas a seguir. As massas de sais pesadas foram dissolvidas em 2,5 g de solução de TPAOH 20%. No caso do $Co(NO_3)_2$, o sal se mostrou insolúvel nesta condição, e a razão Si/Co precisou ser aumentada para 60. As soluções dos sais metálicos foram utilizadas na impregnação de 2 g de **XG-Si** e cristalizadas em autoclaves de 20 mL, a 170 °C, durante 24 horas. As demais etapas de síntese foram idênticas às descritas anteriormente. Os materiais obtidos foram chamados de M-MFI(NO_3) quando os sais utilizados eram a base de nitratos e M-MFI(Cl) no caso dos sais com cloretos, onde M = Co ou Cu.

A partir dos resultados obtidos, optou-se por utilizar apenas os sais à base de cloreto como fonte metálica: $CoCl_2$ e o $CuCl_2$. Devido à limitação na solubilização desses sais em meio fortemente alcalino (pH ≈ 14), decidiu-se reduzir o pH da solução de impregnação, estratégia descrita na literatura como

favorável à inserção de metais de transição em materiais zeolíticos,^[397-398, 451] a fim de avaliar o impacto desta abordagem na incorporação dos metais e nas propriedades texturais dos materiais. Inicialmente, foi preparada uma solução contendo 15% de TPABr e 5% de TPAOH, resultando em um pH igual a 13,67. Com o objetivo de reduzir ainda mais esse valor, as demais soluções foram preparadas partindo de TPABr a 20%, ajustando-se o pH com pequenos volumes (na ordem de μL) de uma solução de TPAOH a 20%, até a obtenção dos seguintes valores: 11,80; 10,76; 10,23 e 10,17, além do pH de 13,67 da solução anterior. Para cada impregnação, foram utilizados 2 g de **XG-Si** e 2,5 g das soluções de MCl_2 com diferentes valores de pH, seguidos de cristalização a 170 °C por 24 horas. As amostras foram identificadas como **M-MFI**_(pH), onde M = Co ou Cu, e “pH” indica o valor medido na solução de impregnação. Para fins de comparação, também foi realizada uma síntese sem metais, utilizando uma solução com pH 10,61, nas mesmas condições experimentais. Essa amostra foi nomeada **Si-MFI**_(s/ M).

Tendo em vista os resultados preliminares da variação de pH, e com o objetivo de investigar mais profundamente a formação dos materiais e suas propriedades texturais, optou-se por fixar o pH em 10,76 e realizar um estudo cinético variando o tempo de cristalização. Para isso, as sínteses foram conduzidas por 6 h, 12 h, 1, 2 e 3 dias, a 170 °C. Assim como nas metodologias anteriores, foram utilizados 2 g de **XG-Si** e 2,5 g das soluções de impregnação contendo as diferentes fontes de metal. As amostras obtidas foram nomeadas **M-MFI**_(t), onde M = Co ou Cu, e t corresponde ao tempo de cristalização empregado na síntese.

4.2.3. Estudo da coinserção de Al/Co e Al/Cu na zeólita MFI

Para a coinserção de Al e M nos materiais estudados, inicialmente foi testada a condição padrão desta metodologia, adaptada para a inserção de dois diferentes heteroátomos (Al e Co ou Cu). Com este objetivo, a quantidade de IPA calculada para alcançar a razão molar Si/Al = 40 foi pesada e dissolvida em 2,5 g de solução de TPAOH a 20%. Após sua dissolução, as quantidades de MCl_2 necessárias para atingir uma razão molar Si/M = 30 foram dissolvidas nesta mesma solução, que foi então impregnada em 2 g de **XG-Si**. Em seguida, os

materiais foram cristalizados a 170 °C, por 24 horas. As amostras obtidas foram identificadas como **M-Al-MFI_(Imp)**, onde M = Co ou Cu, e “Imp” indica que o alumínio foi incorporado na etapa de impregnação.

Além disso, outra estratégia foi empregada para estudar a coinserção destes metais: a impregnação de Co e Cu no xerogel **XG-Si/Al**, no qual a fonte de alumínio foi incorporada durante a etapa de hidrólise dos alcóxidos, cuja metodologia foi descrita no item 3.2. Inicialmente, testou-se a impregnação deste xerogel utilizando pHs mais baixos, de maneira análoga ao procedimento realizado na seção anterior. Buscando reproduzir as condições empregadas anteriormente, o ajuste do pH resultou em valores de 10,60 e 11,64, e, conforme descrito anteriormente, as soluções de impregnação foram preparadas com TPABr a 20%, ajustando-se o pH com uma solução de TPAOH a 20%. Foram utilizados 2 g do **XG-Si/Al** para 2,5 g da solução dos metais com os diferentes pHs, e os materiais foram cristalizados a 170 °C por 24 horas. As amostras resultantes foram nomeadas como **M-Al-MFI_(pH)**, onde M = Co ou Cu, e pH refere-se ao valor de cada solução de impregnação.

Com base nos resultados obtidos, optou-se por retornar à condição padrão de síntese, porém mantendo o uso do **XG-Si/Al**. Desta forma, os sais de metais foram dissolvidos em 2,5 g de solução de TPAOH a 20%, e essas soluções foram utilizadas na impregnação de 2 g desse xerogel, que foi cristalizado a 170 °C por 24 horas. Os materiais foram identificados como **M-Al-MFI_(XG)**, onde M = Co ou Cu, e XG refere-se ao momento em que o Al foi adicionado à síntese.

4.2.4. Síntese dos materiais em maior escala

Os materiais escolhidos para serem sintetizados em maior escala foram: **M-MFI_(10,76, 1d)**, sem alumínio, e **M-Al-MFI_(XG)**, na presença de alumínio, onde M = Co ou Cu. Essa escolha foi baseada nas propriedades estruturais e texturais apresentadas pelos materiais, que serão discutidas nas seções seguintes.

Para a síntese em maior escala dos materiais sem alumínio, as impregnações foram realizadas em duas autoclaves, em condições idênticas, contendo 5 g de **XG-Si** cada (total de 10 g) e 6,25 g de solução de MCl₂ para cada porção de xerogel. As soluções foram preparadas com TPABr a 20% e ajustadas em pH com solução de TPAOH 20% até o valor de 10,76. Os xerogéis

impregnados foram submetidos à cristalização hidrotérmica à 170 °C por 24 horas. Após a calcinação e a certificação de que ambas as amostras apresentavam propriedades texturais similares, os materiais foram combinados e nomeados como **M-MFI(m)**, simplificando a nomenclatura ao longo da discussão.

Os materiais contendo alumínio foram sintetizados a maior escala a partir da impregnação de 8 g de **XG-Si/Al** com 10 g de solução dos sais de cobalto e cobre em TPAOH a 20%. Após cristalização hidrotérmica a 170 °C e 24 horas, os materiais foram nomeados como **M-Al-MFI(d)**, facilitando a discussão dos resultados.

4.2.5. Técnicas de caracterização

A caracterização dos materiais foi realizada por diferentes técnicas complementares. A análise estrutural foi conduzida por difração de raios X em um difratômetro Philips PW 3040/00 X'Pert MPD/MRD, utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 45 kV e 40 mA, com monocromador para redução da razão sinal/ruído. O cálculo dos rendimentos molares de síntese foi realizado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TGA), realizadas em um equipamento SDT 2960.

A morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em microscópios JEOL JEM 1400 (120 kV) e JEOL JEM 2100 (200 kV), enquanto a composição elementar local foi avaliada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) acoplada ao MET, permitindo identificar qualitativamente e estimar semiquantitativamente a distribuição dos elementos nos materiais. A composição global foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em um equipamento Perkin Elmer Optima 7300 DV, possibilitando a quantificação de Al, Co e Cu.

As propriedades texturais foram analisadas por isotermas de adsorção–dessorção de argônio a -186 °C , registradas em um analisador 3Flex (Micromeritics) após degaseificação das amostras a 300 °C sob vácuo por 5 h. A área superficial específica (S_{BET}) foi calculada pela equação BET ^[452], o volume total de poros estimado a $p/p^0 = 0,99$, e o volume de microporos (V_{mic})

determinado pelo método NLDFT (Teoria do Funcional de Densidade Não Localizada) considerando poros cilíndricos.

O ambiente local ao redor do silício e do alumínio foi estudado por espectroscopia de RMN de estado sólido. Os espectros de RMN de ^{29}Si -MAS foram adquiridos em um espectrômetro Bruker Avance III/HD 400 MHz, operando a 79,41 MHz com campo de 9,4 T, rotação de 10 kHz, pulso único com desacoplamento ^1H *spinal 64* e caulim como referência externa ($-91,26$ ppm). Já os espectros de RMN de ^{27}Al -MAS das amostras calcinadas foram obtidos em um Bruker Avance III/HD 500WB (11,75 T, 130,3 MHz) com sonda MAS double-bearing (DVT BL4).

A acidez foi determinada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando piridina como molécula sonda. As pastilhas foram previamente ativadas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo ($10^{-3} - 10^{-4}$ mbar) por 4 h, seguidas da introdução de piridina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempo de adsorção de 20 min e posterior dessorção em etapas de 150 a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os espectros foram registrados em modo de transmissão, em espectrômetros Varian Excalibur 3100 e Nicolet iS50, com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. As concentrações de sítios de Brønsted e Lewis foram calculadas a partir dos coeficientes de extinção molares integrados ($\epsilon_{\text{BAS}} = 1,09\text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ em 1545 cm^{-1} e $\epsilon_{\text{LAS}} = 1,71\text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ em 1455 cm^{-1}). Espectros de FTIR convencionais também foram registrados em um espectrômetro Jasco-4600 (detector TGS) para cálculo da cristalinidade relativa.

Por fim, análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em um equipamento PHI VersaProbe II, utilizando como referência para a escala de energia de ligação o pico principal de C 1s em $284,5\text{ eV}$.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1. Síntese das zeólitas dendríticas Al-MFI(d)

Os materiais sintetizados foram inicialmente caracterizados por difração de raios X (DRX), e os difratogramas obtidos após a etapa de calcinação estão apresentados na Figura 4.2. Todos os materiais exibiram os picos de difração característicos da zeólita com estrutura MFI, em concordância com os padrões

reportados pela *International Zeolite Association* (IZA)^[265], confirmando a formação da fase cristalina desejada. Observa-se ainda que a elevada cristalinidade foi mantida mesmo para os materiais com menores razões Si/Al, indicando que o aumento do teor de alumínio não afetou negativamente a formação da fase cristalina.

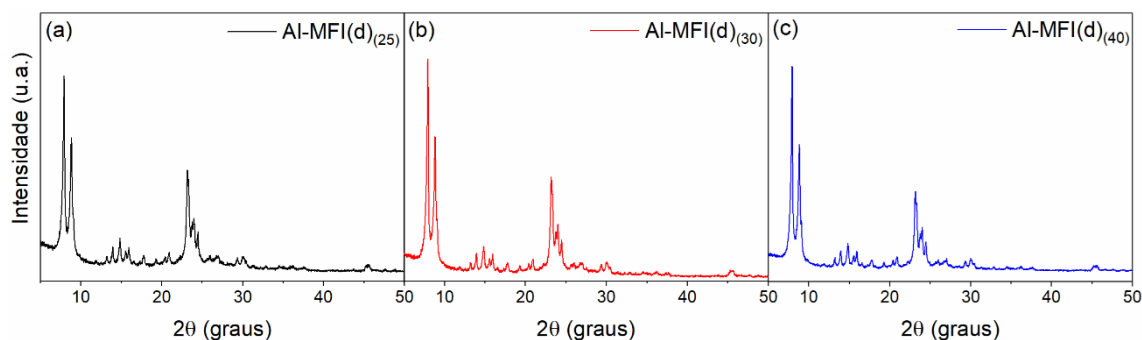


Figura 4.2. Difratogramas de raios X dos materiais com razões Si/Al igual a 25 (a), 30 (b) e 40 (c), após a calcinação.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresentadas na Figura 4.3 confirmam a obtenção de zeólitas com morfologia dendrítica para todas as razões Si/Al avaliadas. As partículas observadas apresentam dimensões de aproximadamente 250-450 nm, formadas por agregados de nanounidades com tamanho entre 5-10 nm, dispostas radialmente a partir do centro da partícula. Esse padrão radial bem definido resulta em um elevado grau de ramificação, característico de sistemas dendríticos, formados geralmente estruturas nanométricas que se assemelham à ramificação de árvores.

A Figura 4.4, referente a amostra Al-MFI(d)₍₂₅₎, destaca a presença de domínios cristalinos que se estendem ao longo dos agregados de nanounidades, evidenciando o alto grau de cristalinidade dos materiais, inclusive na amostra com maior teor de alumínio (Si/Al=25). Essa observação está de acordo com os resultados de DRX, que mostram padrões de difração bem definidos para todas as amostras. Além disso, as imagens de MET revelam uma elevada conectividade entre os canais formados pelas ramificações e os microporos intrínsecos à estrutura MFI, ilustrando a alta acessibilidade desses materiais.

A morfologia dendrítica observada nas imagens de MET confere a estes materiais propriedades texturais singulares em relação às zeólitas convencionais. A Figura 4.5 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de

argônio a $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$, escolhido por não apresentar momento quadrupolar significativo, minimizando interações específicas com sítios ácidos e permitindo uma quantificação mais precisa da microporosidade. A figura também apresenta os gráficos de distribuição de tamanho de poros (PSD – *Pore Size Distribution*) e o volume acumulado de poros obtidos a partir do método NL-DFT (*Non-Local Density Functional Theory*), para as amostras sintetizadas com diferentes razões Si/Al.

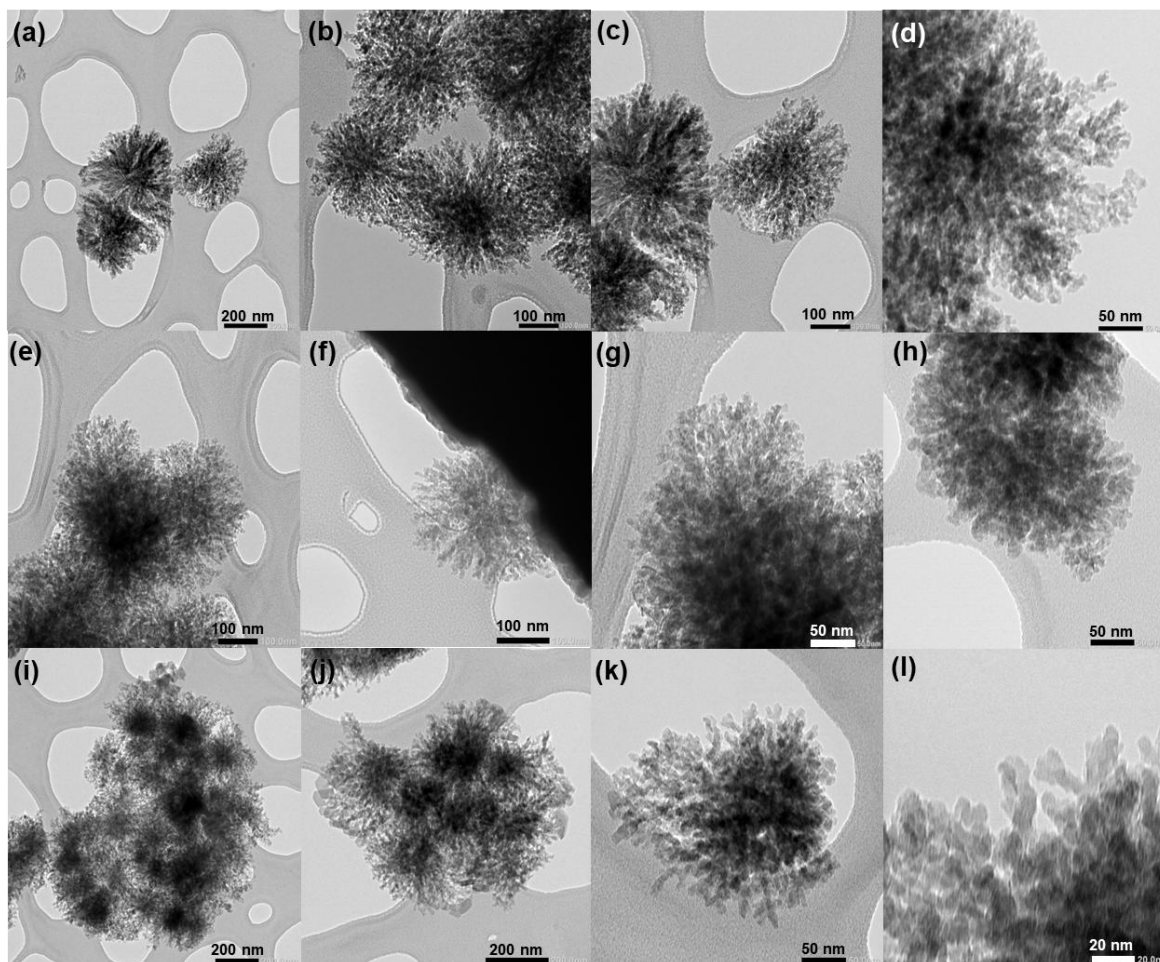


Figura 4.3. Imagens de MET das amostras Al-MFI(d)₍₂₅₎ (a-d), Al-MFI(d)₍₃₀₎ (e-f) e Al-MFI(d)₍₄₀₎ (g-l).

As isotermas obtidas para os materiais Al-MFI(d) revelam distintas regiões de adsorção, indicativas da presença de múltiplos níveis de porosidade, sendo classificadas, de acordo com a IUPAC, como isotermas híbridas dos tipos I e IV.^[315] Na região de baixas pressões relativas ($p/p^0 < 0,1$), observa-se um rápido aumento na quantidade adsorvida, característico de isotermas do tipo I, atribuído ao preenchimento dos microporos zeolíticos da estrutura MFI. Essa

microporosidade é confirmada pelos gráficos de distribuição de tamanho de poros, que exibem um pico estreito centrado em aproximadamente 0,52 nm.

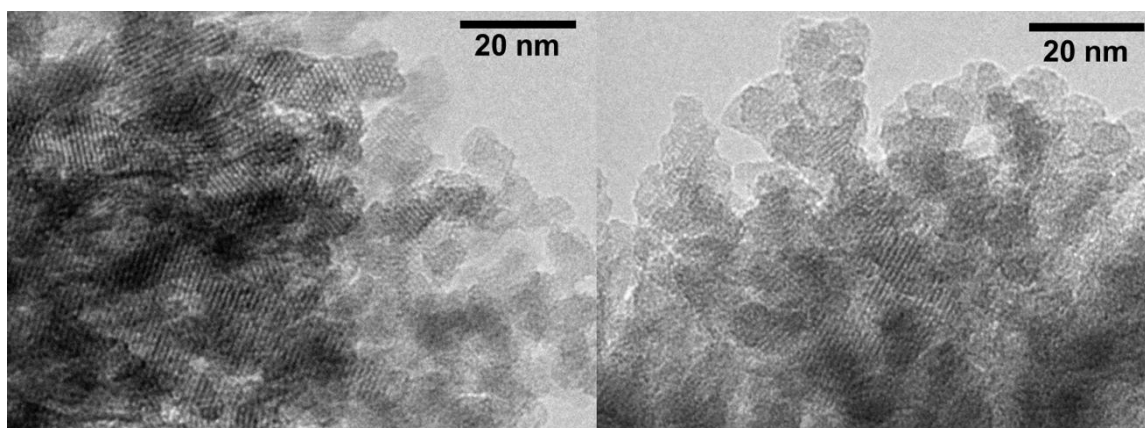


Figura 4.4. Imagens de MET da amostra Al-MFI(d)₍₂₅₎, destacando os domínios cristalinos presentes ao longo das nanounidades que compõem as ramificações das estruturas dendríticas.

À medida que a pressão relativa aumenta ($p/p^0 \approx 0,2-0,8$), o volume adsorvido cresce gradualmente, comportamento associado à presença de mesoporos, típico de isotermas do tipo IV. Essa porosidade secundária é evidenciada na distribuição de poros por uma faixa mais ampla a partir de 3 nm, atribuída aos espaços gerados entre as nanounidades dendríticas, conforme observado nas imagens de MET. Em pressões relativas mais elevadas ($p/p^0 > 0,8$), verifica-se um aumento contínuo do volume adsorvido, acompanhado de um *loop* de histerese do tipo H3, típico de poros formados por agregados de partículas, sugerindo a presença de macroporos (>50 nm), cuja contribuição é corroborada pela extensão da distribuição de tamanho de poros em direção a maiores diâmetros.^[315] Tais macroporos podem estar relacionados a cavidades amplas entre os agregados, possivelmente originadas da organização radial das partículas.

A alta acessibilidade provocada pela contribuição de micro, meso e macroporos é evidenciada pelos elevados valores de área superficial específica externa e de volume total de poros, apresentados na Tabela 4.1, na qual os parâmetros texturais são apresentados em conjunto com o percentual das espécies Q²+Q³, determinado por RMN de ²⁹Si, dada sua relação direta com a densidade de defeitos estruturais e grupos silanóis. Todas as amostras apresentam altos valores de área superficial específica calculada pelo método

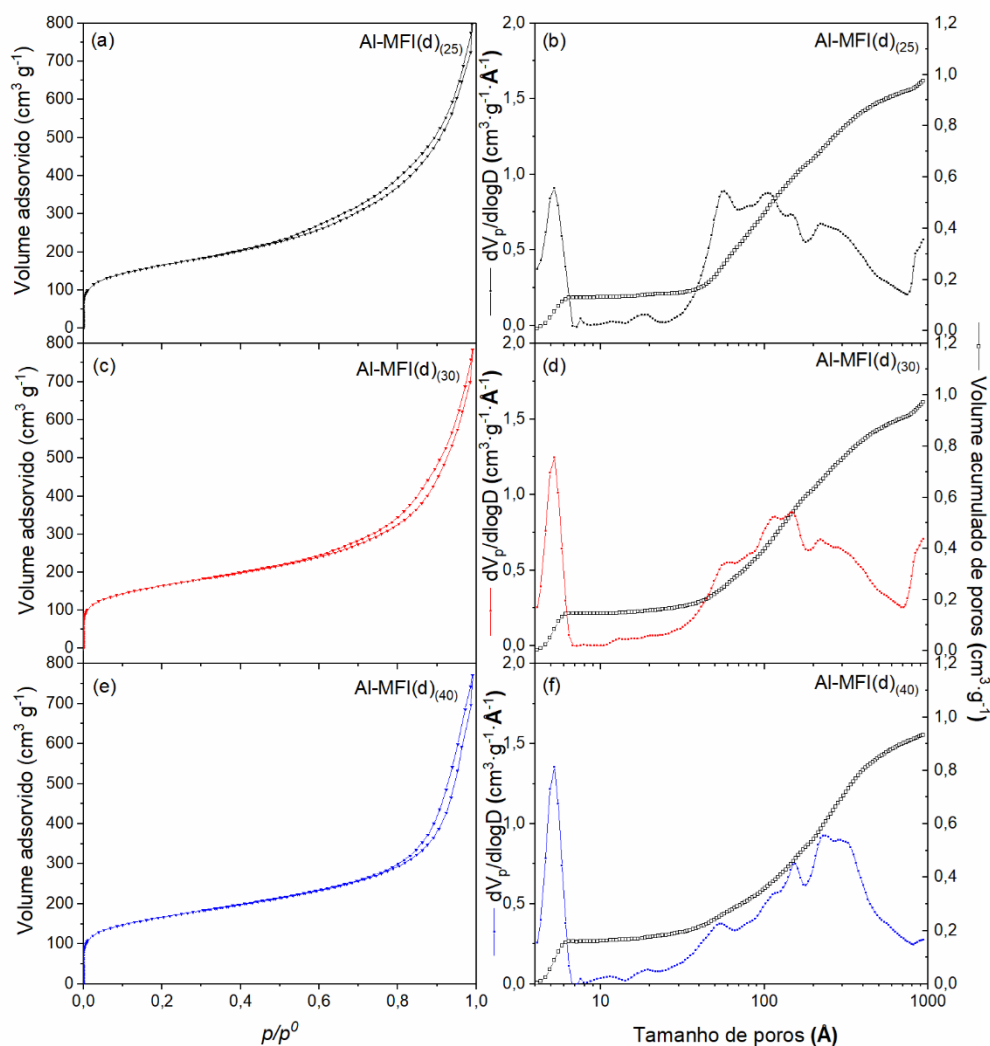


Figura 4.5. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e sua respectiva distribuição de tamanho de poros para os materiais Al-MFI(d)₍₂₅₎ (a e b), Al-MFI(d)₍₃₀₎ (c e d) e Al-MFI(d)₍₄₀₎ (e e f).

BET^[452] (aproximadamente 520 m²·g⁻¹), superiores aos observados para uma ZSM-5 convencional (~400 m²·g⁻¹).^[73] No que diz respeito à superfície e ao volume de microporos, observa-se uma tendência crescente à medida que a razão Si/Al aumenta (menor teor de alumínio), possivelmente associada a uma estrutura mais ordenada e com menor densidade de defeitos, favorecendo o desenvolvimento da microporosidade típica da zeólita MFI.

Por outro lado, os valores de área superficial específica externa e volume total de poros tendem a aumentar com a diminuição da razão Si/Al, ou seja, com o maior teor de alumínio na amostra. Esse comportamento pode estar relacionado à maior densidade de defeitos estruturais induzidos pela incorporação de alumínio, que favorece a geração de meso e macroporos. Em

conjunto com as isotermas e com os gráficos de distribuição de tamanho de poros, esses resultados reforçam a natureza hierárquica da porosidade desses materiais, cuja combinação de diferentes escalas de poros favorece a difusão de moléculas de distintos tamanhos e reforça seu potencial para aplicação como suportes catalíticos.

Tabela 4.1. Propriedades texturais e percentual das espécies Q^2 e Q^3 dos materiais dendríticos sintetizados.

Amostra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$Q^2 + Q^3$ (%) ^a
Al-MFI(d) ₍₂₅₎	524	210	314	1,0160	0,1310	35
Al-MFI(d) ₍₃₀₎	521	234	287	0,9987	0,1460	34
Al-MFI(d) ₍₄₀₎	524	255	269	0,9824	0,1590	26

^a Determinado por RMN de ^{29}Si -MAS;

A partir dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de silício com Rotação no Ângulo Mágico (RMN ^{29}Si - MAS) obtidos para os materiais calcinados, foi possível conhecer o ambiente químico do silício na rede zeolítica. Os espectros apresentados na Figura 4.6 exibem três sinais característicos para todos os materiais sintetizados: o primeiro, em torno de -93 ppm, atribuído às espécies Q^2 $[(SiO)_2Si(OH)_2]$; o segundo, em -105 ppm, correspondente às espécies Q^3 $[(SiO)_3Si(OH)]$; e o terceiro, em -113 ppm, relativo aos grupos Q^4 $[(SiO)_4Si]$, associados, respectivamente, aos grupos silanóis geminais, silanóis simples e siloxanos. Com base na deconvolução dos picos, foi possível estimar a proporção relativa dessas espécies, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.1.

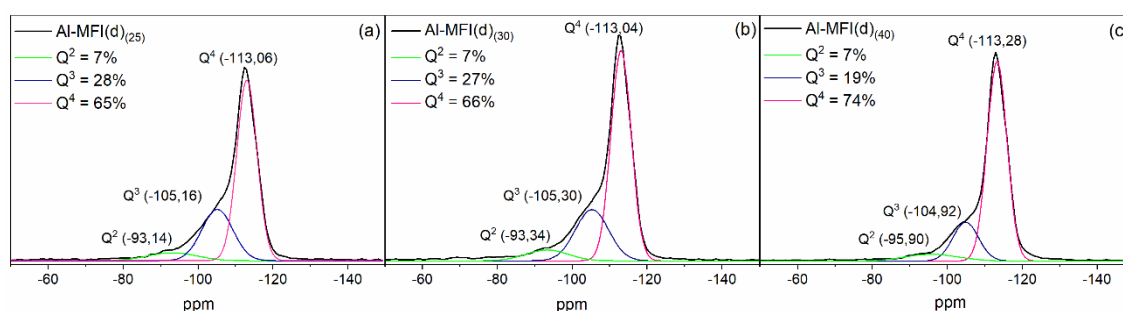


Figura 4.6. Espectros de RMN de ^{29}Si -MAS das amostras calcinadas Al-MFI(d)₍₂₅₎ (a), Al-MFI(d)₍₃₀₎ (b) e Al-MFI(d)₍₄₀₎ (c).

Analisando especificamente as espécies contendo grupos silanóis em sua conectividade, observa-se que o percentual de Q^2+Q^3 aumenta com a incorporação de maiores teores de alumínio na estrutura, ou seja, com a diminuição da razão Si/Al. Essa tendência está de acordo com a maior conectividade da rede zeolítica em materiais com menor teor de Al (maior proporção de Q^4), e com o aumento da densidade de defeitos na estrutura em materiais com maiores quantidades de Al (maior proporção de Q^2+Q^3). Esses resultados são coerentes com as propriedades texturais discutidas anteriormente. Cabe destacar que o aumento do percentual de Q^2+Q^3 indica uma maior densidade de grupos silanóis na rede, o que, neste contexto, se apresenta como vantagem. A presença desses grupos funcionais é estratégica, pois serve como ponto de ancoragem para ligantes funcionalizados, permitindo a modificação da superfície desses materiais e viabilizando a obtenção de sistemas catalíticos heterogeneizados.

As razões Si/Al experimentais calculadas a partir dos resultados de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado (ICP-OES) foram comparadas as razões teóricas e estão apresentadas na Tabela 4.2. Observa-se que os resultados obtidos experimentalmente são bastante próximos aos teóricos, indicando um elevado grau de incorporação do Al na estrutura dos materiais e demonstrando o sucesso das sínteses que, neste caso, foram realizadas em maior escala, partindo de 10 g de xerogel.

Tabela 4.2. Valores de razão Si/Al teórica e experimental, percentual de alumínios tetraédricos (Al^{IV}) e octaédricos (Al^{VI}), e concentração de sítios ácidos de Brønsted (C_{BAS}) e Lewis (C_{LAS}).

Amostra	Si/Al (teórica)	Si/Al (exp.) ^a	% Al^{IV} ^b	% Al^{VI} ^b	C_{BAS} (mmol·g ⁻¹) ^c	C_{LAS} (mmol·g ⁻¹) ^c
Al-MFI(d) ₍₂₅₎	25	25	89	11	0,195	0,166
Al-MFI(d) ₍₃₀₎	30	28	92	8	0,176	0,138
Al-MFI(d) ₍₄₀₎	40	37	94	6	0,153	0,129

^a Determinada por ICP-OES;

^b Determinado por RMN de ^{27}Al -MAS;

^c C_{BAS} : concentração de sítios ácidos de Brønsted; C_{LAS} : concentração de sítios ácidos de Lewis; determinaos por Py-FTIR, valor referente à temperatura de 150 °C.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de alumínio com Rotação no Ângulo Mágico (RMN de ^{27}Al -MAS) dos materiais calcinados, apresentados

na Figura 4.7, fornecem informações sobre o ambiente de coordenação do alumínio. O pico principal, observado em todas as amostras em torno de 54 ppm e com percentuais de $\geq 90\%$, é atribuído ao alumínio em coordenação tetraédrica (Al^{IV}), indicando sua incorporação à rede zeolítica. Uma contribuição menor é observada para alumínios com ambiente de coordenação octaédrica (Al^{VI}) (0 ppm), que está relacionado aos alumínios extrarrede. Nota-se que o percentual de Al^{VI} aumenta proporcionalmente ao teor total de alumínio, sugerindo maior dificuldade de incorporação do heteroátomo à rede em amostras com menores razões Si/Al. Por fim, os espectros também demonstram que a morfologia dendrítica adotada por estes materiais não compromete as características de coordenação do Al, mantendo o perfil esperado para ZSM-5 convencionais.^[453]

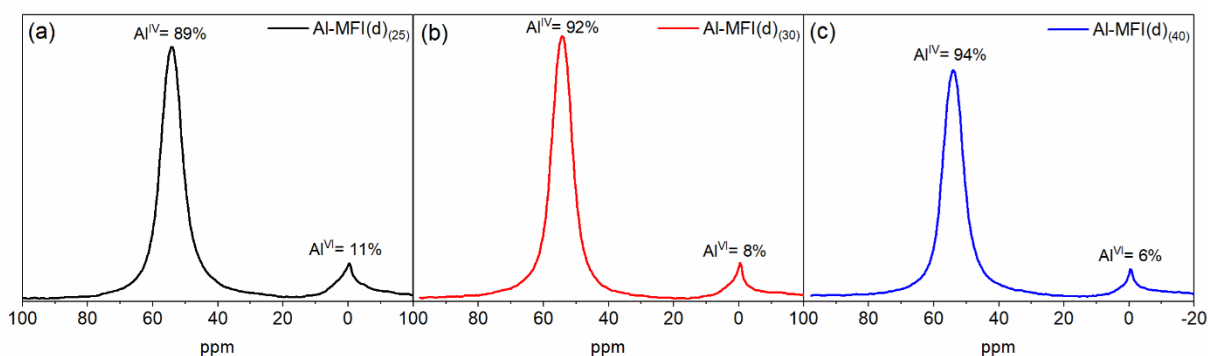


Figura 4.7. Espectros de RMN de ^{27}Al -MAS das amostras calcinadas Al-MFI(d)₍₂₅₎ (a), Al-MFI(d)₍₃₀₎ (b) e Al-MFI(d)₍₄₀₎ (c).

A correlação entre a composição e o ambiente de coordenação do alumínio, discutida anteriormente, pode ser também relacionada ao perfil ácido das amostras, avaliado por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com adsorção de piridina (Py-FTIR) (Figura 4.8). As análises revelaram uma distribuição equilibrada entre sítios de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS), cujas concentrações aumentam com o teor de alumínio incorporado. A comparação com os dados de RMN de ^{27}Al -MAS (Tabela 4.2) indica que, embora a acidez de Lewis não derive exclusivamente de espécies extra-rede (EFAI), mas também de defeitos na rede (FAI) e de alumínio associado à rede (FAAI),^[293] o aumento do percentual de Al^{VI} (de 6% para 11%) acompanha a elevação da concentração de LAS (de 0,129 para 0,166 mmol·g⁻¹), sugerindo que as espécies extra-rede desempenham um papel relevante no perfil ácido total das amostras. Além disso, observa-se que as amostras dendríticas apresentam uma fração de

LAS superior à reportada para ZSM-5 convencionais, comportamento também descrito em sistemas hierárquicos e atribuído à elevada contribuição da superfície externa e da mesoporosidade, assim como à geração de defeitos estruturais decorrentes da inserção de alumínio, que favorecem a formação de sítios de Lewis.^[75]

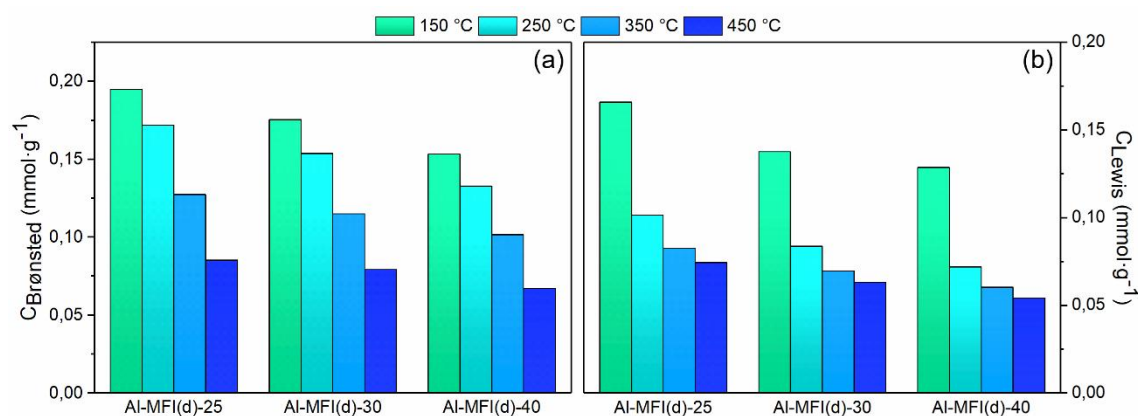


Figura 4.8. Concentração de sítios ácidos de Brønsted (a) e de Lewis (b) em diferentes temperaturas, medidos por Py-FTIR.

Em complemento, a análise da força ácida indica que tanto BAS quanto LAS apresentam caráter relativamente forte, evidenciado pela retenção de piridina adsorvida em ambos os tipos de sítios mesmo após evacuação a 350 e 450 °C. Esse comportamento sugere que a morfologia dendrítica é capaz de manter a estabilidade dos sítios ácidos em condições mais severas de temperatura.

De forma geral, os resultados demonstram que os materiais Al-MFI(d) sintetizados apresentam elevada cristalinidade, morfologia dendrítica bem definida, porosidade hierárquica, alta acessibilidade e sítios ácidos estáveis, características que evidenciam o sucesso das sínteses e o potencial desses materiais para aplicação como suportes catalíticos.

4.3.2. Estudo da incorporação de Co e Cu na zeólita MFI

No presente estudo, avaliou-se a incorporação de cobalto e cobre em zeólitas MFI, considerando a substituição do Al^{3+} por esses cátions divalentes na síntese e seu possível impacto sobre as propriedades estruturais e texturais dos materiais. Foram sistematicamente avaliados a natureza do sal de metal precursor, o pH da solução de impregnação e o tempo de cristalização, fatores

determinantes para o estudo da incorporação de metais de transição em suportes zeolíticos. A discussão subsequente encontra-se organizada em função de cada uma dessas variáveis, permitindo correlacionar as condições de síntese com a cristalinidade, a porosidade e o grau de incorporação metálica observados nos materiais.

4.3.2.1. Influência da fonte metálica (Cl^- vs. NO_3^-)

Neste estudo, inicialmente foram avaliadas duas fontes diferentes para cada metal, sendo elas MCl_2 e $M(NO_3)_2$, onde $M = Co$ ou Cu . Os materiais obtidos nesta etapa foram primeiramente caracterizados por difração de raios X (DRX) com o objetivo de verificar a formação da fase cristalina desejada, bem como identificar a presença de possíveis óxidos metálicos formados durante os procedimentos de síntese e calcinação. Os difratogramas apresentados na Figura 4.9 mostram que todos os materiais exibiram os picos de difração característicos da zeólita com estrutura MFI desejada. Além disso, não foram observados sinais atribuíveis a fases cristalinas de óxidos de cobalto ou cobre, o que indica que, caso presentes, tais espécies se encontram altamente dispersas ou em domínios menores que o limite de detecção da técnica de DRX.

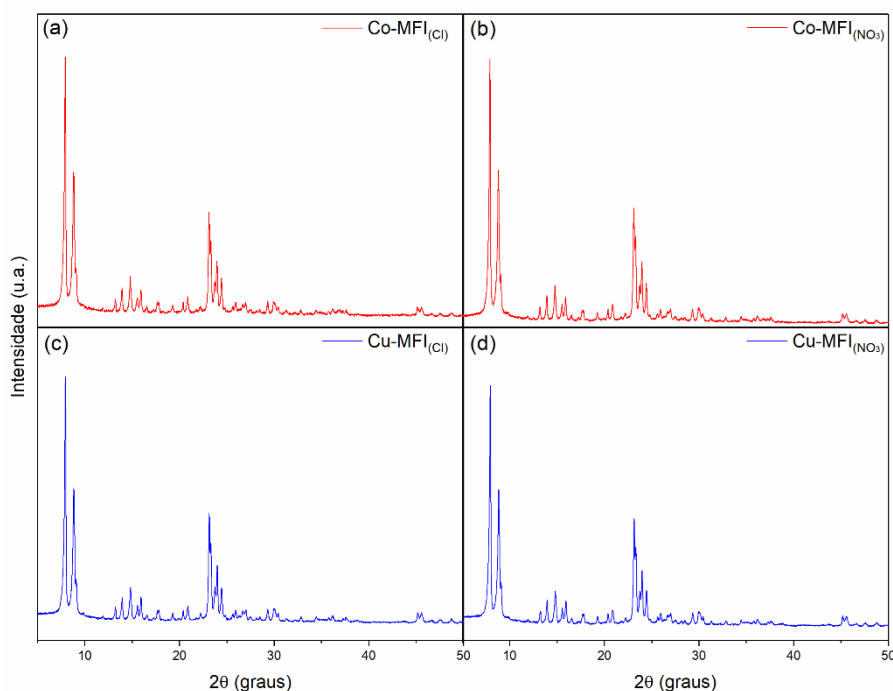


Figura 4.9. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com diferentes fontes metálicas: $CoCl_2$ (a), $Co(NO_3)_2$ (b), $CuCl_2$ (c) e $Cu(NO_3)_2$ (d).

As propriedades texturais dos materiais foram avaliadas por meio da técnica de fisissorção de argônio ($-186\text{ }^{\circ}\text{C}$) e da distribuição de tamanho de poros obtida pelo método NL-DFT. A Figura 4.10 apresenta as isotermas e os gráficos de distribuição de tamanho de poros, enquanto a Tabela 4.3 reúne os valores das propriedades texturais. Todas as amostras exibem isotermas do tipo I, características de materiais microporosos, com um aumento no volume adsorvido em altas pressões relativas, sugerindo a presença de espaços maiores entre as partículas.^[315] Esse perfil é corroborado pelos gráficos de distribuição de tamanho de poros, que mostram um pico predominante na região de microporos. Além disso, observa-se a presença de poros maiores, não uniformes, com máximo localizado em torno de 50 nm, na região de transição entre meso- e macroporos, possivelmente associados à porosidade interpartícula dos materiais.

Os valores referentes às propriedades texturais apresentados na Tabela 4.3 indicam que S_{micro} e V_{micro} estão dentro da faixa observada para zeólitas MFI convencionais.^[75] A S_{BET} , S_{ext} e os volumes totais de poros (V_{total}) apresentam valores acima do esperado para esses materiais, possivelmente decorrentes dos mesmos espaços entre partículas observados nas isotermas e nos gráficos de distribuição de tamanho de poros (PSD). A escolha da fonte metálica (nitrato ou cloreto) não afetou significativamente as propriedades texturais dos materiais obtidos.

Tabela 4.3. Propriedades texturais, razões Si/M teóricas e experimentais, resultados de ICP-OES e rendimento molar das sínteses dos materiais obtidos a partir de diferentes fontes metálicas.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	%M (ICP)	Si/M (teórico)	Si/M (exp)	R ^a
Co-MFI _(Cl)	506	340	166	0,5617	0,2119	1,98	30	49	93%
Co-MFI _(NO₃)	508	344	164	0,6218	0,2143	-	60	-	91%
Cu-MFI _(Cl)	496	337	159	0,5638	0,2097	2,78	30	37	92%
Cu-MFI _(NO₃)	492	327	165	0,5722	0,2040	2,87	30	36	96%

^a R (%): rendimento molar da síntese = mol de SiO₂ no XG/mol de SiO₂ na zeólita, calculado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TG).

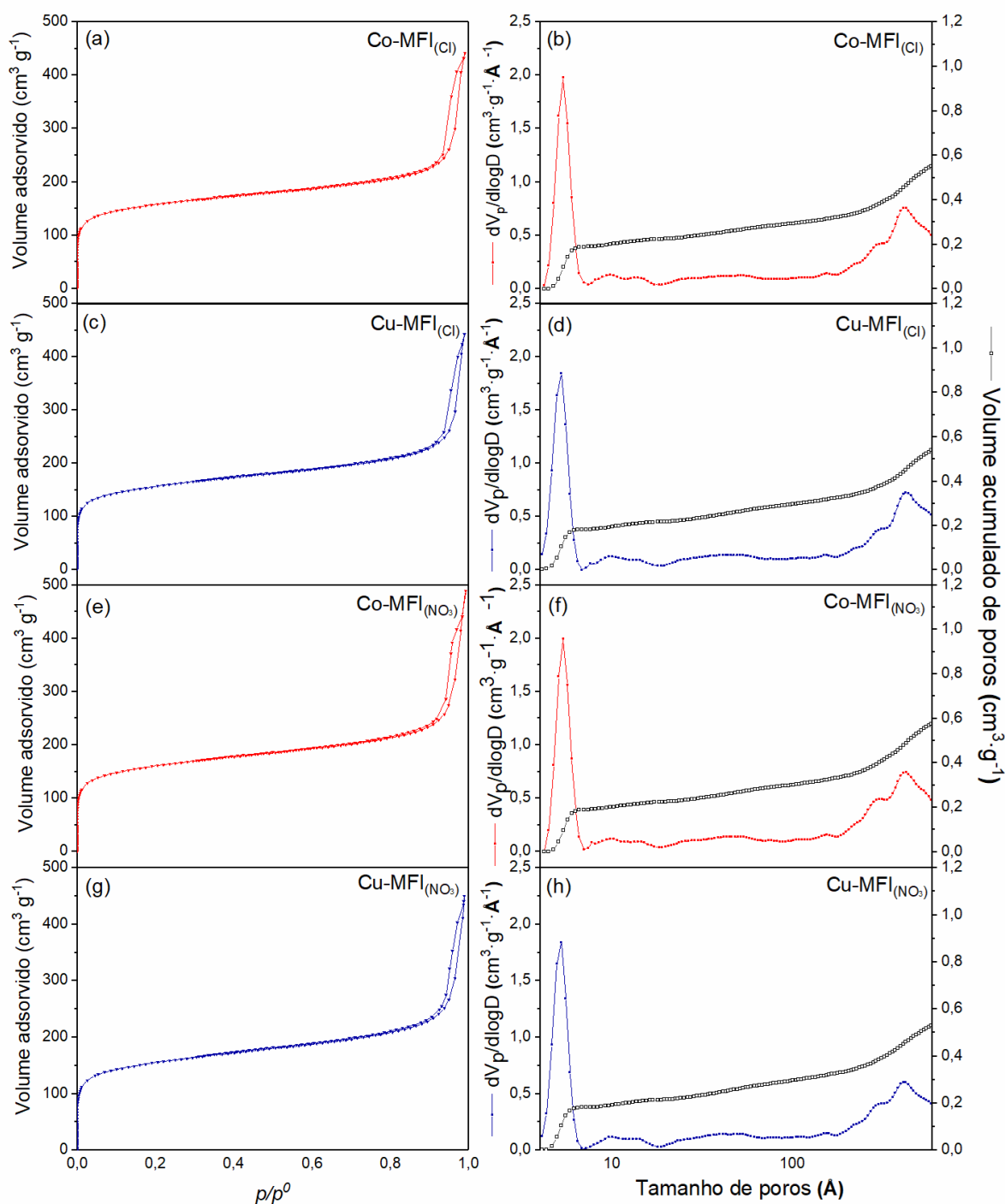


Figura 4.10. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e sua respectiva distribuição de tamanho de poros para os materiais sintetizados com diferentes fontes metálicas: CoCl_2 (a e b), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (c e d), CuCl_2 (e e f) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (g e h).

A Tabela 4.3 também apresenta os percentuais de metal determinado por ICP-OES, bem como a razão Si/M teórica e experimental calculada a partir destes dados. Observa-se uma maior incorporação do cobre em relação ao cobalto, ainda que haja diferenças entre os valores experimentais e teóricos. No

caso da amostra Co-MFI(NO₃), a síntese foi realizada com uma razão Si/Co igual à 60, devido à baixa solubilidade do sal no volume de solução de impregnação preparado. Considerando que este sal não poderia ser selecionado para prosseguir no estudo e a quantidade de metal adicionada era conhecida por ser baixa, não foi realizada análise de ICP-OES para essa amostra. Além disso, os rendimentos das sínteses ficaram todos acima de 90%, confirmando o sucesso do procedimento via xerogel. Esse desempenho evidencia a vantagem desse método em relação à síntese via gel líquido, que normalmente apresenta rendimentos próximos de 50%.

As imagens de MET apresentadas na Figura 4.11 revelam morfologia nanocristalina, com partículas em torno de 200 nm em todas as amostras, sugerindo que nem a fonte metálica nem o próprio metal exerceram influência significativa sobre a morfologia das zeólitas. Além disso, observa-se que o agente silanizante anfifílico TPOAC, responsável pela formação de nanoestruturas dendríticas na presença de alumínio, não promoveu o mesmo efeito quando este foi substituído por cobre ou cobalto. Essa ausência de estrutura dendrítica pode estar associada ao menor grau de incorporação desses metais em comparação ao alumínio, que tende a apresentar maior eficiência de inserção na rede zeolítica.

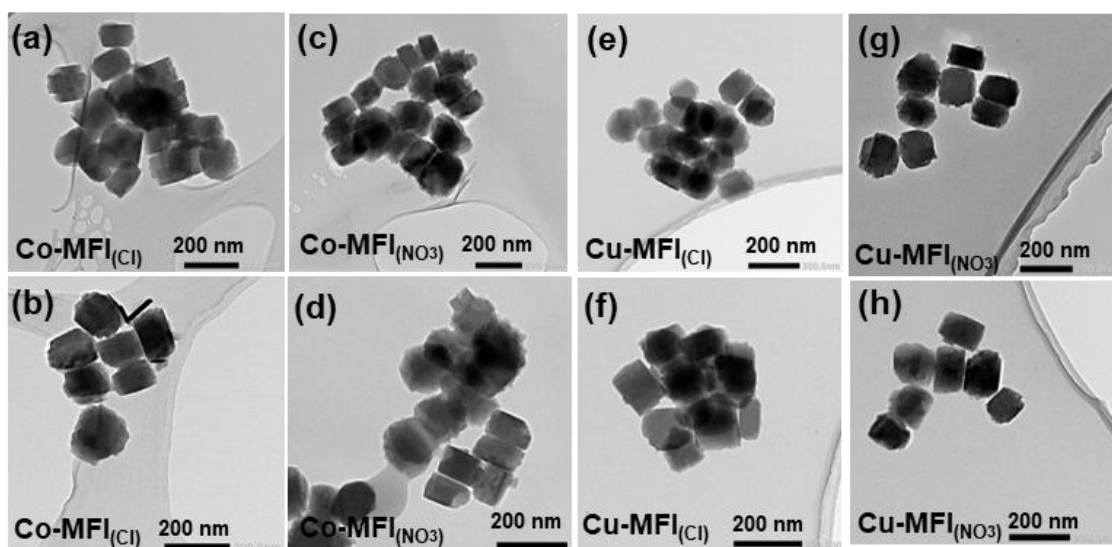


Figura 4.11. Imagens de MET obtidas para os materiais sintetizados com diferentes fontes metálicas: CoCl₂ (a e b), Co(NO₃)₂ (c e d), CuCl₂ (e e f) e Cu(NO₃)₂ (g e h).

Diante da baixa incorporação de cobre e cobalto observada, a etapa seguinte concentrou-se na variação do pH das soluções de impregnação. Essa estratégia, frequentemente reportada na literatura como favorável à inserção de metais de transição, permitiu avaliar como o ajuste do pH poderia influenciar a incorporação metálica e as propriedades texturais das zeólitas.

4.3.2.2. Influência do pH da solução de impregnação

Nesta etapa, foram utilizados exclusivamente sais de cloreto (CoCl_2 e CuCl_2), considerando a menor solubilidade dos sais de nitrato nas condições empregadas. As soluções de impregnação foram preparadas com diferentes valores de pH, e os materiais obtidos foram inicialmente caracterizados por difração de raios X (DRX), a fim de avaliar a formação da fase cristalina e eventuais alterações estruturais devido a variação nas condições de síntese. Os difratogramas das amostras sintetizadas com Co e Cu estão apresentados na Figura 4.12 a e b, respectivamente.

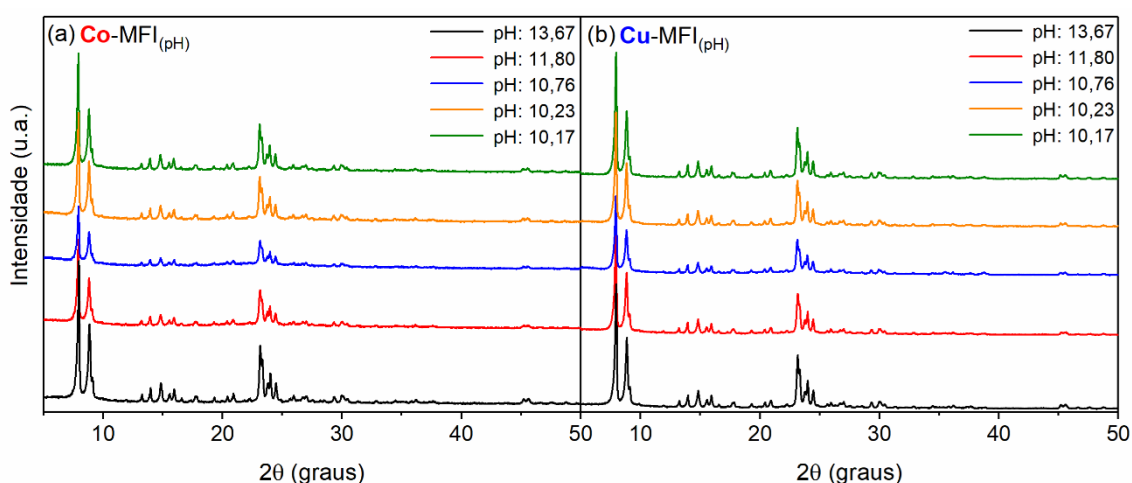


Figura 4.12. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com soluções de impregnação com diferentes pHs dos materiais com Co (a) ou com Cu (b).

Os difratogramas apresentados indicam que todos os materiais impregnados em diferentes condições de pH preservaram o padrão de difração característico da estrutura MFI, sem indícios de formação de fases adicionais, como óxidos segregados de Co ou Cu. Observa-se, entretanto, que a intensidade dos picos entre 22° e 25° diminui à medida que o pH da solução de impregnação é reduzido até 10,76, voltando a aumentar em pH ainda mais baixo (10,17). A redução na intensidade desses picos pode estar associada não

apenas a uma menor ordem estrutural, mas também à diminuição nos domínios cristalinos devido à presença de mesoporos, como será discutido a seguir com base nas propriedades texturais.

A cristalinidade relativa das amostras foi então avaliada por FTIR a partir das bandas em 550 cm^{-1} , relacionada com a vibração do anel de 5 membros da MFI, e 450 cm^{-1} , relativa às deformações angulares T–O–T da estrutura, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.4. Novamente, verifica-se uma diminuição da cristalinidade conforme o pH é reduzido de 13,67 até 10,76, seguida de um aumento quando o pH atinge 10,17. Esses resultados indicam que a cristalinidade não apresenta relação linear com o pH da solução de impregnação, e que materiais com elevada ordem estrutural podem ser obtidos mesmo em condições menos alcalinas do que as usualmente utilizadas ($\text{pH}\approx 14$). Observa-se ainda que os valores mais baixos de cristalinidade relativa (60–75%) são registrados apenas para uma amostra de cada série, correspondente ao pH 10,76, enquanto as demais amostras apresentam cristalinidades significativamente mais elevadas, indicando que a presença de mesoporosidade não compromete de forma generalizada a ordem estrutural dos materiais.

As propriedades texturais dos materiais também se mostram sensíveis à variação de pH, revelando uma faixa específica de condições em que se obtêm características particularmente interessantes, como é observado nas isotermas de adsorção-dessorção de argônio e nos gráficos de distribuição de poros apresentados na Figura 4.13. Em pH 13,67, as isotermas apresentam perfil do tipo I, típico de materiais microporosos, com discreto aumento de volume adsorvido em altas pressões relativas, e o gráfico de PSD exibe um único pico concentrado na região de microporos, conforme esperado para materiais zeolíticos. À medida que o pH é reduzido, as isotermas evoluem gradualmente a um perfil do tipo IV, com *loop* de histerese que se aproxima tanto do tipo H4, comum em zeólitas com mesoporos, quanto do tipo H1, indicativo de mesoporos uniformes, comportamento que se torna mais evidente nas amostras impregnadas em pH 10,76. Em valores ainda mais baixos de pH, as isotermas voltam a se aproximar do tipo I.^[315] Nos gráficos de PSD, essa evolução se traduz na diminuição do pico de microporos e no surgimento de um pico intenso e estreito na região de mesoporos, centrado em $\sim 50\text{ Å}$ para pH 10,76, sem o desaparecimento completo da microporosidade. Com a redução adicional do pH,

a contribuição de mesoporos diminui novamente e a de microporos volta a aumentar.

A contribuição significativa da mesoporosidade pode ser apreciada também em termos das propriedades texturais apresentadas na Tabela 4.4. Observa-se que o aumento da porosidade leva a uma diminuição nos valores de V_{micro} e S_{micro} , embora a microporosidade típica da estrutura MFI seja preservada, conforme confirmado pelos padrões de DRX. Esse comportamento é acompanhado por um incremento de S_{ext} e V_{total} , consistente com a maior contribuição dos mesoporos nos materiais. A área específica total (S_{BET}) se manteve na faixa de 480–530 $m^2 \cdot g^{-1}$, o que sugere que a redistribuição entre micro e mesoporos promove alterações menos pronunciadas na área total disponível em comparação aos demais parâmetros texturais. Esse balanço entre a preservação da microporosidade típica da estrutura MFI e a introdução de mesoporos adicionais evidencia a formação de uma estrutura hierárquica de

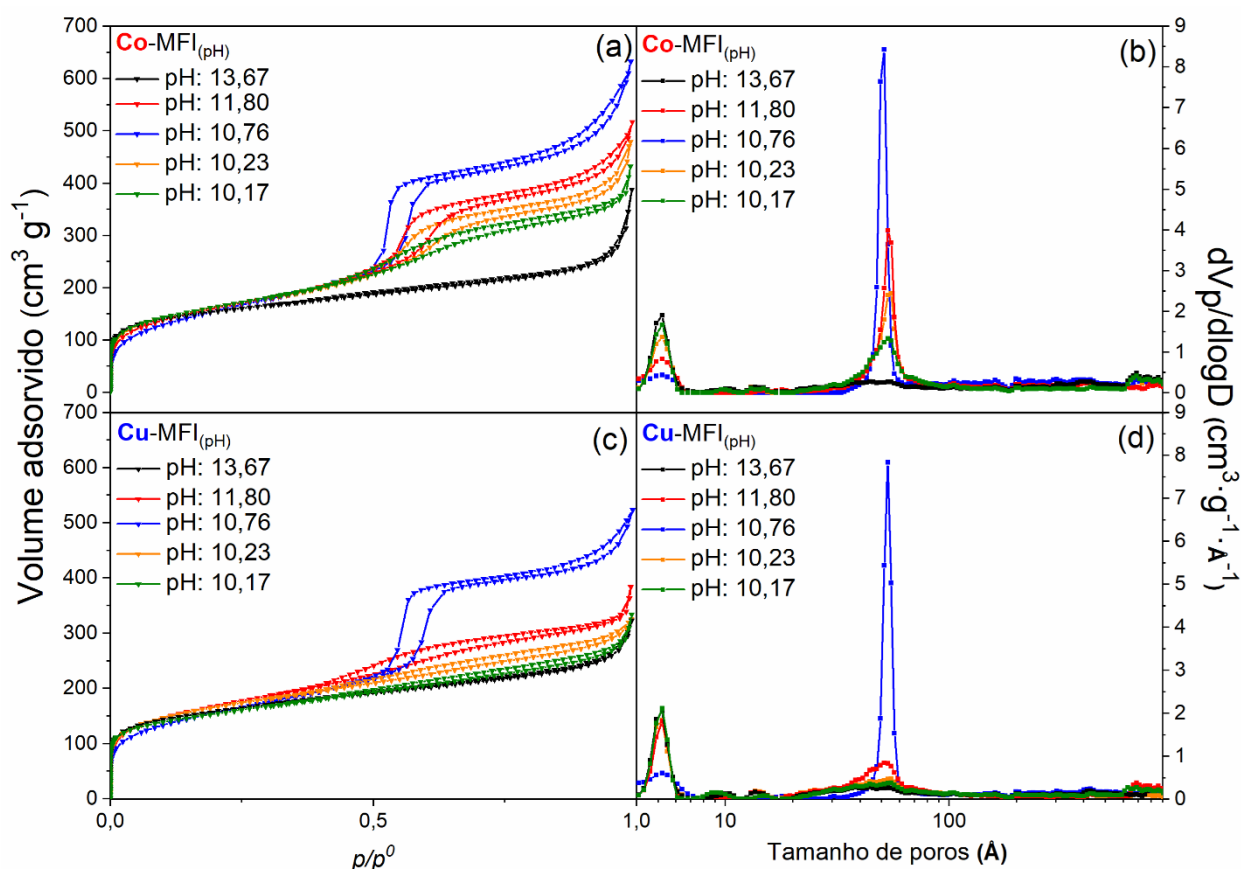


Figura 4.13. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e gráficos de distribuição de tamanho de poros para os materiais sintetizados a partir de soluções de impregnação com diferentes pHs dos materiais com Co (a e b) ou com Cu (c e d).

poros, o que é particularmente relevante, pois combina diferentes escalas de acessibilidade em um mesmo material.

Tabela 4.4. Cristalinidade relativa, propriedades texturais, resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e rendimento molar das sínteses dos materiais obtidos a partir de soluções de impregnação com diferentes pHs.

Amostra	(χ) ^a	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	%M (ICP)	Si/M (teórico)	Si/M (exp)	R ^b
Amostras com cobalto (Co)										
Co-MFI _(13,67)	91%	483	301	182	0,4941	0,1874	2,54	30	38	96%
Co-MFI _(11,80)	91%	523	208	315	0,6281	0,1296	2,88	30	33	95%
Co-MFI _(10,76)	62%	499	118	381	0,8054	0,0734	2,76	30	30	93%
Co-MFI _(10,23)	81%	513	229	284	0,6098	0,1426	3,19	30	33	95%
Co-MFI _(10,17)	88%	512	254	258	0,5498	0,1581	2,92	30	33	93%
Amostras com cobre (Cu)										
Cu-MFI _(13,67)	99%	493	312	181	0,4113	0,1941	3,38	30	30	99%
Cu-MFI _(11,80)	89%	530	253	277	0,4892	0,1579	3,09	30	33	94%
Cu-MFI _(10,76)	73%	494	172	322	0,6660	0,1073	3,03	30	30	94%
Cu-MFI _(10,23)	93%	521	275	246	0,4143	0,1713	3,70	30	36	88%
Cu-MFI _(10,17)	96%	478	307	171	0,4246	0,1911	2,84	30	33	91%
Amostra sintetizada sem metais										
Si-MFI _(s/ M) ^c	98%	496	330	166	0,4528	0,2058	-	-	-	96%

^a χ (%): cristalinidade relativa, calculada a partir das bandas em 550 cm⁻¹ (anel de 5 membros da MFI) e 450 cm⁻¹ (dobramento T–O–T) obtidas por FTIR das amostras antes da calcinação.

^b R (%): rendimento molar da síntese = mol de SiO₂ no XG/mol de SiO₂ na zeólita, calculado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TG).

^c O pH da solução empregada na síntese sem metais foi de 10,61.

É importante notar que variações observadas, tanto da cristalinidade relativa, discutida anteriormente, como das propriedades texturais, se demonstram mais graduais nas amostras contendo Co, ao passo que nos materiais com Cu, as mudanças foram mais marcantes em pH 10,76. Já a amostra sintetizada sem metais, com pH da solução igual a 10,61, apresenta valores altos de S_{micro} e V_{micro} , e S_{ext} inferior aos demais, evidenciando a predominância de microporos zeolíticos. Esta observação pode sugerir que,

além do pH, as propriedades texturais também são influenciadas pela presença dos metais durante o processo de cristalização.

Os mesoporos observados nestes materiais são atribuídos às micelas formadas pelo organossilano anfifílico (TPOAC) empregado na síntese do XG. A interação dessas micelas com a matriz de sílica revela-se particularmente sensível às condições de pH e à presença de metais durante o processo de cristalização, sugerindo a existência de uma faixa ideal em que se estabelece um equilíbrio entre a preservação da organização mesoporosa, conferida pelas micelas, e a formação da microporosidade intrínseca da zeólita. Esse comportamento explica a evolução observada nos dados de cristalinidade e propriedades texturais, bem como nas isotermas de adsorção-dessorção e gráfico de distribuição de tamanho de poros.

A análise dos dados de ICP-OES para diferentes pHs de solução de impregnação também estão apresentados na Tabela 4.4. Para ambos os sistemas, Co e Cu, observa-se um ponto ótimo em pH 10,76, onde a relação Si/M experimental coincide com o valor teórico, sugerindo uma maior incorporação dos cátions metálicos no material. Valores de pH mais altos ou mais baixos resultam, de modo geral, em desvios discretos da razão ideal, indicando que pequenas alterações no pH podem influenciar também na incorporação dos metais. Esses resultados corroboram a interpretação de que a interação das micelas de TPOAC com a matriz de sílica, ao ser influenciada pelo pH, de modo que em condições ideais se preserva simultaneamente a organização mesoporosa e a microporosidade intrínseca, também pode favorecer a incorporação dos metais nos materiais. Além disso, pode-se observar que os rendimentos das sínteses (Tabela 4.4) ficaram todos acima de 90%, confirmando o sucesso do procedimento via xerogel inclusive para zeólitas impregnadas em soluções de menor alcalinidade quando comparado com as condições empregadas anteriormente.

As imagens de MET apresentadas na Figura 4.14 mostram que todas as amostras apresentam morfologia nanocristalina, com partículas em torno de 200 nm, indicando que o pH da solução de impregnação não exerce influência significativa sobre a morfologia geral das zeólitas. Diferentes magnificações evidenciam aspectos específicos de cada condição de pH. Em pH 13,67, detectam-se partículas de óxidos metálicos, esféricas para o óxido de cobre

(Figura 4.14a) e em forma de agulha para o óxido de cobalto (Figura 4.14b), evidenciando que, além de menores valores de ICP-OES, a incorporação dos cátions não ocorreu de forma homogênea. Com a redução do pH para 11,74 (Figura 4.14c), essas partículas deixam de ser observadas, enquanto surgem agregados de nanounidades de zeólita e, em partículas maiores, planos cristalinos visíveis (destacados no quadrado inferior da imagem com zoom). Essa observação reforça que a cristalinidade dos materiais permanece elevada, apesar da mesoporosidade indicada pelas isotermas e gráfico de PSD, em acordo com os resultados de DRX. No material com Co em pH 10,76 (Figura 4.14d), não se observam óxidos metálicos nem material amorfo, e as partículas apresentam formas regulares, compatíveis com a estrutura nanocristalina. Para pHs ainda menores, 10,23 (Figura 4.14e) e 10,17 (Figura 4.14f), pequenas partículas de óxidos de cobalto reaparecem ao redor e no interior das partículas da zeólita, reforçando que pH 10,76 corresponde à condição mais favorável para a incorporação metálica.

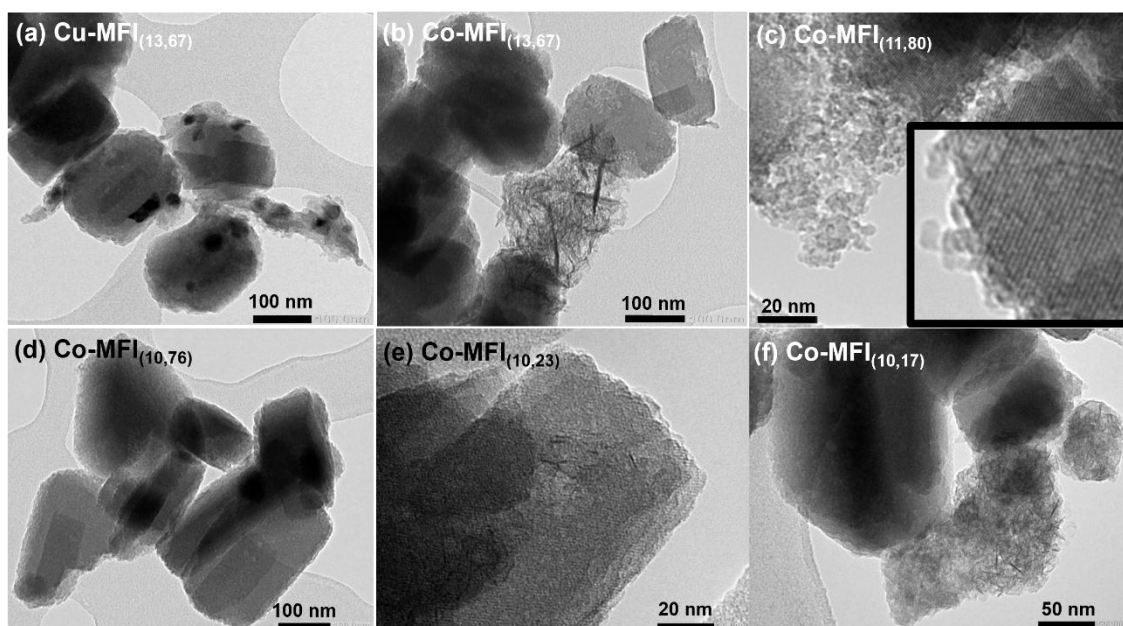


Figura 4.14. Imagens de MET obtidas para os materiais sintetizados com soluções de impregnação com diferentes pHs: 13,67 (a e b, para Cu e Co, respectivamente), 11,80 (c), 10,76 (d) 10,23 (e) e 10,17 (f) para as amostras com Co.

Embora as imagens apresentadas a partir de pH 11,74 incluam apenas as amostras com Co, os materiais contendo Cu seguem a mesma tendência,

indicando comportamento análogo para ambos os sistemas metálicos. Por fim, apesar do uso do agente silanizante anfifílico TPOAC, responsável pela formação de nanoestruturas dendríticas na presença de alumínio, e da maior incorporação de metais observada nas amostras deste estudo, não foi detectada a formação de nenhuma morfologia dendrítica em qualquer condição estudada.

Os resultados discutidos até o momento demonstram que o pH da solução de impregnação modula as propriedades texturais, a cristalinidade relativa e a incorporação de metais nos materiais. A condição de pH 10,76 apresentou os resultados mais promissores, pois conciliou a microporosidade zeolítica com a mesoporosidade uniforme, o que conferiu aos materiais maior acessibilidade. Assim, decidiu-se fixar esse valor de pH para a etapa seguinte, em que se avaliou a influência do tempo de cristalização sobre essas propriedades, a fim de investigar se períodos mais longos poderiam favorecer o aumento da cristalinidade sem comprometer a mesoporosidade organizada pelas micelas de TPOAC.

4.3.2.3. *Estudo cinético*

Para essa avaliação, foi conduzido um estudo cinético, fixando o pH em 10,76, com tempos de cristalização de 6 h, 12 h, 1 dia, 2 dias e 3 dias, de modo a acompanhar a evolução estrutural ao longo do tempo. Os difratogramas obtidos para os materiais com Co e Cu estão apresentados na Figura 3.15a e b, respectivamente.

Observa-se que, mesmo após apenas 6 horas, os materiais já apresentam o padrão de difração da estrutura MFI, com picos característicos que se intensificam proporcionalmente ao tempo de cristalização. Essa tendência se reflete nos valores de cristalinidade relativa, calculados a partir das bandas de FTIR (conforme descrito na seção anterior) e apresentados na Tabela 4.5. Para ambos os metais, a maior parte do aumento desse parâmetro ocorre nas primeiras 12 h, quando a cristalinidade relativa passa de 44% para 62%, seguida de um crescimento mais gradual até atingir 89% em 3 dias nos materiais com cobalto. Nos materiais com cobre, o incremento inicial é ainda mais acentuado, com cristalinidade relativa alcançando 78% nas primeiras 12 h e atingindo valores elevados de 95 e 98% em 1 e 2 dias, respectivamente. De modo geral,

os materiais com cobre apresentam cristalinidade ligeiramente superior àqueles com cobalto ao longo de todo o período de cristalização.

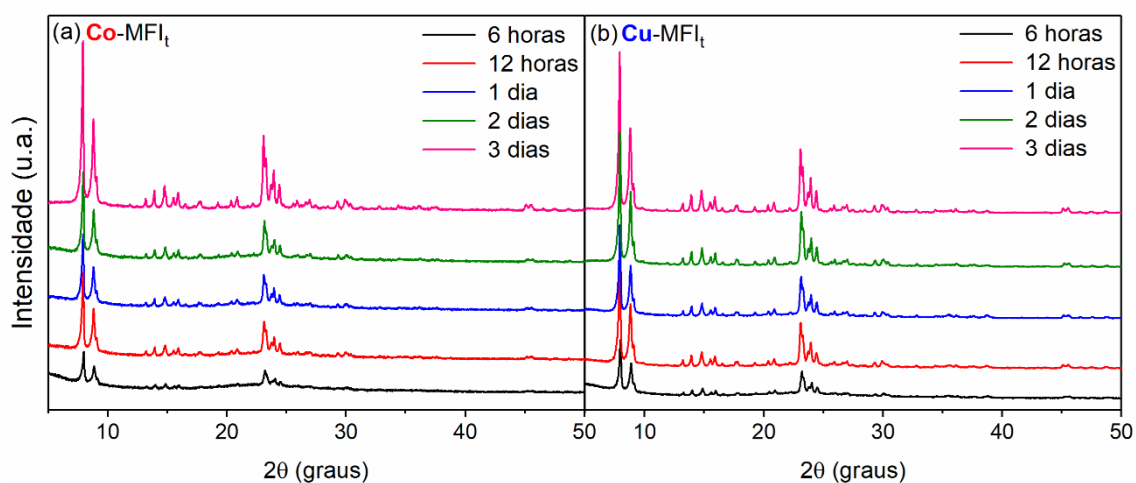


Figura 4.15. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com diferentes tempos de cristalização, em pH fixo de 10,76, para os materiais com cobalto (a) e cobre (b).

Tabela 4.5. Cristalinidade relativa e propriedades texturais das sínteses dos materiais obtidos com diferentes tempos de cristalização.

Amostra	(χ) ^a	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	Tamanho de poro (Å)
Amostras com cobalto (Co)							
Co-MFI _(6h)	44%	527	67	460	0,9526	0,0418	44,2
Co-MFI _(12h)	62%	505	133	371	0,8369	0,0830	49,5
Co-MFI _(1d)	62%	499	118	381	0,8054	0,0734	51,4
Co-MFI _(2d)	65%	489	120	369	0,8202	0,0750	57,0
Co-MFI _(3d)	89%	497	296	201	0,4683	0,1846	-
Amostras com cobre (Cu)							
Cu-MFI _(6h)	55%	549	101	448	0,9135	0,0628	45,7
Cu-MFI _(12h)	78%	533	191	342	0,7391	0,1190	51,4
Cu-MFI _(1d)	73%	494	172	322	0,6660	0,1073	53,3
Cu-MFI _(2d)	95%	483	345	138	0,4324	0,2151	55,1
Cu-MFI _(3d)	98%	481	313	168	0,4798	0,1951	-

^a χ (%): cristalinidade relativa, calculada a partir das bandas em 550 cm⁻¹ (anel de 5 membros da MFI) e 450 cm⁻¹ (dobramento T–O–T) obtidas por FTIR das amostras antes da calcinação.

Essa evolução estrutural ao longo do tempo se reflete diretamente nas propriedades texturais, como observado na Figura 4.16, onde estão representadas as isotermas de adsorção-dessorção de argônio (a e c) e os gráficos de distribuição de tamanho de poros (b e d). Para os tempos mais curtos (6h a 1 dia para o cobre, e 6h a 2 dias para o cobalto), as isotermas exibem perfil do tipo IV, com *loop* de histerese intermediário entre H1 e H4, indicando a presença de mesoporos uniformes.^[315] Nos gráficos de PSD, observa-se baixa contribuição de microporos e picos intensos e estreitos de mesoporos, centrados inicialmente em ~45 Å que se deslocam para ~55 Å com o aumento do tempo de cristalização. Com o aumento adicional do tempo de cristalização, observa-se uma transição gradual do perfil predominantemente mesoporoso (tipo IV) para isotermas mistas dos tipos IV e I, culminando, nos tempos mais longos, em isotermas mais próximas do tipo I, em concordância com o aumento progressivo da microporosidade e a redução do volume total de poros observados na Tabela 4.5. Esse deslocamento sugere que os mesoporos oriundos das micelas formadas pelo organossilano anfifílico (TPOAC) vão se tornando

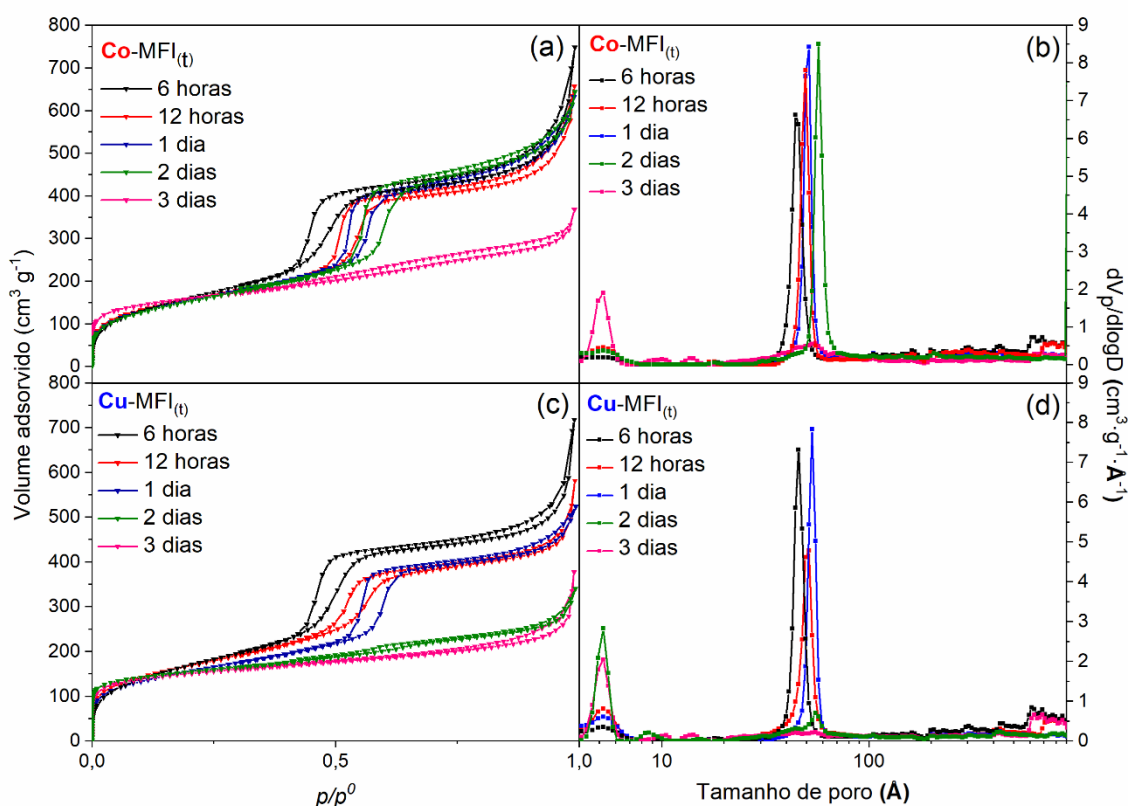


Figura 4.16. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e gráficos de distribuição de tamanho de poros referente ao estudo cinético de cristalização dos materiais com Co (a e b) e Cu (c e d).

progressivamente maiores à medida que a estrutura se reorganiza, antes da redução gradual da rede mesoporosa que acompanha a consolidação da estrutura microporosa e cristalina da MFI.

Com o avanço do tempo de cristalização, as isotermas evoluem para perfis do tipo I, típicos de materiais microporosos, e os gráficos de PSD mostram crescimento dos microporos concomitante à redução dos mesoporos. Essa tendência se traduz nas propriedades texturais resumidas na Tabela 4.5, em que se observa que, de maneira geral, S_{micro} e V_{micro} aumentam progressivamente com o tempo de cristalização, coerente com a formação da estrutura cristalina da MFI, enquanto S_{ext} e V_{total} diminuem devido à redução da mesoporosidade proveniente do xerogel de partida. A S_{BET} permanece em torno de $500\text{--}550\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, indicando que a redistribuição entre micro e mesoporos ocorre sem alterações significativas na área total disponível. Cabe destacar que, para os mesmos tempos de cristalização, os valores de V_{micro} e S_{micro} são maiores nas amostras com cobre em comparação às de cobalto, em concordância com os dados de cristalinidade relativa discutidos anteriormente.

Entre os tempos de cristalização avaliados, observa-se uma faixa em que os microporos característicos da estrutura MFI estão sendo definidos, enquanto a organização mesoporosa do xerogel é parcialmente preservada (12 h a 2 dias para o cobalto e 12 h a 1 dia para o cobre). Essa condição é evidenciada no gráfico da Figura 4.17, que relaciona a cristalinidade relativa dos materiais à superfície externa associada à mesoporosidade. Nota-se que, dentro dessa faixa, o tempo de 1 dia se mostra mais adequado, pois em ambas as séries os materiais apresentam simultaneamente microporos da rede cristalina e mesoporos de distribuição estreita e tamanho bem definido. Esse equilíbrio resulta em uma estrutura hierárquica, capaz de combinar diferentes escalas de acessibilidade em um único material, conforme já discutido na seção anterior.

A análise dos teores metálicos obtidos por ICP-OES apresentados na Tabela 4.6 indica que não há relação direta entre o tempo de cristalização e o grau de impregnação dos metais. Observa-se, entretanto, que a razão experimental Si/M se aproxima mais dos valores teóricos nas amostras sintetizadas com 1 dia. Para tempos mais longos de cristalização, a razão Si/M tende a se afastar novamente do valor esperado, evidenciando que 1 dia

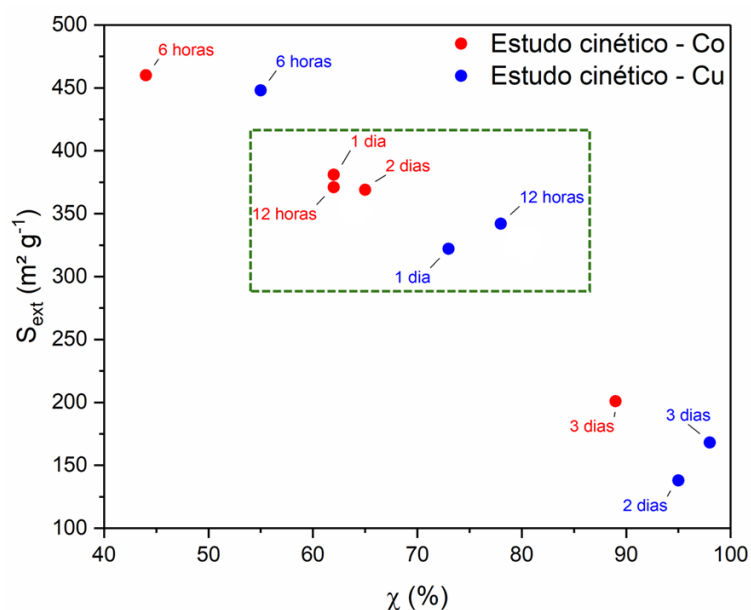


Figura 4.17. Relação entre cristalinidade relativa e superfície externa dos materiais ao longo do estudo cinético.

proporciona maior equilíbrio estrutural e composicional, sendo esses materiais os que reúnem as propriedades estruturais e texturais mais promissoras da série. Além disso, os rendimentos molares obtidos em todas as sínteses permaneceram acima de 90%, confirmando a eficiência e a reprodutibilidade da rota via xerogel empregada neste trabalho.

Tabela 4.6. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais, e rendimento molar das sínteses conduzidas para o estudo cinético.

Amostra	%M (ICP)	Si/M (teórico)	Si/M (exp)	R ^a
Amostras com cobalto (Co)				
Co-MFI _(6h)	2,73	30	35	95%
Co-MFI _(12h)	2,73	30	35	100%
Co-MFI _(1d)	3,19	30	30	93%
Co-MFI _(2d)	2,96	30	32	97%
Co-MFI _(3d)	2,50	30	38	95%
Amostras com cobre (Cu)				
Cu-MFI _(6h)	2,82	30	36	92%
Cu-MFI _(12h)	2,90	30	35	100%
Cu-MFI _(1d)	3,70	30	30	94%
Cu-MFI _(2d)	3,23	30	32	99%
Cu-MFI _(3d)	3,16	30	32	100%

^a R (%): rendimento molar da síntese = mol de SiO₂ no XG/mol de SiO₂ na zeólita, calculado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TG).

As imagens de MET da Figura 4.18 mostram que todas as amostras apresentam morfologia nanocristalina, com partículas em torno de 200 nm, indicando que o tempo de cristalização não altera significativamente a morfologia geral das zeólitas. Diferentes magnificações evidenciam aspectos específicos de cada condição e permitem acompanhar a evolução das partículas de MFI ao longo do estudo cinético. Nas sínteses de 6 horas, observa-se uma mistura de partículas zeolíticas e contribuição significativa de material amorfo do xerogel de partida, sendo especialmente nítida na Figura 4.18a a transição entre a fase amorfa e as partículas cristalinas. Com 12 horas de cristalização, a presença de material amorfo diminui, em acordo com o incremento inicial de cristalinidade relativa. As amostras com 1, 2 e 3 dias mostram partículas bem cristalizadas, sem vestígios de material amorfo ou óxidos metálicos. Esses resultados reforçam os demais dados apresentados, evidenciando elevados valores de cristalinidade relativa e propriedades texturais compatíveis com zeólitas MFI microporosas e cristalinas, conforme esperado.

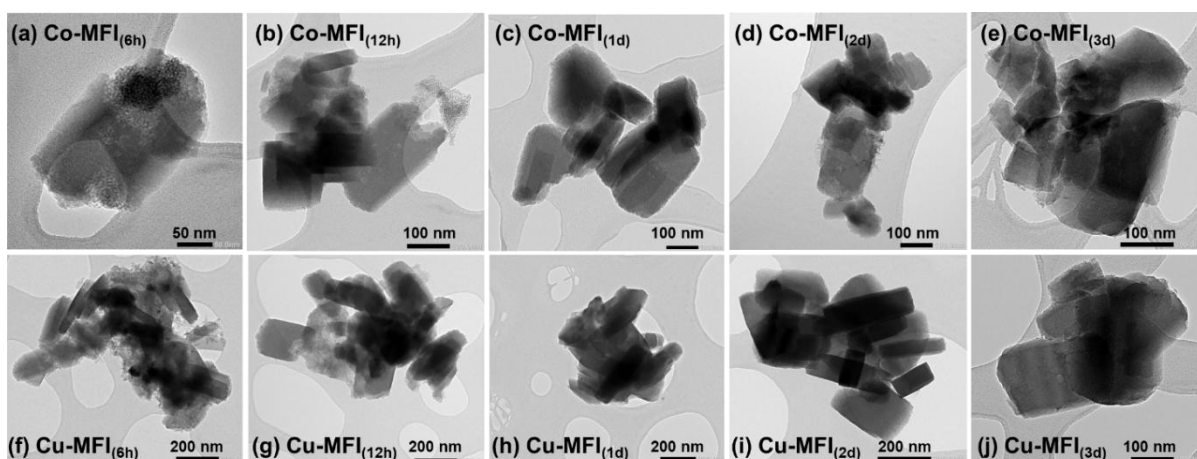


Figura 4.18. Imagens de MET dos materiais sintetizados com diferentes tempos de cristalização. As imagens a–e correspondem às amostras com cobalto e f–j às amostras com cobre, abrangendo tempos de 6 h a 3 dias.

Durante o estudo de incorporação de Co ou Cu na estrutura MFI, verificou-se que, independentemente da fonte metálica utilizada, do pH da solução de impregnação, do tempo de cristalização, das propriedades texturais ou mesmo do percentual de incorporação dos metais, nenhuma amostra apresentou morfologia dendrítica, mesmo na presença de TPOAC. A não ocorrência dessa morfologia foi atribuída à ausência de alumínio nas sínteses, indicando a

existência de um efeito cooperativo entre o agente de silanização anfifílico TPOAC e o alumínio, cuja presença é essencial para a formação desse arranjo estrutural. Com base nessa observação, realizou-se um estudo de coinserção de Al e Co, bem como de Al e Cu, cujos resultados serão apresentados e discutidos na próxima seção (4.3.3).

Entre as condições avaliadas, destacaram-se os materiais sintetizados em pH 10,76 e 1 dia de cristalização, que apresentaram propriedades texturais interessantes, resultantes de um equilíbrio favorável entre microporosidade e mesoporosidade. Essas amostras foram selecionadas para análises complementares de acidez em função da temperatura (Figura 4.19). Os resultados confirmam a ausência de sítios de Brønsted, como esperado pela ausência de alumínio na estrutura, e evidenciam apenas a presença de sítios de Lewis atribuídos aos cátions de Co e Cu incorporados. Entre eles, o Cu-MFI_(10,76) apresentou valores relativamente mais elevados, indicando maior densidade e estabilidade de sítios Lewis em comparação ao Co-MFI_(10,76). Embora esses valores sejam inferiores à acidez total normalmente observada em zeólitas contendo alumínio, dominada por sítios Brønsted, demonstram que a incorporação metálica confere aos materiais sítios de Lewis acessíveis.

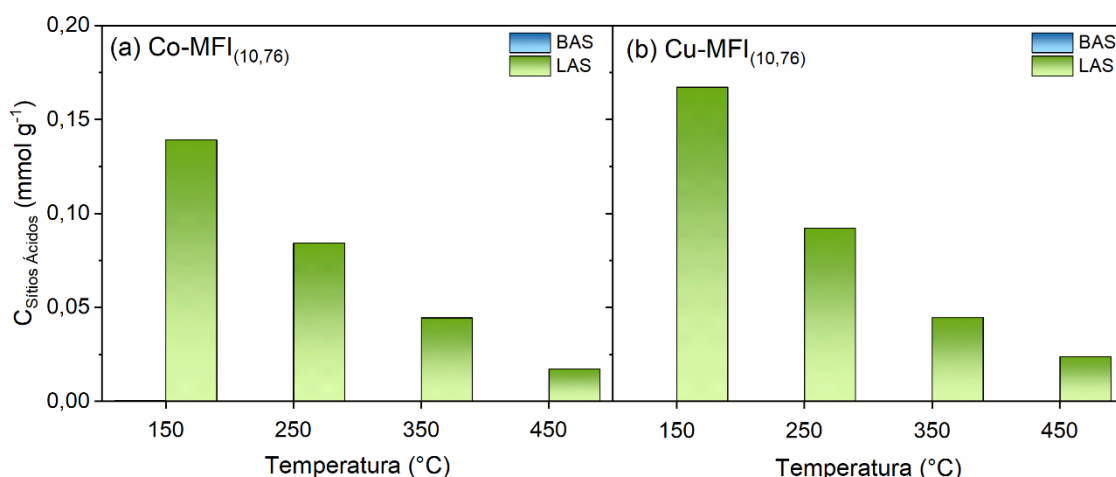


Figura 4.19. Concentração de sítios ácidos em função da temperatura para os materiais Co-MFI_(10,76) e Cu-MFI_(10,76).

Com o objetivo de aprofundar a caracterização dos materiais selecionados, buscou-se complementar a avaliação da incorporação dos metais com análises de microscopia eletrônica de transmissão em modo de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (STEM-EDS). A Figura 4.20 apresenta os

resultados obtidos para a amostra Co-MFI_(10,76), sintetizada em pH 10,76 e 1 dia de cristalização. O espectro global (Figura 4.20a) confirma a presença de Si, O e Co. A razão atômica Si/Co $\approx$ 36,6, estimada por EDS, é compatível em ordem de grandeza com valor teórico empregado na síntese (Si/Co molar = 30), em consonância com os resultados de ICP-OES. A imagem sobreposta (Figura 4.20b) evidencia a dispersão relativamente uniforme do cobalto ao longo da partícula analisada, enquanto os mapas elementares (Figuras 4.20c–e) revelam uma distribuição homogênea dos elementos constituintes. Esses resultados ilustram a presença de Co no material, com boa dispersão e sem formação de aglomerados segregados detectáveis na escala de resolução da técnica.

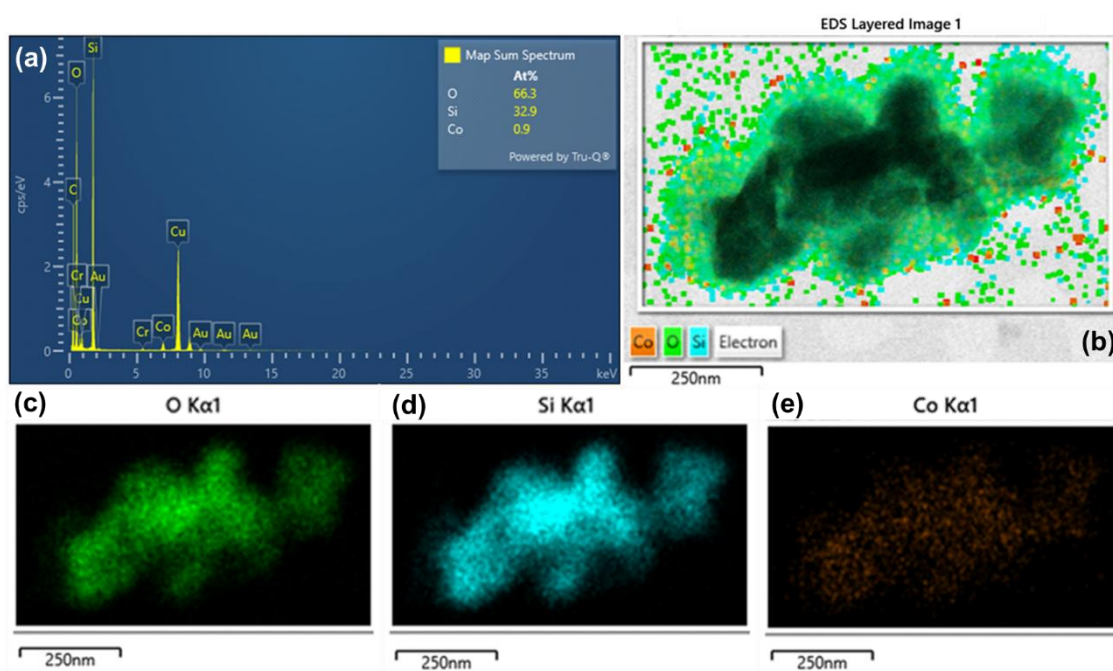


Figura 4.20. Análises de STEM-EDS da amostra Co-MFI_(10,76): (a) espectro global; (b) imagem sobreposta dos elementos; (c–e) mapas elementares de Si, O e Co.

De modo complementar, a Figura 4.21 mostra os resultados de STEM-EDS para a amostra Cu-MFI_(10,76). A micrografia eletrônica (Figura 4.21a) apresenta partículas nanocristalinas típicas da morfologia MFI, enquanto o espectro global de EDS (Figura 4.21b) indica a presença de Cu na ordem de 1,5%, em concordância com os resultados quantitativos previamente discutidos. A razão atômica Si/Cu $\approx$ 31, obtida pela microanálise, está bastante próxima do valor calculado a partir da síntese (Si/Cu molar = 30). Ressalta-se que, para esta análise, foi utilizado um suporte sem cobre (composto principalmente por Ni/Au),

de modo que o pico de Cu observado pode ser atribuído exclusivamente à amostra. Também aparecem sinais residuais de Na, Cl, K e Ca, provavelmente decorrentes de contaminação durante o preparo da amostra, sem indícios de segregação metálica na região analisada. Apesar da ausência de mapas elementares para essa amostra, a microanálise confirma a presença de Cu no material e sugere, de forma semelhante ao observado para o Co, que o metal se encontra distribuído de maneira dispersa, sem sinais de segregação em escala detectável pela técnica.

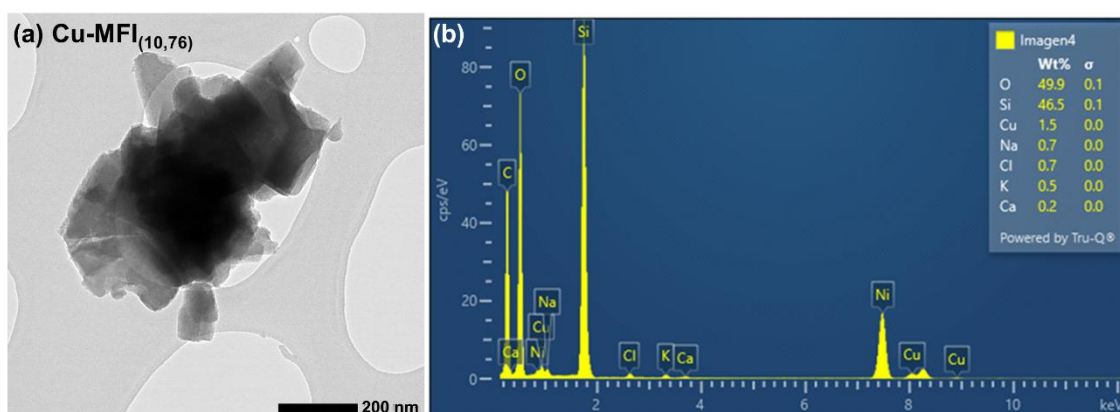


Figura 4.21. Análises de TEM-EDS da amostra Cu-MFI_(10,76): (a) micrografia eletrônica de transmissão; (b) espectro global de EDS.

De forma geral, os resultados discutidos nesta seção demonstram que o pH da solução de impregnação e o tempo de cristalização influenciam diretamente a cristalinidade, as propriedades texturais e o grau de incorporação de Co e Cu na zeólita MFI. A análise conjunta das técnicas de DRX, FTIR, adsorção de argônio, ICP-OES e MET/STEM-EDS permitiu identificar condições promissoras para a obtenção de materiais com estrutura hierárquica de poros e incorporação metálica eficiente. Embora uma compreensão ainda mais aprofundada dos estados de coordenação e da natureza química dos metais incorporados exija o emprego de técnicas avançadas baseadas em luz síncrotron, como espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e microfluorescência de raios X (μ -XRF), os resultados obtidos fornecem informações relevantes sobre a incorporação dos metais e indicam uma dispersão adequada nos materiais sintetizados.

Em especial, as amostras sintetizadas em pH 10,76 e 1 dia de cristalização apresentaram maior equilíbrio estrutural e textural, conciliando a

microporosidade típica da estrutura MFI com a manutenção de mesoporos adicionais provenientes do xerogel de partida, resultando em uma arquitetura hierárquica de poros. Essa característica é relevante por combinar diferentes escalas de acessibilidade em um mesmo material e motivou a escolha dessas condições para sínteses em maior escala, visando sua futura aplicação como suportes catalíticos para complexos de níquel na oligomerização do etileno. Os resultados dessas sínteses em escala ampliada serão apresentados na Seção 4.3.4.

4.3.3. Estudo da coinserção de Al/Co e Al/Cu na zeólita MFI

Nesta etapa do trabalho, investigou-se a coinserção de alumínio e dos metais de transição Co ou Cu na estrutura MFI, visando avaliar a influência simultânea desses heteroátomos sobre as propriedades estruturais e texturais dos materiais. Inicialmente, foram conduzidas sínteses a partir do xerogel contendo apenas silício (**XG-Si**), adicionando-se simultaneamente a fonte de alumínio (IPA) e a fonte metálica (MCl_2) na solução de impregnação com TPAOH a 20%. Em seguida, considerando as observações obtidas nas seções anteriores, nas quais se verificou melhora na incorporação metálica em condições menos alcalinas, avaliaram-se pH reduzidos de 10,60 e 11,64. Nessa etapa, passou-se a empregar também o **XG-Si/Al** (Si/Al=40), no qual o alumínio foi incorporado já na fase de hidrólise dos alcóxidos durante a síntese do xerogel. Por fim, com base nos resultados obtidos, optou-se por manter o uso do **XG-Si/Al** e reestabelecer a condição alcalina original com TPAOH a 20% na solução de impregnação. Os resultados decorrentes dessas variações de síntese são apresentados e discutidos a seguir.

4.3.3.1. Impregnação no XG-Si (TPAOH 20%, IPA + MCl_2)

Os materiais obtidos foram inicialmente caracterizados por difração de raios X (DRX), e os difratogramas das amostras contendo Co e Cu estão apresentados nas Figuras 4.22a e b, respectivamente. Ambos os materiais exibiram os picos de difração típicos da zeólita com estrutura MFI, sem evidência de fases cristalinas de óxidos de cobalto ou cobre. Esses resultados sugerem

que, se presentes, os metais encontram-se altamente dispersos ou distribuídos em domínios menores que o limite de detecção da técnica de DRX.

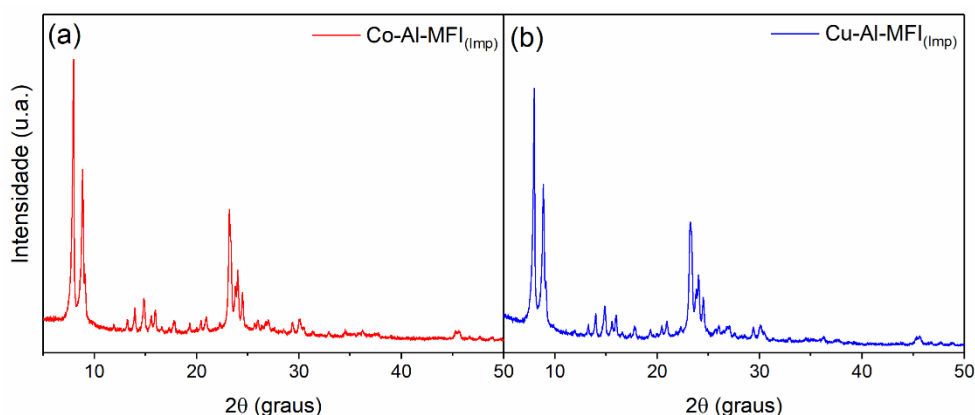


Figura 4.22. Difratomogramas de raios X dos materiais sintetizados por impregnação de IPA e MCl_2 em presença de TPAOH 20%, para Co (a) e Cu (b).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresentadas na Figura 4.23 confirmam a formação de zeólitas com morfologia dendrítica nas condições empregadas para ambos os metais. De maneira semelhante às amostras obtidas com diferentes razões Si/Al (seção 4.3.1), as partículas exibem dimensões próximas de 250 nm. Contudo, diferentemente do observado anteriormente, as partículas geradas nesta condição apresentam morfologia que remete a estruturas do tipo *core-shell*, caracterizadas por um núcleo mais denso do qual se projetam os ramos externos, indicando certa distorção morfológica causada pela incorporação dos metais no gel de cristalização. Observa-se ainda, apesar da ausência de sinais de óxidos metálicos nos difratogramas de DRX, a presença de partículas em formato de agulha (para as amostras com Co) e de esferas (para as com Cu), sugerindo a formação de óxidos metálicos e indicando baixa incorporação dos metais à estrutura zeolítica.

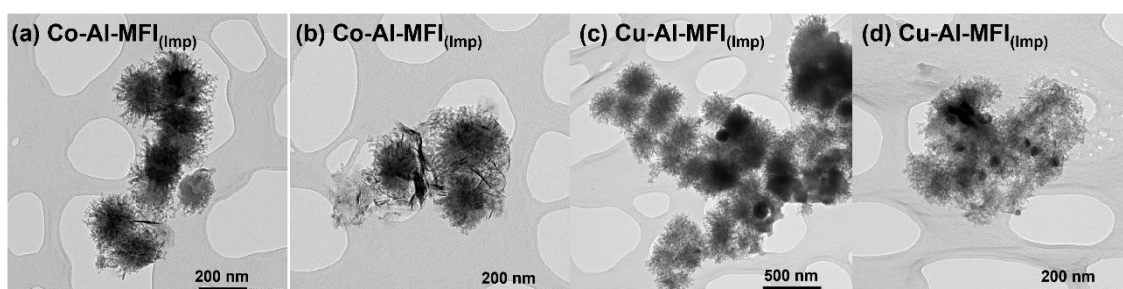


Figura 4.23. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais sintetizados através da co-inserção de Al/Co (a e b) e Al/Cu (c e d).

A distorção morfológica observada nas partículas dendríticas em relação às sínteses com apenas Si e Al também pode ser apreciada em termos de propriedades texturais. A Figura 4.24 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de argônio, bem como os gráficos de PSD e o volume acumulado de poros para as amostras impregnadas com Co ou Cu. Assim como nos materiais dendríticos anteriormente descritos na Seção 4.1.1, as isotermas confirmam a presença de microporosidade, evidenciada pelo rápido aumento de adsorção em $p/p^0 < 0,1$ e pelo pico estreito em $\sim 0,52$ nm nos gráficos de PSD. O crescimento gradual do volume adsorvido em $p/p^0 \approx 0,2-0,8$ reflete a contribuição de mesoporos interpartículas gerados pelo empacotamento das nanounidades, enquanto o *loop* de histerese tipo H3 em $p/p^0 > 0,8$ e a cauda da PSD para maiores diâmetros indicam a presença de macroporos.^[315] Comparativamente, os materiais contendo Cu apresentam maior volume acumulado de poros e contribuição mais pronunciada de meso e macroporos, enquanto os contendo Co exibem maior fração de microporos, em boa concordância com os dados de propriedades texturais apresentados na Tabela 4.7.

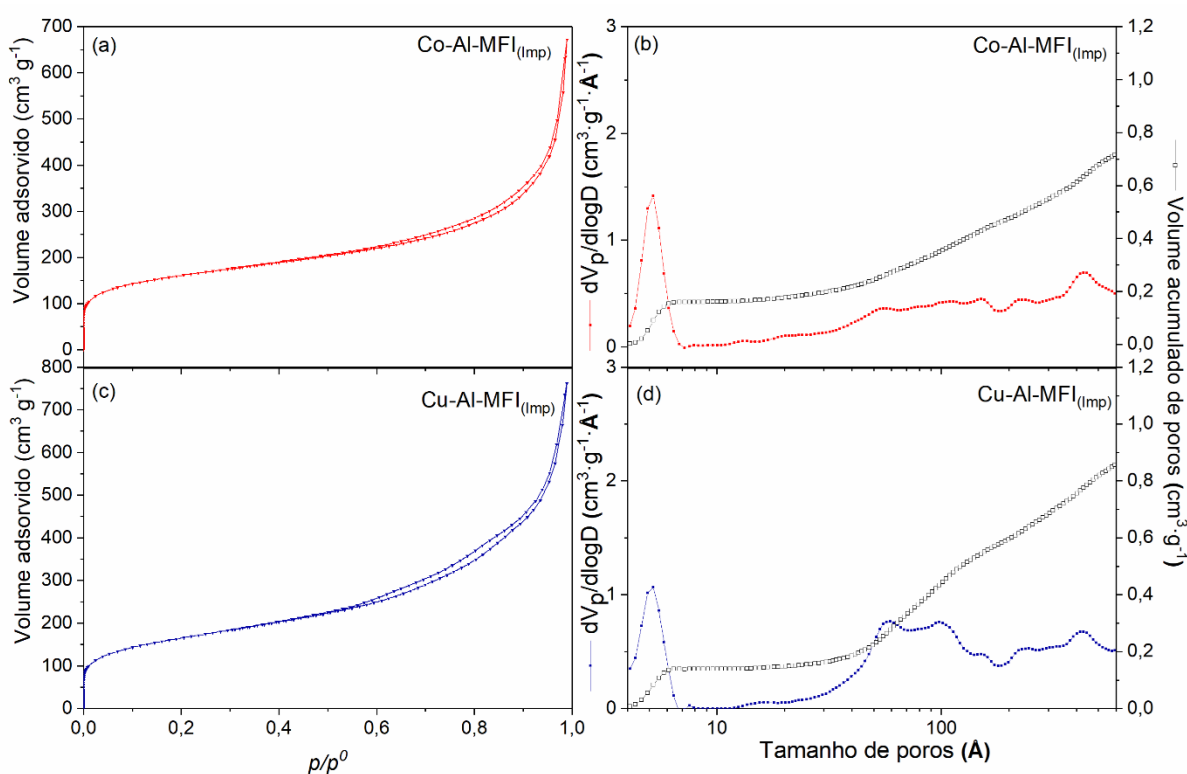


Figura 4.24. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e sua respectiva distribuição de tamanho de poros para os materiais sintetizados com Co (a e b) e Cu (c e d).

Os valores de área BET para ambos os materiais impregnados são elevados (superiores a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), o que demonstra a manutenção de uma porosidade total elevada. A amostra Co-Al-MFI_(Imp) apresenta maior contribuição de microporosidade, tanto em área (S_{micro}) quanto em volume (V_{micro}), corroborando o pico mais intenso de microporos observado nos gráficos de PSD. Já a amostra Cu-Al-MFI_(Imp) exibe valores mais altos de S_{ext} e volume total de poros, sugerindo maior contribuição de porosidade secundária e melhor acessibilidade aos poros. A inclusão dos valores correspondentes ao material de referência Al-MFI(d)₍₄₀₎ na Tabela 4.7 permite observar que os materiais impregnados apresentam apenas pequenas variações de S_{micro} e S_{ext} em relação à zeólita sem metais, refletindo ajustes no balanço entre microporos e meso/macroporos, possivelmente relacionados à reorganização dos espaços interpartículas durante o processo de impregnação.

Tabela 4.7. Propriedades texturais dos materiais impregnados com Co ou Cu, comparadas ao material Al-MFI(d)₍₄₀₎ sintetizado na mesma razão Si/Al = 40.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)
Co-Al-MFI _(Imp)	507	257	250	0,8555	0,1601
Cu-Al-MFI _(Imp)	523	223	300	0,9709	0,1392
Al-MFI(d) ₍₄₀₎ ^a	524	255	269	0,9824	0,1590

^a Material sintetizado na ausência de metais, no estudo da variação Si/Al (Seção 4.1.1).

Além das características texturais, a incorporação dos metais e do alumínio nas amostras também pode ser avaliada a partir das razões Si/M experimentais (Tabela 4.8). Observa-se que as razões Si/Co e Si/Cu experimentais estão acima dos valores teóricos, indicando uma baixa incorporação dos metais aos materiais. Por outro lado, a razão Si/Al experimental se aproxima da razão teórica, evidenciando que o alumínio apresentou boa incorporação na estrutura das zeólitas. Em todos os casos, os rendimentos molares das sínteses permaneceram elevados, superiores a 90 %, indicando eficiência no processo de obtenção das amostras dendríticas.

Tabela 4.8. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais, e rendimento molar das sínteses.

Amostra	%M (ICP)		Si/M (teórico)	Si/M (exp)	R ^a
Co-Al-MFI _(Imp)	Co	2,57	30	40	91%
	Al	1,15	40	38	
Cu-Al-MFI _(Imp)	Cu	2,87	30	36	99%
	Al	1,22	40	36	

^a R (%): rendimento molar da síntese = mol de SiO₂ no XG/mol de SiO₂ na zeólita, calculado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TG).

Como a metodologia empregada nesta etapa resultou na baixa impregnação dos metais, evidenciada tanto pela presença de partículas de óxido de cobalto ou cobre observadas nas imagens de MET quanto pelas razões Si/M experimentais calculadas por ICP-OES, decidiu-se explorar estratégias para melhorar a incorporação metálica. Para isso, optou-se por reduzir o pH da solução de impregnação, baseando-se nos resultados das seções anteriores, que mostraram aumento da incorporação de metais em pHs mais baixos. Foram utilizados os pHs de 10,60 e 11,64. Além disso, a metodologia foi adaptada para empregar o **XG-Si/Al**, no qual o alumínio foi incorporado na fase de hidrólise dos alcóxidos durante a síntese do xerogel, de modo que o volume da solução de impregnação seja utilizado exclusivamente para solubilizar a fonte metálica. Os resultados obtidos serão discutidos na subseção seguinte.

4.3.3.2. Impregnação no XG-Si/Al com variação de pH

Os materiais obtidos a partir das impregnações com pH ajustado foram inicialmente caracterizados por difração de raios X (DRX), cujos difratogramas são apresentados na Figura 4.25. As amostras impregnadas com Co, em ambos os pHs testados, apresentaram estrutura predominantemente amorfa, com reflexões de baixa intensidade. Nas amostras contendo Cu, foram observados picos de difração característicos da estrutura MFI, cuja intensidade aumentou no pH 11,64, sugerindo melhor preservação da ordem cristalina da zeólita nesta condição.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) corroboram esses resultados. Para as sínteses com Co, tanto em pH 10,60 (Figura 4.26a–b)

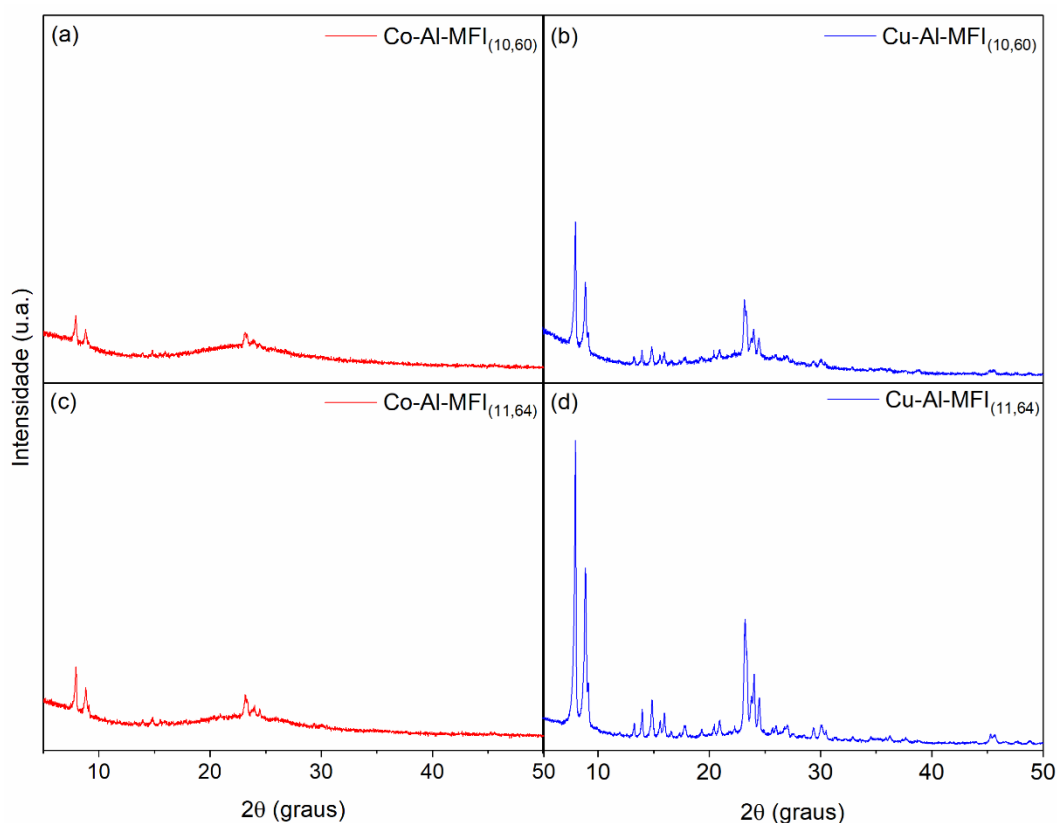


Figura 4.25. Difratogramas de raios X dos materiais impregnados com Co (a e c) e Cu (b e d) em diferentes pHs.

quanto em pH 11,64 (Figura 4.26f–g), observam-se partículas de estrutura predominantemente amorfa, provavelmente correspondentes ao xerogel de partida. Nos materiais com Cu, observa-se uma combinação de fase amorfa com partículas esféricas de óxido de cobre, bem como partículas de morfologia nanocristalina, que explicam as reflexões observadas nos difratogramas. Cabe destacar que, embora o xerogel de partida contenha alumínio, não foram observadas partículas com morfologia dendrítica, possivelmente devido às diferenças de alcalinidade durante a etapa de cristalização.

As morfologias observadas nas imagens de MET refletem-se diretamente nas propriedades texturais dos materiais. As isotermas de fisissorção de argônio e as distribuições de tamanho de poros apresentadas na Figura 4.27 confirmam a coexistência de diferentes tipos de partículas evidenciada nas micrografias. Todas as amostras, independente do metal, exibem três regiões de adsorção bem definidas. Em baixas pressões relativas ($p/p^0 < 0,1$) ocorre um aumento do volume adsorvido, associado ao preenchimento dos microporos. Em pressões intermediárias ($p/p^0 \approx 0,4\text{--}0,8$) observa-se crescimento gradual do volume

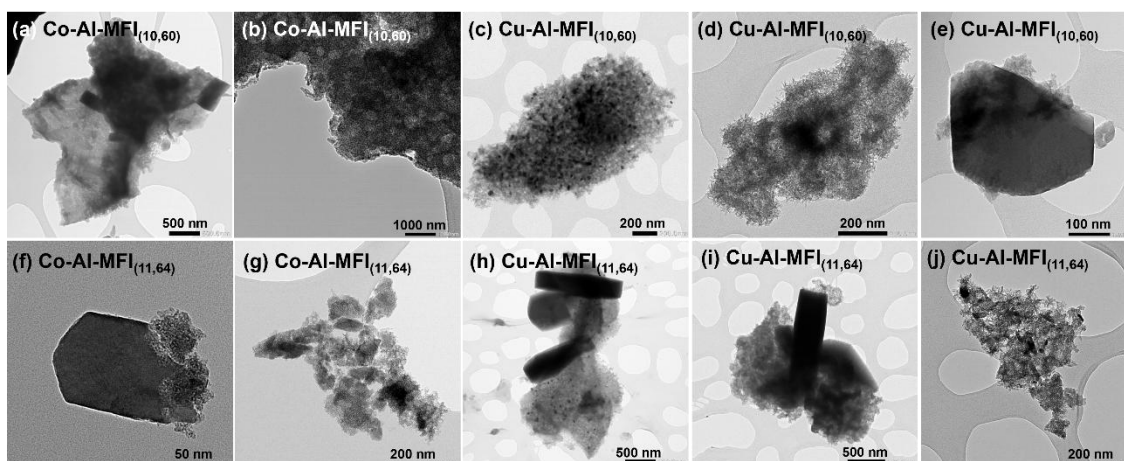


Figura 4.26. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais impregnados com Co e Cu em diferentes pHs.

adsorvido, característico da presença de mesoporos. Finalmente, em pressões elevadas ($p/p^0 > 0,8$) o volume adsorvido aumenta continuamente, indicando porosidade interpartícula e presença de macroporos (>50 nm).

As curvas de PSD confirmam esse comportamento, exibindo um pico de baixa intensidade relacionado à presença de microporos, seguido de um pico intenso e bem definido, correspondente aos mesoporos gerados pelas micelas formadas pelo agente silanizante TPOAC no xerogel de partida. Além disso, observa-se um perfil de distribuição de tamanho de poros de maior diâmetro, semelhante ao observado nos materiais de morfologia dendrítica, sugerindo a existência de porosidade interpartícula. A presença simultânea de micro, meso e macroporos neste caso, decorre da coexistência de fases amorfas e nanocristalinas observada por MET, e não de um controle planejado da estrutura porosa.

Os dados da Tabela 4.9 reforçam essas conclusões e mostram que os materiais obtidos neste estudo diferem substancialmente daqueles discutidos na Seção 4.3.2.2, onde foi avaliada a influência do pH das soluções de impregnação nas propriedades texturais. No estudo prévio, a porosidade hierárquica resultou do balanço entre a microporosidade típica da estrutura MFI e a manutenção de mesoporos do material de partida. No presente estudo, as amostras apresentam S_{BET} e volumes totais de poros mais elevados, refletindo principalmente a contribuição de mesoporos originados das micelas formadas pelo agente silanizante TPOAC presentes no xerogel amorfo. Além disso, os materiais

também apresentaram superfície e volume de microporos menores, o que está de acordo com a baixa cristalinidade observada por DRX.

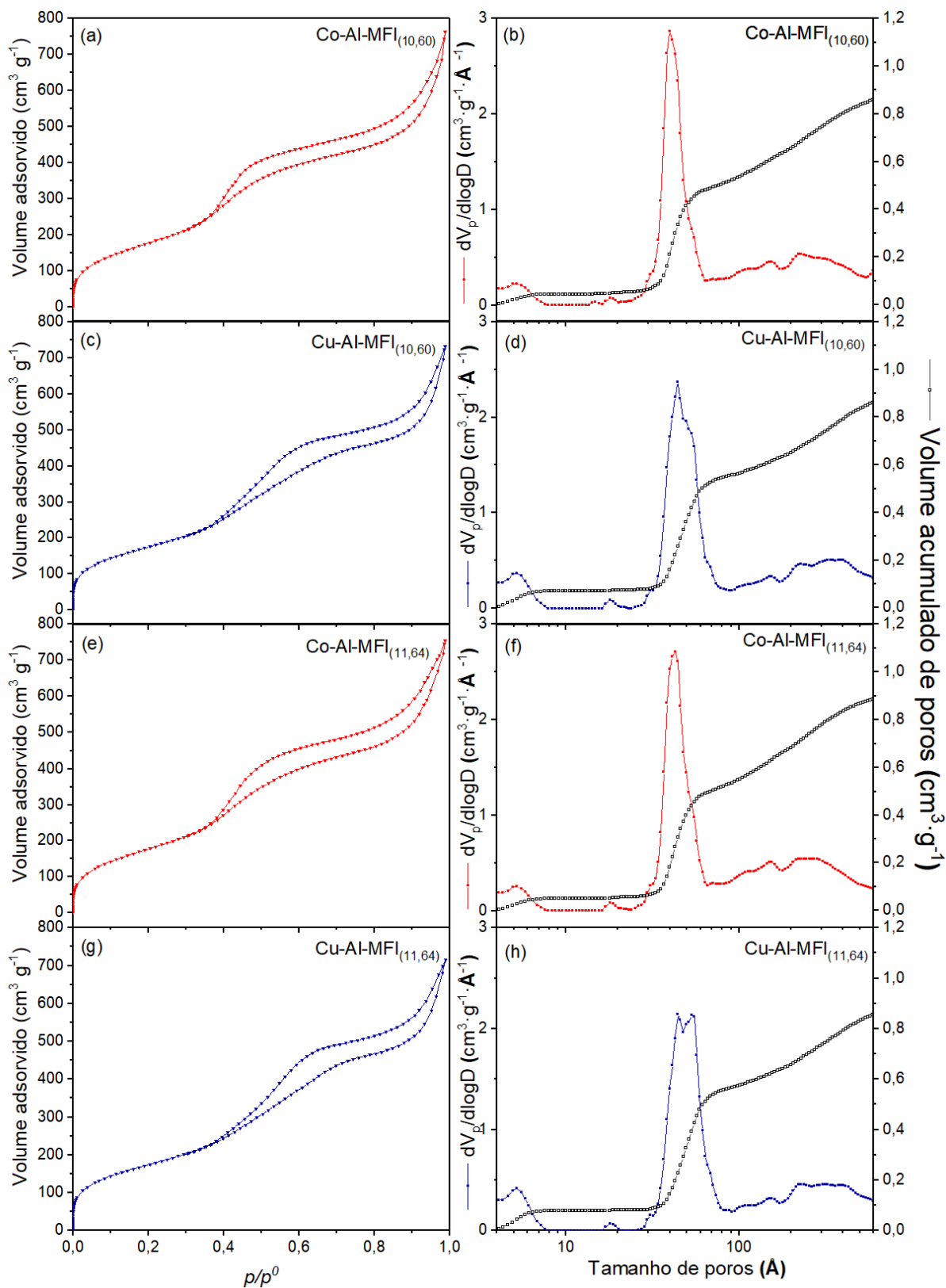


Figura 4.27. Isotermas de fisissorção de argônio e distribuições de tamanho de poros (PSD) para os materiais impregnados com Al/Co e Al/Cu a diferentes pHs.

Tabela 4.9. Propriedades texturais dos materiais impregnados com Co ou Cu, a partir de soluções de impregnação com diferentes valores de pH.

Amostra	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	S_{ext} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)
Co-Al-MFI _(10,60)	581	70	511	0,9717	0,0437
Co-Al-MFI _(11,64)	579	79	500	0,9609	0,0491
Co-MFI _(10,76) ^a	499	118	381	0,8054	0,0734
Cu-Al-MFI _(10,60)	568	111	457	0,9310	0,0694
Cu-Al-MFI _(11,64)	562	124	438	0,9113	0,0770
Cu-MFI _(10,76) ^a	494	172	322	0,6660	0,1073

^a Resultados obtidos no estudo da influência do pH da solução de impregnação (seção 4.3.2.2).

Além disso, nota-se uma diferença evidente entre os sólidos impregnados com Co ou Cu. As amostras contendo Cu apresentam menores valores de S_{ext} , e S_{micro} e V_{micro} mais elevados em comparação com as amostras contendo Co. Esses resultados são coerentes com a maior cristalinidade detectada por DRX nas amostras impregnadas com Cu e sugerem que, neste estudo, a natureza do metal exerceu influência mais pronunciada sobre as propriedades texturais do que a variação do pH da solução de impregnação.

Os resultados de ICP-OES, bem como as razões Si/M teóricas e experimentais, são apresentados na Tabela 4.10. Observa-se que as razões Si/Al experimentais estão muito próximas dos valores teóricos para todas as amostras, indicando bom grau de incorporação de alumínio. Por outro lado, as razões Si/Co e Si/Cu experimentais apresentaram valores mais elevados que os teóricos, sugerindo baixa incorporação desses metais aos sólidos, mesmo nas condições menos alcalinas, em contraste com o observado nas seções anteriores deste trabalho. Adicionalmente, os rendimentos das sínteses permaneceram acima de 90% em todas as amostras, confirmando a reprodutibilidade e a eficiência da metodologia de impregnação úmida empregada.

Considerando esses resultados, optou-se por retomar a condição de síntese mais alcalina, utilizando TPAOH a 20%, porém mantendo o uso do

XG-Si/Al, no qual o alumínio foi adicionado na etapa de preparo do xerogel. Os resultados obtidos com essa estratégia serão discutidos na sequência.

Tabela 4.10. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais, e rendimento molar das sínteses.

Amostra	%M (ICP)		Si/M (teórico)	Si/M (exp)	R ^a
Co-Al-MFI _(10,60)	Co	2,42	30	43	94%
	Al	1,09	40	41	
Co-Al-MFI _(11,64)	Co	2,32	30	45	96%
	Al	1,08	40	41	
Cu-Al-MFI _(10,60)	Cu	2,69	30	38	98%
	Al	1,09	40	41	
Cu-Al-MFI _(11,64)	Cu	2,76	30	37	96%
	Al	1,10	40	40	

^a R (%): rendimento molar da síntese = mol de SiO₂ no XG/mol de SiO₂ na zeólita, calculado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TG).

4.3.3.3. Impregnação no XG-Si/Al (TPAOH 20% + MCl₂)

Os materiais obtidos a partir da impregnação de Co ou Cu no **XG-Si/Al** utilizando TPAOH a 20% foram inicialmente caracterizados por difração de raios X (DRX), cujos difratogramas estão apresentados na Figura 4.28. Todas as amostras exibiram reflexões intensas e bem definidas correspondentes à estrutura MFI, indicando boa cristalinidade dos materiais. Não foram observados

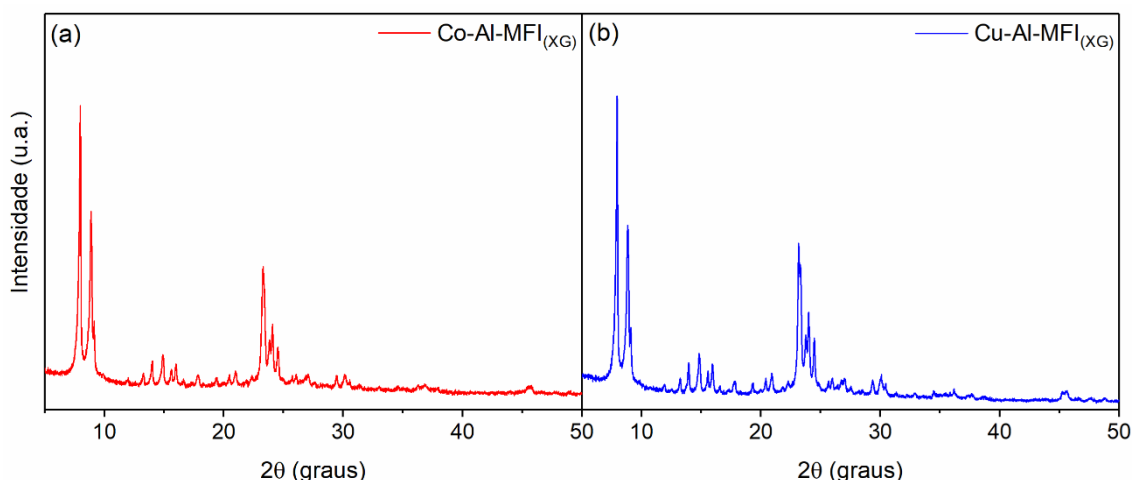


Figura 4.28. Difratogramas de raios X (DRX) das amostras impregnadas com Co (a) e Cu (b) no XG-Si/Al com TPAOH a 20%.

sinais de óxidos de cobalto ou cobre, sugerindo que os metais permanecem dispersos ou incorporados em domínios menores que o limite de detecção da técnica.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras estão apresentadas na Figura 4.29. Observa-se a presença de partículas com morfologia dendrítica e dimensões na faixa de 200–250 nm. De maneira semelhante às sínteses discutidas na Seção 4.3.3.1, essas partículas exibem características que remetem a estruturas do tipo *core-shell*, com um núcleo mais denso do qual se projetam os ramos externos. Essa característica, distinta em relação aos materiais sintetizados apenas com Si e Al (Seção 4.3.1), pode estar associada à interferência dos metais (Co ou Cu) nas interações entre TPOAC e alumínio, essenciais para a organização da morfologia dendrítica. Apesar dessa leve distorção, mantém-se elevado grau de ramificação, evidenciando a obtenção de materiais com alta acessibilidade. Diferentemente dos casos observados nas etapas anteriores, não foram identificadas partículas de óxidos de Co ou Cu, sugerindo que os metais estão mais bem dispersos nesta condição experimental.

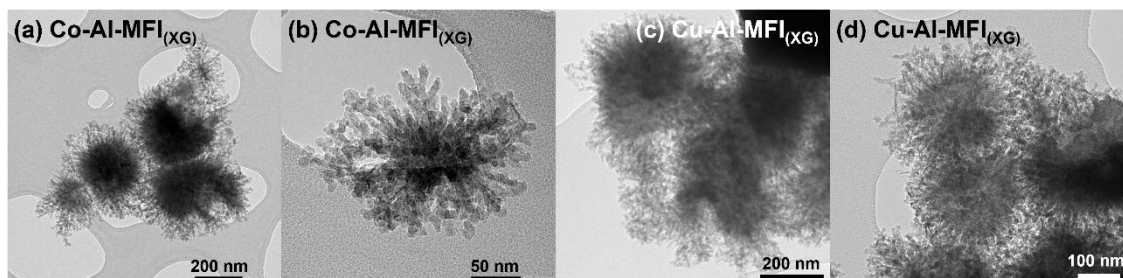


Figura 4.29. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras obtidas por impregnação de Co (a-b) e Cu (c-d).

As isotermas de adsorção-dessorção de argônio e os gráficos de distribuição de tamanho de poros (PSD) obtidos para os materiais impregnados com Co e Cu estão apresentados na Figura 4.30. Observam-se distintas regiões de adsorção, indicativas da presença de múltiplos níveis de porosidade, coerente com a morfologia das partículas observadas por MET. Em baixas pressões relativas ($p/p^0 < 0,1$), ocorre rápido aumento no volume adsorvido, associado ao preenchimento dos microporos característicos da estrutura MFI, conforme evidenciado pelo pico intenso na região de microporos nos gráficos de PSD. Em

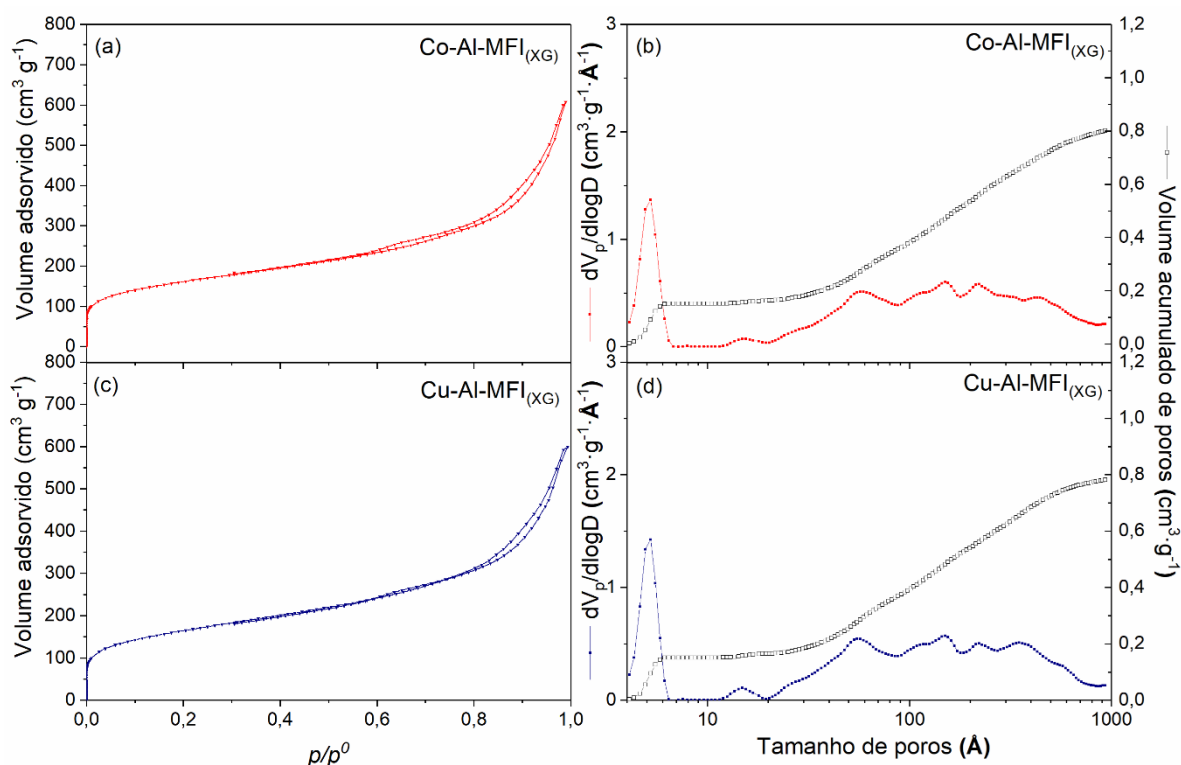


Figura 4.30. Isotermas de adsorção-dessorção de argônio e distribuições de tamanho de poros dos materiais impregnados com Co (a-b) e Cu (c-d).

pressões intermediárias ($p/p^0 \approx 0,3-0,8$), o volume adsorvido cresce de forma gradual, refletindo a contribuição de uma porosidade secundária formada pelos espaços entre as nanounidades distribuídas radialmente, observadas nas imagens de MET. Em pressões mais elevadas ($p/p^0 > 0,8$), o volume adsorvido mantém-se crescente, acompanhado de *loop* de histerese tipo H3, característico de macroporos (>50 nm) originados da porosidade interpartículas e das cavidades entre os agregados de nanounidades de zeólitas, cuja contribuição é corroborada pela extensão da distribuição de tamanho de poros em direção a maiores diâmetros.^[315]

As propriedades texturais dos materiais estão apresentadas na Tabela 4.11. Observa-se que ambos os sólidos apresentam elevados valores de área superficial BET (S_{BET}), ligeiramente maior para o material contendo Cu, com distribuição semelhante entre área externa (S_{ext}) e microporos (S_{micro}). Os demais parâmetros texturais (V_{total} e V_{micro}) apresentam valores bastante próximos entre si, sugerindo que a natureza do metal não exerce influência determinante sobre essas propriedades. Quando comparados ao material Al-MFI(d)₍₄₀₎, sintetizado na mesma razão Si/Al na ausência de metais de transição (Seção 4.3.1),

observa-se que ambos os sólidos apresentam valores de V_{total} ligeiramente inferiores, possivelmente devido à ocupação parcial dos poros pelos cátions metálicos. Ainda assim, as áreas superficiais específicas e a distribuição entre micro e mesoporos permanecem próximas às do material de referência, indicando boa reprodutibilidade do método de síntese, mesmo na presença de metais adicionais e de alumínio desde a etapa de formação do xerogel. Além disso, a leve distorção morfológica observada nas imagens de MET não se refletiu em mudanças significativas na hierarquia de poros ou na acessibilidade global dos materiais, que permanecem elevadas. Esses resultados confirmam a preservação da estrutura hierárquica, mesmo na presença de novos cátions metálicos, cuja incorporação será discutida a seguir.

Tabela 4.11. Propriedades texturais dos materiais impregnados com Co ou Cu, comparadas ao material Al-MFI(d)₍₄₀₎ sintetizado na mesma razão Si/Al = 40.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
Co-Al-MFI _(XG)	489	244	245	0,7736	0,1520
Cu-Al-MFI _(XG)	522	242	279	0,7632	0,1510
Al-MFI(d) ₍₄₀₎ ^a	524	255	269	0,9824	0,1590

^a Material sintetizado na ausência de metais, no estudo da variação Si/Al (Seção 4.1.1).

Os resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais e rendimentos de síntese estão apresentados na Tabela 4.12. Verifica-se boa incorporação de alumínio aos materiais, evidenciada pela proximidade entre as razões Si/Al teóricas e experimentais, mesmo com a adição do Al desde a etapa de síntese do xerogel. As razões experimentais Si/Co e Si/Cu estão mais próximas dos valores teóricos em relação às metodologias avaliadas anteriormente, com destaque para o material contendo Cu, que apresentou excelente concordância entre os valores teóricos e experimentais tanto para Si/Al quanto para Si/Cu. Esses resultados, aliados à ausência de partículas de óxidos de Co e Cu nas imagens de MET, sugerem uma boa incorporação e dispersão dos metais nos materiais. Por fim, os rendimentos molares de síntese, calculados por TG, atingiram 100% para ambas as amostras, reforçando a eficiência e a robustez da metodologia de síntese via impregnação de xerogéis.

Tabela 4.12. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teóricas e experimentais, e rendimento molar das sínteses.

Amostra	%M (ICP)		Si/M (teórico)	Si/M (exp)	R ^a
Co-Al-MFI _(XG)	Co	2,78	30	37	≈ 100%
	Al	1,04	40	43	
Cu-Al-MFI _(XG)	Cu	3,08	30	33	≈ 100%
	Al	1,10	40	40	

^a R (%): rendimento molar da síntese = mol de SiO₂ no XG/mol de SiO₂ na zeólita, calculado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TG).

A fim de aprofundar a análise da natureza química das espécies presentes na superfície dos materiais, foram obtidos os espectros de XPS das amostras Co-Al-MFI_(XG) e Cu-Al-MFI_(XG), apresentados na Figura 4.31. Para o material contendo cobalto, identificam-se picos principais em 781,2 eV (Co 2p_{3/2}) e 797,5 eV (Co 2p_{1/2}) (em verde), separados pela interação spin-órbita (~15–16 eV). Esses sinais aparecem acompanhados por satélites *shake-up* em 785,3 eV e 803,5 eV (em azul), característicos de espécies Co²⁺ em óxidos ou hidróxidos de cobalto. A ausência de contribuições adicionais em energias superiores, associadas a estados Co³⁺, reforça que o cobalto está presente predominantemente no estado de oxidação +2, distribuído de maneira relativamente homogênea na superfície da amostra.^[422, 454]

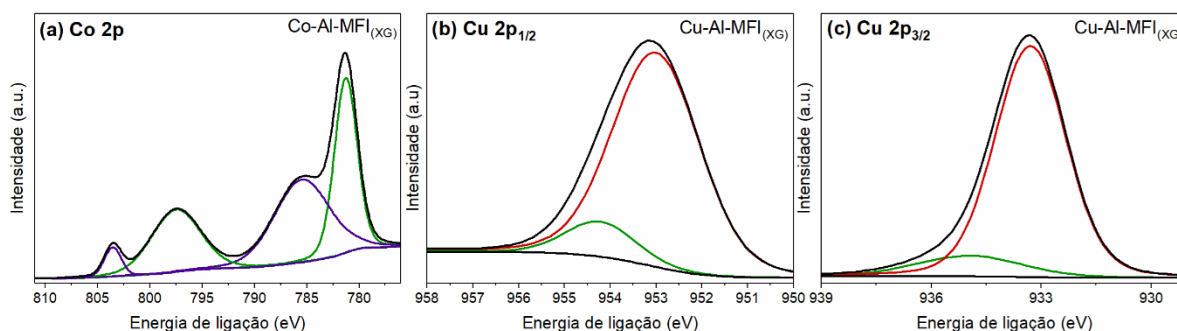


Figura 4.31. Espectros de XPS de (a) Co 2p, (b) Cu 2p_{1/2} e (c) Cu 2p_{3/2} das amostras Co-Al-MFI_(XG) e Cu-Al-MFI_(XG).

No caso do cobre, os espectros revelam picos principais em 933,3 eV (Cu 2p_{3/2}) e 953,1 eV (Cu 2p_{1/2}) (em vermelho), separados por aproximadamente 19,8 eV devido ao acoplamento spin-órbita. Além disso, observam-se componentes em 934,9 eV e 954,3 eV (em verde). A ausência de satélites

intensos na região de 941–945 eV, típicos de Cu^{2+} , confirma que a espécie majoritária é Cu^+ , com apenas uma fração minoritária atribuída a Cu^{2+} . A predominância de Cu^+ pode estar associada à presença de alumínio, que estabiliza esse cátion por meio de troca iônica com a rede zeolítica, dificultando sua oxidação. Os dados obtidos sugerem, portanto, que a troca catiônica seja o mecanismo dominante de incorporação de cobre nessas amostras.^[455-456]

A coinserção de Al/Co ou Al/Cu nos materiais através da metodologia discutida resultou em materiais com características interessantes para aplicação como suportes catalíticos. A morfologia dendrítica obtida proporciona alta acessibilidade, coerente com a análise das propriedades texturais, que confirmou uma hierarquia de poros, conciliando microporosidade típica da zeólita MFI com meso e macroporosidade decorrentes da organização das nanounidades distribuídas radialmente nessas partículas. Além disso, os resultados de ICP-OES indicaram uma incorporação satisfatória dos metais, enquanto as imagens de MET não apresentaram partículas segregadas de óxidos metálicos, sugerindo uma boa dispersão dos metais ao longo dos materiais formados. Os resultados de XPS confirmaram a homogeneidade relativa destas espécies nas superfícies analisadas. Embora uma elucidação ainda mais aprofundada dos estados de coordenação e da distribuição dos metais exija o emprego de técnicas avançadas baseadas em luz síncrotron, como espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e microfluorescência de raios X (μ -XRF), o conjunto de resultados obtidos fornece uma base consistente para a avaliação desses materiais.

Por reunirem simultaneamente elevada acessibilidade, boa incorporação e distribuição de metais, os materiais estudados nesta condição foram escolhidos para sínteses em maior escala, visando sua aplicação como suportes catalíticos para complexos de níquel na reação de oligomerização do etileno. Os resultados dessas sínteses ampliadas serão apresentados na seção a seguir (4.3.4).

4.3.4 Síntese dos materiais em maior escala

Os materiais escolhidos para serem sintetizados em maior escala foram: **M-MFI**_(10,76, 1d), sem alumínio, e **M-Al-MFI**_(xG), na presença de alumínio, onde M = Co ou Cu. Essa escolha teve como base o conjunto de propriedades

estruturais e texturais alcançadas, aliado ao potencial desses sólidos para o emprego como suportes catalíticos. Para facilitar a nomenclatura destes materiais, nas sínteses em maior escala eles foram renomeados como **M-MFI(m)**, para os materiais sem alumínio, em que (m) refere-se à presença de mesoporos, e como **M-Al-MFI(d)**, em que (d) refere-se à morfologia dendrítica obtida para esses materiais, e M = Co ou Cu.

4.3.4.1. Síntese dos materiais M-MFI(m)

Os materiais sintetizados em maior escala foram inicialmente caracterizados por DRX para comparação com as respectivas sínteses em menor escala. Os difratogramas apresentados na Figura 4.32 evidenciam apenas as reflexões típicas da estrutura MFI em todas as amostras, confirmando que a ampliação da escala de síntese não comprometeu a formação da rede cristalina. Além disso, observa-se que os materiais M-MFI(m) exibem picos de maior intensidade em relação às amostras M-MFI_(10,76), sugerindo maior cristalinidade, o que é confirmado pelos valores obtidos por FTIR (Tabela 4.13).

As micrografias de MET apresentadas na Figura 4.33 confirmam que os materiais sintetizados em maior escala mantêm a morfologia nanocristalina

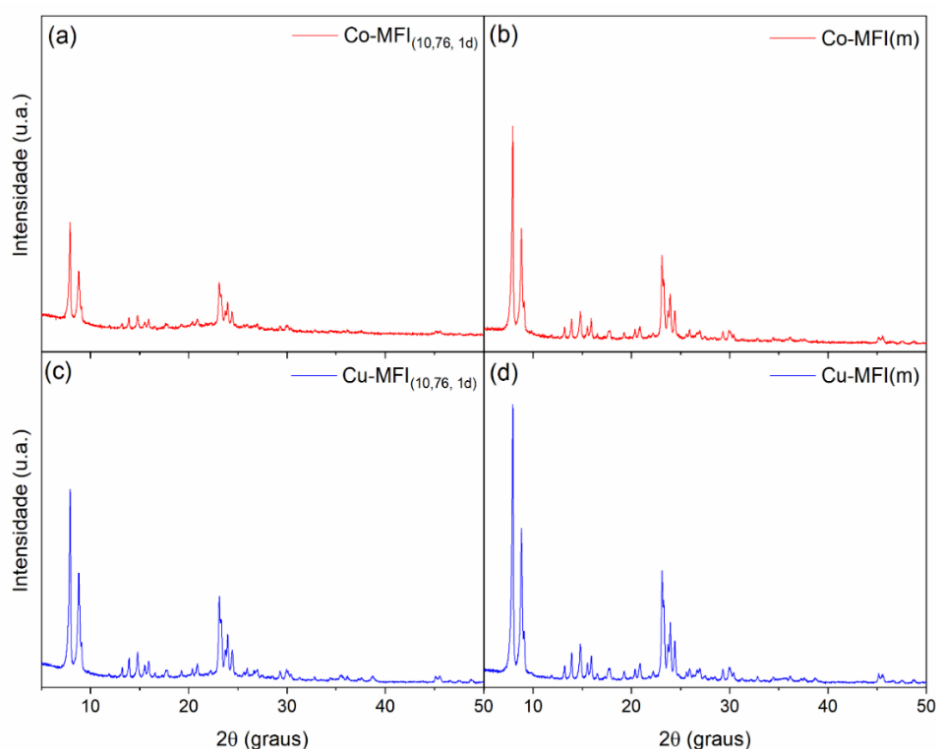


Figura 4.32. Difratogramas de raios X dos materiais M-MFI_(10,76, 1d) (menor escala) e M-MFI(m) (maior escala), onde M = Co ou Cu.

observada anteriormente. As partículas apresentam tamanhos da ordem de 100–200 nm, distribuídas de forma relativamente homogênea, sem evidências de fases amorfas ou de óxidos de Co ou Cu segregados. Em maiores ampliações, destaca-se a elevada cristalinidade dos sólidos, particularmente na amostra Cu-MFI(m) (Figura 4.33h), na qual é possível visualizar nitidamente os planos cristalinos da estrutura MFI.

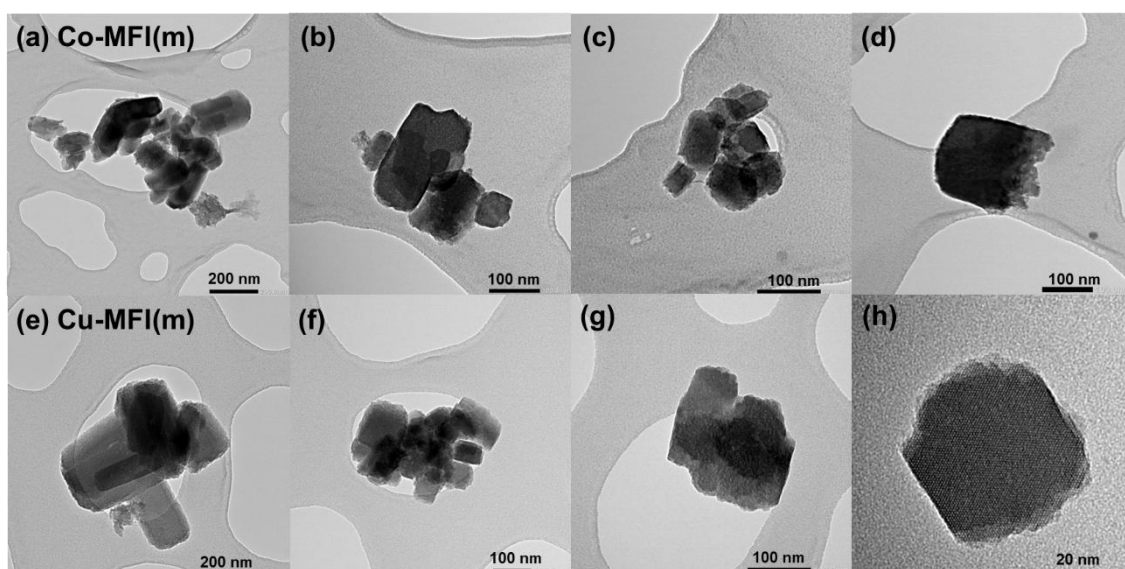


Figura 4.33. Micrografias de MET dos materiais Co-MFI(m) (a–d) e Cu-MFI(m) (e–h).

As isotermas de adsorção e dessorção de argônio (Figura 4.34a–b) evidenciam diferenças marcantes entre as sínteses em menor e maior escala. Em ambas as séries se observa o preenchimento de microporos em baixas pressões relativas ($p/p^0 < 0,1$), seguido por um degrau de condensação capilar em torno de $p/p^0 \approx 0,5–0,7$, característico de mesoporos. Nos materiais M-MFI_(10,76, 1d), esse degrau é mais nítido e o *loop* de histerese aparece mais aberto, indicando contribuição mesoporosa significativa e bem definida. Já nos sólidos M-MFI(m), o *loop* surge de forma menos pronunciada e o volume adsorvido em altas pressões relativas é inferior, refletindo a redução da fração mesoporosa e da superfície externa. Os gráficos de distribuição de tamanho de poros (Figura 4.34c–f) corroboram essas observações, mostrando que as amostras em menor escala apresentam distribuições mais estreitas e picos bem definidos de mesoporos, enquanto as amostras em maior escala exibem predominância da microporosidade e uma fração mesoporosa menos intensa e

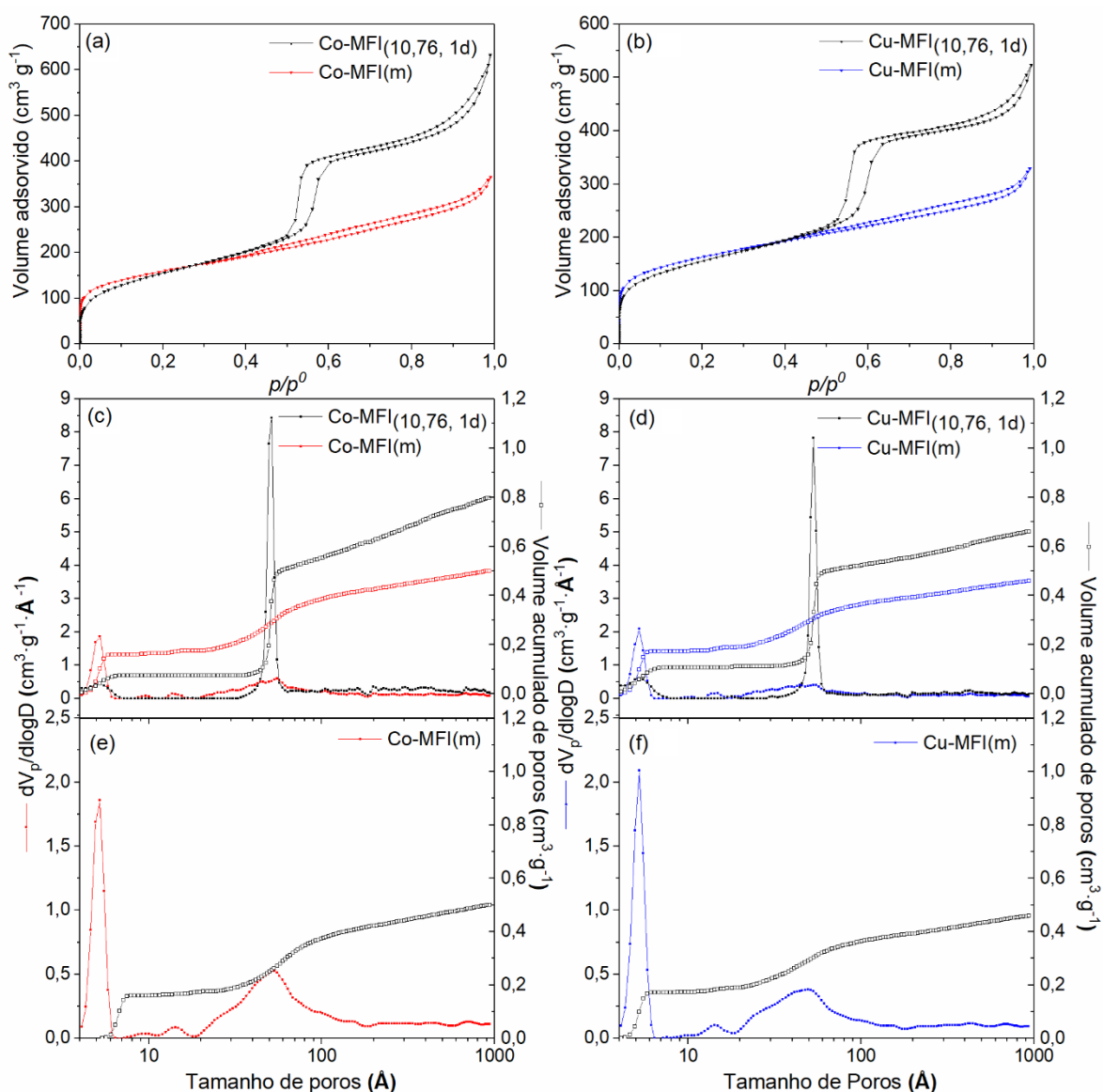


Figura 4.34. Isotermas de adsorção/dessorção de argônio (a–b) e distribuições de tamanho de poros por NL-DFT (c–f) dos materiais M-MFI_(10,76, 1d) e M-MFI(m), onde M = Co ou Cu. Distribuições em escala ampliada em (e–f).

mais dispersa. Essa diferença também se reflete nos valores de volume acumulado de poros, apresentados no eixo secundário dos gráficos, que são menores nas sínteses em maior escala, confirmando a redução da contribuição de mesoporos. Esse comportamento é reforçado pelos gráficos em escala ampliada (Figuras 4.34e–f), que evidenciam a presença de mesoporos, ainda que em menor intensidade.

A Tabela 4.13 reúne parâmetros de cristalinidade, propriedades texturais e o percentual das espécies Q²+Q³, relacionados à densidade de grupos silanóis na estrutura. Os dados quantitativos apresentados reforçam essa interpretação,

uma vez que, embora a área superficial BET permaneça próxima de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, observa-se um aumento de S_{micro} e V_{micro} . Esse comportamento justifica tanto os valores mais elevados de cristalinidade relativa obtidos por FTIR quanto a maior intensidade dos picos nos difratogramas de DRX. Em contrapartida, a redução de S_{ext} e do volume total de poros está diretamente associada à diminuição da fração mesoporosa. Esses resultados mostram que a síntese em maior escala não se mostrou plenamente reprodutível, resultando em sólidos com menor hierarquia de poros. Ainda assim, mesmo com menor fração de mesoporos e distribuição menos definida, os materiais preservam certo grau de hierarquia na porosidade.

Essa aparente falta de reprodutibilidade pode ser atribuída a pequenas variações do pH do gel de síntese que, embora sutis, exercem forte influência sobre as propriedades texturais dos materiais, conforme já discutido anteriormente. Além disso, não se pode descartar que o aumento de escala afete a cinética global de cristalização, por exemplo devido a diferenças na homogeneização do sistema, ainda que o tempo total de síntese tenha sido mantido constante (24 h).

Tabela 4.13. Cristalinidade relativa, propriedades texturais e percentual das espécies Q^2 e Q^3 dos materiais M-MFI_(10,76) (menor escala) e M-MFI(m) (maior escala), onde M = Co ou Cu.

Amostra	(χ) ^a	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	Q^2+Q^3 (%) ^b
Co-MFI _(10,76, 1d)	62%	499	118	381	0,8054	0,0734	-
Co-MFI(m)	85%	500	257	243	0,4650	0,1602	22%
Cu-MFI _(10,76, 1d)	73%	494	172	322	0,6660	0,1073	-
Cu-MFI(m)	100%	512	277	235	0,4190	0,1727	20%

^a χ (%): cristalinidade relativa, calculada a partir das bandas em 550 cm^{-1} (anel de 5 membros da MFI) e 450 cm^{-1} (dobramento T–O–T) obtidas por FTIR das amostras antes da calcinação.

^b Determinado por RMN de ^{29}Si -MAS;

Para aprofundar a compreensão do ambiente estrutural do silício, foram obtidos espectros de RMN de ^{29}Si -MAS (Figura 4.35), que exibem os sinais característicos de Q^2 $[(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2]$, em -93 ppm , atribuídos a grupos silanóis geminais, de Q^3 $[(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})]$, em -104 ppm , associados a grupos silanóis

simples, e de Q^4 $[(SiO)_4Si]$, em torno de -113 ppm, relativos aos grupos siloxanos totalmente condensados. A partir da deconvolução foi possível estimar a proporção relativa de Q^2+Q^3 , apresentada na Tabela 4.13, que reflete a densidade de grupos silanóis na estrutura. A presença desses grupos funcionais é particularmente relevante, pois viabiliza a ancoragem de ligantes funcionalizados, permitindo a modificação da superfície dos materiais e favorecendo a obtenção de sistemas catalíticos heterogeneizados. Cabe destacar que não foram observadas diferenças significativas no ambiente químico do silício com a variação do metal (Co ou Cu), indicando que a rede zeolítica se mantém inalterada independentemente da espécie incorporada.

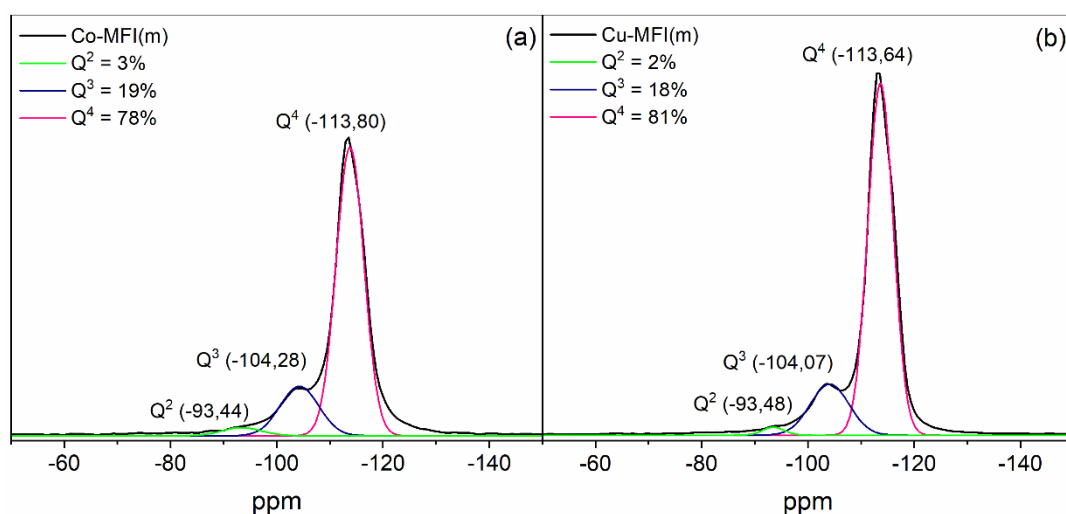


Figura 4.35. Espectros de RMN de ^{29}Si -MAS dos materiais M-MFI(m), onde (a) M = Co e (b) M = Cu, com atribuição das espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 .

Os resultados de ICP-OES e de razão Si/M apresentados na Tabela 4.14 mostram que, diferentemente das sínteses em menor escala, em que os valores experimentais estavam em concordância com os teóricos, as amostras obtidas em maior escala exibiram razões Si/M mais elevadas. Esse comportamento indica uma menor incorporação efetiva dos metais à estrutura, já que os teores experimentais de Co e Cu foram inferiores aos valores de referência. Esse resultado mostra que o aumento da escala afetou tanto as propriedades texturais quanto a eficiência da incorporação de metais. Em contrapartida, os rendimentos molares calculados a partir dos dados de TG, que já eram satisfatórios nas sínteses em menor escala, apresentaram incremento adicional, alcançando 100% nos materiais preparados em maior escala.

Tabela 4.14. Resultados de ICP-OES, razões Si/M teórica e experimental, e rendimentos molares dos materiais M-MFI_(10,76, 1d) e M-MFI(m), onde M = Co ou Cu.

Amostra	%M (ICP)	Si/M (teórico)	Si/M (exp)	R ^a
Co-MFI _(10,76, 1d)	3,19	30	30	93%
Co-MFI(m)	2,75	30	35	100%
Cu-MFI _(10,76, 1d)	3,70	30	30	94%
Cu-MFI(m)	2,93	30	35	100%

^a R (%): rendimento molar da síntese = mol de SiO₂ no XG/mol de SiO₂ na zeólita, calculado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TG).

A avaliação do perfil ácido dos materiais M-MFI(m) foi realizada por espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina (Py-FTIR), cujos resultados estão apresentados na Figura 4.36. Em ambas as amostras, Co-MFI(m) e Cu-MFI(m), não foi detectada a presença de sítios de Brønsted em nenhuma das temperaturas de dessorção avaliadas, em concordância com a ausência de alumínio na estrutura zeolítica. Observa-se exclusivamente a presença de sítios ácidos de Lewis, atribuídos aos cátions metálicos incorporados, sendo que a amostra Cu-MFI(m) apresenta valores de C_{LAS} sistematicamente superiores aos do material contendo cobalto.

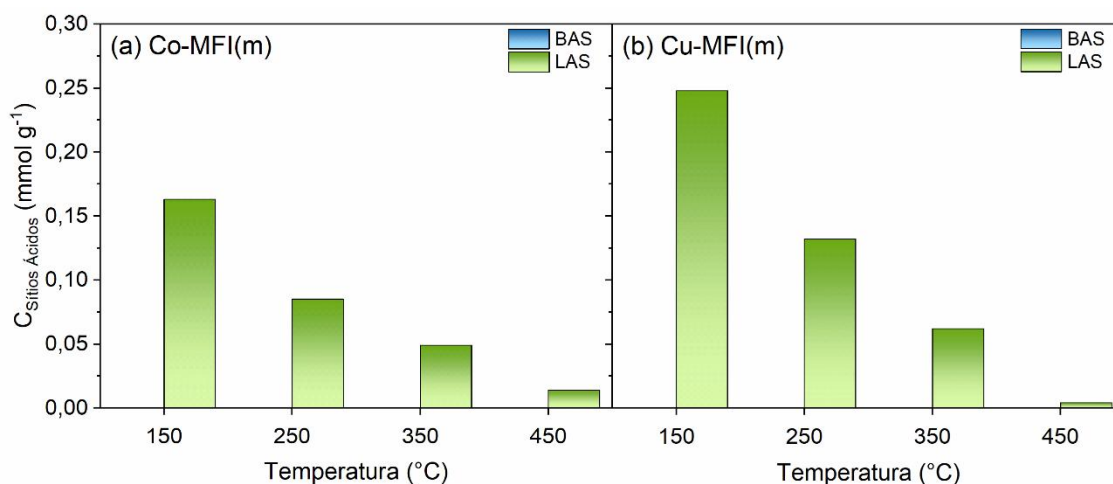


Figura 4.36. Concentração de sítios ácidos em função da temperatura para os materiais Co-MFI(m) e Cu-MFI(m).

A diminuição progressiva da concentração de sítios de Lewis com o aumento da temperatura de evacuação indica que uma fração desses sítios apresenta caráter moderado a fraco, embora ainda se observe retenção de

piridina até 350–450 °C, sugerindo estabilidade razoável dos centros ácidos. Esses resultados demonstram que, mesmo após a ampliação da escala de síntese, os materiais M-MFI(m) preservam sítios de Lewis acessíveis, associados aos metais incorporados.

De maneira geral, a ampliação da escala de preparo dos materiais M-MFI revelou desafios de reprodutibilidade, refletidos na menor incorporação metálica e na redução da contribuição de mesoporos. Ainda assim, a preservação de uma hierarquia de poros, confirmada pela presença de mesoporos, ainda que mais amplos e menos definidos nos gráficos de PSD (Figura 4.34e,f), aliada à presença de grupos silanóis na superfície e de sítios de Lewis acessíveis, assegura propriedades relevantes dos materiais sintetizados para aplicação como suportes catalíticos. Esses resultados, embora distintos dos obtidos em menor escala, demonstram a viabilidade da ampliação da síntese e justificam a continuidade do estudo com os materiais preparados na presença de alumínio, discutidos na próxima subseção.

3.3.4.2. Síntese dos materiais M-Al-MFI(d)

Os materiais M-Al-MFI(d), onde M = Co ou Cu, obtidos em maior escala foram inicialmente avaliados por DRX, de modo a verificar a preservação da estrutura cristalina em relação às sínteses em menor escala. Os difratogramas apresentados na Figura 4.37 exibem apenas as reflexões típicas da estrutura MFI em todas as amostras, indicando que a ampliação da escala não comprometeu a formação da rede zeolítica. Além disso, observa-se que os picos apresentam intensidades semelhantes entre as amostras M-Al-MFI_(XG) e M-Al-MFI(d), sugerindo que a cristalinidade foi mantida independentemente da variação da escala de síntese.

As micrografias de MET apresentadas na Figura 4.38 confirmam que os materiais M-Al-MFI(d) sintetizados em maior escala preservam a morfologia dendrítica característica já observada nas sínteses em menor escala. As partículas possuem dimensões médias entre 200-250 nm e exibem estrutura típica semelhante a um arranjo *core-shell*, composta por um núcleo mais denso do qual se projetam ramificações. Essa distorção morfológica associada à

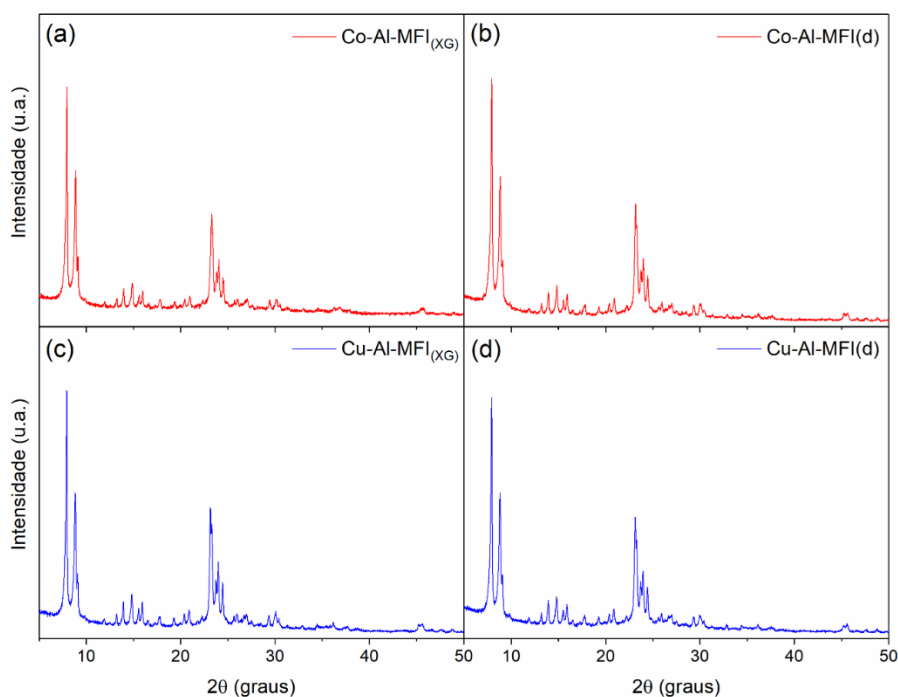


Figura 4.37. Difratogramas de raios X dos materiais M-Al-MFI_(xG) e M-Al-MFI(d), onde M = Co (a–b) e Cu (c–d).

incorporação dos metais no gel de cristalização já havia sido observada também nas sínteses em menor escala. Além disso, não foram identificadas partículas segregadas de óxidos de Co ou Cu, reforçando a boa dispersão das espécies metálicas na matriz zeolítica. A presença dos ramos externos contribui para aumentar a acessibilidade da estrutura, em concordância com as propriedades texturais discutidas a seguir.

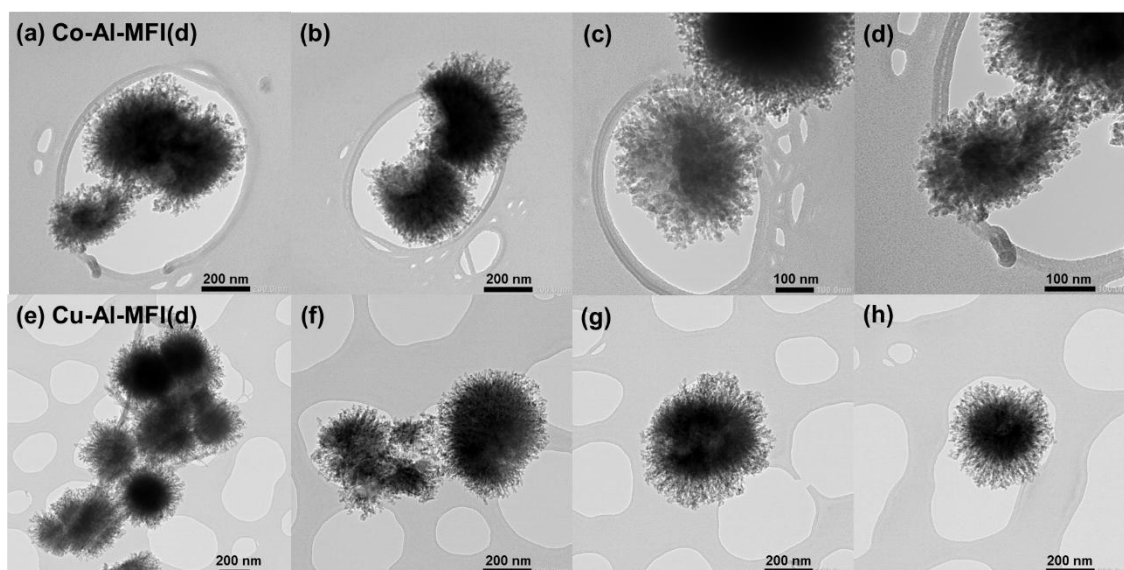


Figura 4.38. Micrografias de MET dos materiais M-Al-MFI(d) sintetizados em maior escala, onde M = Co (a–d) e Cu (e–h).

As isotermas de adsorção e dessorção de argônio e os perfis de distribuição de tamanho de poros dos materiais M-Al-MFI(d) (Figura 4.39) confirmam a coexistência de microporosidade intrínseca à estrutura MFI, e meso/macroporos associados ao arranjo das partículas dendríticas. Importante destacar que tanto as isotermas quanto os gráficos de distribuição e os valores de volume acumulado de poros (eixo secundário em PSD) apresentam comportamento equivalente nas sínteses em menor e maior escala. Essa consistência é corroborada pelos resultados da Tabela 4.15, que mostram valores comparáveis para todas as propriedades texturais em ambas as condições, além do percentual das espécies Q^2+Q^3 , relacionados à densidade de grupos silanóis na estrutura. Em conjunto, esses dados comprovam a alta reprodutibilidade da rota sintética, demonstrando que o emprego de 8 g do **XG-Si/Al** aliado às condições padrão de impregnação (solução de TPAOH 20%) assegura a obtenção de materiais dendríticos com propriedades texturais equivalentes, mesmo após a ampliação da escala de síntese.

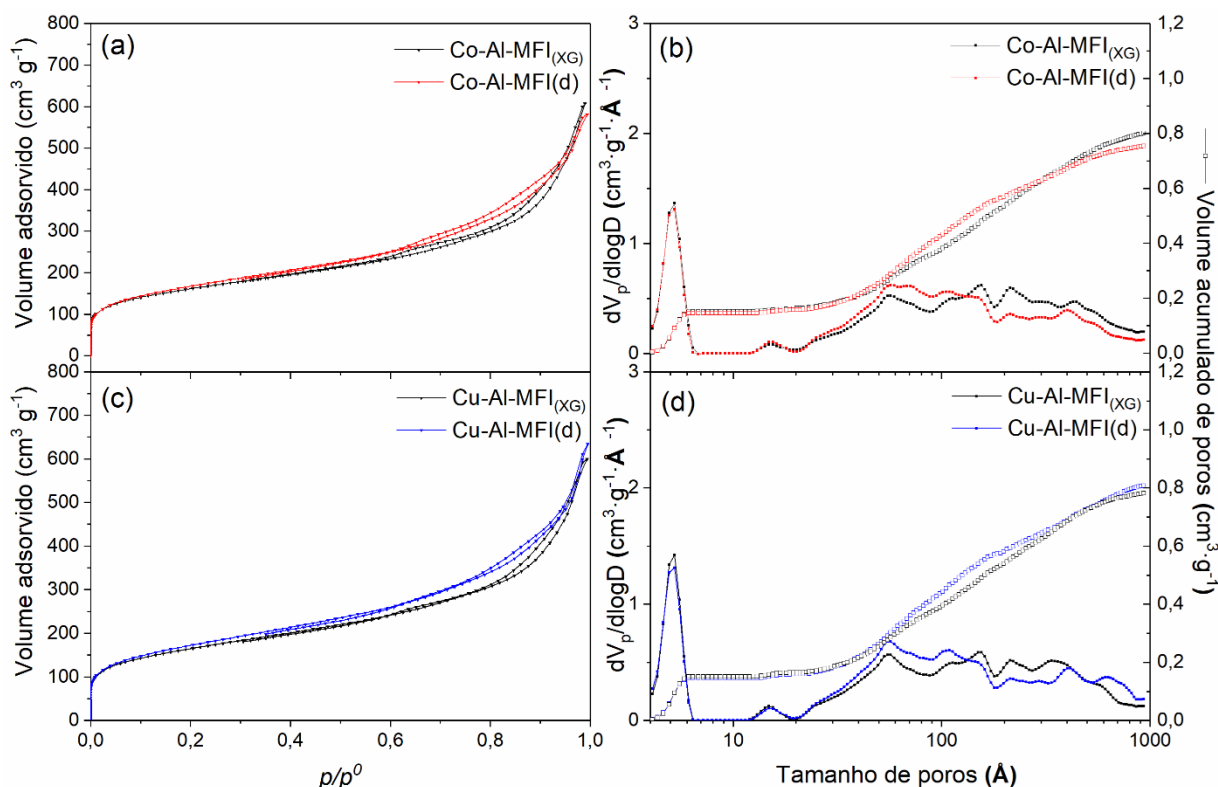


Figura 4.39. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio (a e c) e distribuições de tamanho de poros (c e d) dos materiais M-Al-MFI obtidos em menor e maior escala, onde M = Co ou Cu.

Tabela 4.15. Propriedades texturais e percentual de espécies Q^2+Q^3 , determinadas por RMN de ^{29}Si -MAS, dos materiais M-Al-MFI_(XG) (menor escala) e M-Al-MFI(d) (maior escala), onde M = Co ou Cu.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	Q^2+Q^3 (%) ^a
Co-Al-MFI _(XG)	489	244	245	0,7736	0,1520	-
Co-Al-MFI(d)	531	234	297	0,7390	0,1460	24%
Cu-Al-MFI _(XG)	522	242	279	0,7632	0,1510	-
Cu-Al-MFI(d)	546	234	312	0,8070	0,1460	26%

^a Determinado por RMN de ^{29}Si -MAS;

Os espectros de RMN de ^{29}Si -MAS dos materiais M-Al-MFI(d) obtidos em maior escala (Figura 4.40) apresentam os sinais característicos de Q^2 $[(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2]$, em torno de -95 ppm, atribuídos a grupos silanóis geminais, de Q^3 $[(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})]$, em -104 ppm, correspondentes a silanóis simples, e de Q^4 $[(\text{SiO})_4\text{Si}]$, em torno de -113 ppm, relativos aos grupos siloxanos totalmente condensados. A deconvolução dos picos permitiu estimar a proporção de Q^2+Q^3 , apresentada na Tabela 4.15, que reflete a densidade de grupos silanóis na rede zeolítica. Esses resultados ressaltam que, além das propriedades texturais favoráveis, os sólidos apresentam grupos silanóis na sua estrutura, aspecto

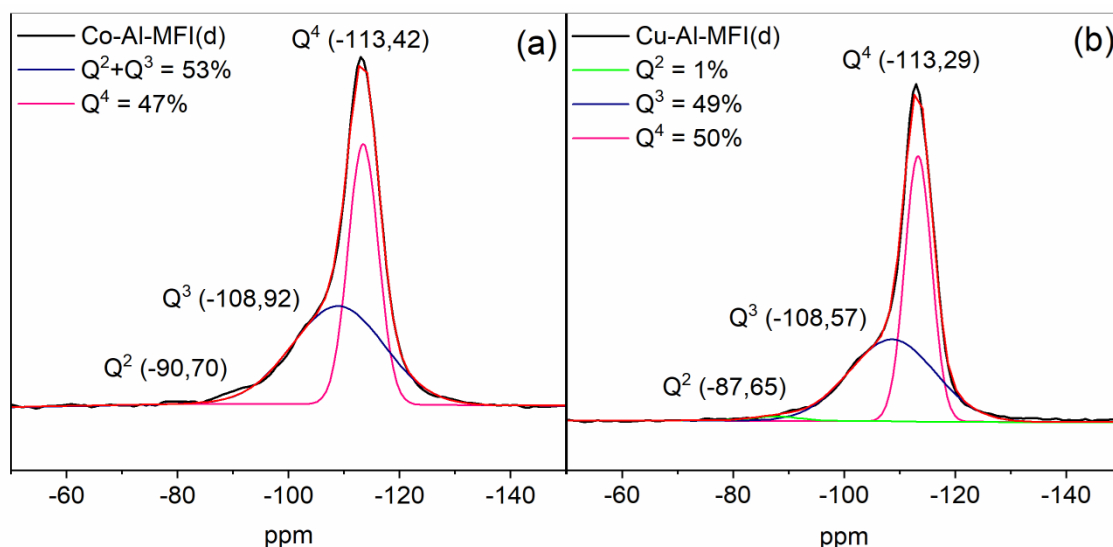


Figura 4.40. Espectros de RMN de ^{29}Si -MAS dos materiais M-Al-MFI(d) sintetizados em maior escala, onde M = Co (a) e Cu (b).

particularmente relevante para o ancoramento de ligantes funcionalizados e o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogeneizados.

Os resultados de ICP-OES e das razões Si/M apresentados na Tabela 4.16 confirmam que a ampliação da escala de síntese dos materiais M-Al-MFI(d) não comprometeu a incorporação dos heteroátomos. Em todos os casos, o alumínio foi inserido de forma praticamente integral, com razões Si/Al experimentais em excelente concordância com os valores teóricos, evidenciando a estabilidade da estratégia de coinserção empregada. No caso dos metais de transição, observa-se que, mais uma vez, o cobre apresentou resultados mais próximos dos valores de referência, com razões Si/Cu muito próximas das teóricas, enquanto o cobalto exibiu ligeira subincorporação, refletida em razões Si/Co um pouco mais elevadas. Além disso, os rendimentos molares calculados por TG alcançaram 100% em todas as amostras, reforçando a eficiência da rota sintética e demonstrando sua viabilidade mesmo em maior escala.

Tabela 4.16. Resultados de ICP-OES, razões teóricas e experimentais Si/M e rendimentos molares dos materiais M-Al-MFI_(XG) (menor escala) e M-Al-MFI(d) (maior escala), onde M = Co ou Cu.

Amostra	%M (ICP)	Si/M (teórico)	Si/M (exp)	R ^a
Co-Al-MFI _(XG)	Co 2,78	30	37	100%
	Al 1,04	40	40	
Co-Al-MFI(d)	Co 2,57	30	40	100%
	Al 1,10	40	40	
Cu-Al-MFI _(XG)	Cu 3,08	30	33	100%
	Al 1,10	40	40	
Cu-Al-MFI(d)	Cu 2,97	30	35	100%
	Al 1,08	40	40	

^a R (%): rendimento molar da síntese = mol de SiO₂ no XG/mol de SiO₂ na zeólita, calculado a partir dos dados de análise termogravimétrica (TG).

O perfil ácido dos materiais M-Al-MFI(d) sintetizados em maior escala foi avaliado por espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina (Py-FTIR), cujos resultados estão apresentados na Figura 4.41. Diferentemente dos materiais isentos de alumínio, observa-se a presença simultânea de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS), confirmando a incorporação efetiva de alumínio na matriz zeolítica. Em todas as condições avaliadas, a concentração de sítios de Lewis é superior à de Brønsted, sendo particularmente elevada nas amostras contendo cobre.

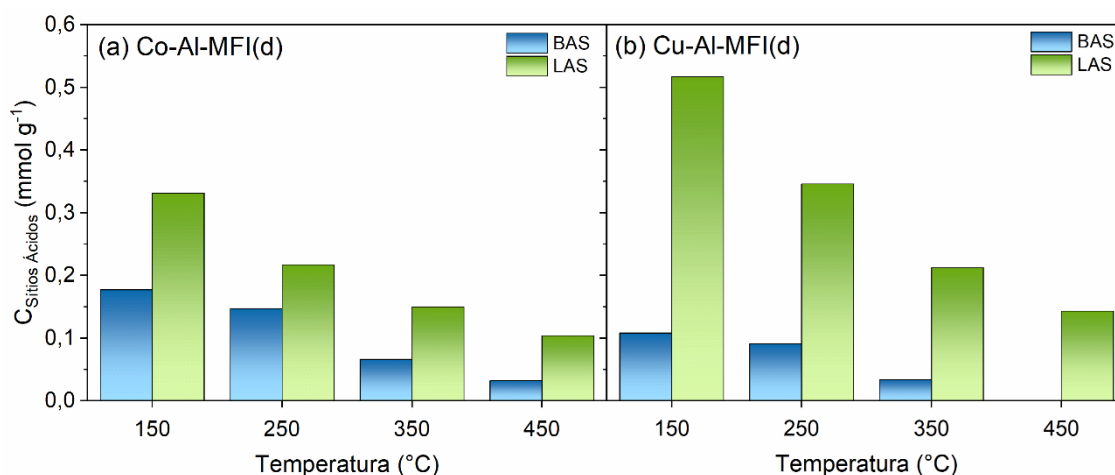


Figura 4.41. Concentração de sítios ácidos em função da temperatura para os materiais Co-Al-MFI(d) e Cu-Al-MFI(d).

A elevada densidade de sítios de Lewis pode ser atribuída não apenas aos cátions metálicos Co^{2+} e Cu^{2+} incorporados, mas também à contribuição do alumínio presente nos materiais, bem como à maior densidade de defeitos estruturais associada à morfologia dendrítica. A análise da força ácida indica que tanto BAS quanto LAS apresentam estabilidade moderada, com retenção de piridina até temperaturas elevadas, especialmente para os sítios de Lewis, indicando que esses centros permanecem acessíveis mesmo após tratamentos térmicos mais severos. Em conjunto, esses resultados evidenciam que a combinação entre alumínio, metais de transição e morfologia dendrítica resulta em materiais com perfil ácido diversificado e acessível, característica particularmente relevante para sua aplicação como suportes catalíticos em sistemas heterogeneizados.

De forma geral, os resultados obtidos com as sínteses em maior escala dos materiais M-MFI(m) e M-Al-MFI(d) evidenciam comportamentos distintos em termos de reprodutibilidade. Nos sólidos mesoporosos M-MFI(m), a ampliação da escala levou a modificações nas propriedades texturais, com redução da contribuição de mesoporos e hierarquia de poros menos definida. Em contraste, os materiais M-Al-MFI(d) preservaram as características estruturais e texturais observadas em menor escala, confirmando a alta reprodutibilidade da rota sintética empregada.

Apesar dessas diferenças, ambos os sistemas mantêm porosidade hierárquica e reúnem propriedades fundamentais para aplicação como suportes

catalíticos, incluindo a incorporação eficaz de heteroátomos, a presença de grupos silanóis funcionais e sítios ácidos acessíveis. As diferentes morfologias obtidas, nanocristalina e dendrítica, conferem propriedades complementares, sendo que a morfologia dendrítica, em especial, proporciona maior acessibilidade às partículas em comparação à MFI convencional. Esses atributos confirmam o potencial dos materiais sintetizados como suportes robustos para a heterogeneização de complexos de níquel. No próximo capítulo, será discutida a imobilização desses complexos nos materiais aqui desenvolvidos, bem como a avaliação de seu desempenho na reação de oligomerização do etileno.

4.4 Conclusões Parciais

O conjunto de estudos realizados neste capítulo permitiu compreender de forma abrangente a influência de diferentes parâmetros sintéticos na obtenção de zeólitas MFI hierarquicamente estruturadas, tanto na forma dendrítica tradicional quanto em materiais modificados pela inserção de cátions de metais de transição. As sínteses de Al-MFI(d) com razões molares Si/Al variando entre 25 e 40 mostraram que a morfologia dendrítica foi preservada independentemente do teor de alumínio, resultando em sólidos com porosidade hierárquica bem definida, elevada acessibilidade e presença de diferentes sítios ácidos. Essa combinação de micro/meso/macroporosidade e acidez reforça o potencial desses materiais como suportes catalíticos.

Na tentativa de substituir o alumínio por cobalto e cobre, investigou-se a influência da natureza da fonte metálica, do pH da solução de impregnação e do tempo de cristalização. Observou-se que a escolha entre cloretos e nitratos não impactou de forma marcante as propriedades finais, embora os sais de cloreto tenham se mostrado mais adequados em termos de solubilidade. Os resultados também evidenciaram que o pH da solução de impregnação modulou de forma significativa as propriedades estruturais e texturais, sendo que a condição de pH 10,76 conciliou microporosidade zeolítica com mesoporosidade uniforme, resultando em materiais com maior acessibilidade. Na sequência, o estudo cinético mostrou que 1 dia de cristalização resultou em sólidos com propriedades mais equilibradas em termos de cristalinidade, parâmetros texturais e incorporação metálica, reunindo os atributos mais promissores da série.

Independentemente da fonte metálica, do pH da solução de impregnação ou do tempo de cristalização, nenhuma amostra apresentou morfologia dendrítica, mesmo na presença de TPOAC. A ausência desse arranjo foi atribuída à ausência de alumínio, indicando a existência de um efeito cooperativo entre o agente de silanização anfifílico TPOAC e esse heteroátomo, cuja presença mostrou-se essencial para a formação da morfologia dendrítica. Com base nessa observação, foi conduzido um estudo de coinserção de Al com Co ou Cu.

A coinserção de Al/Co e Al/Cu resultou em sólidos com morfologia dendrítica, cujas partículas apresentam organização semelhante a estruturas do tipo *core-shell*, com um núcleo mais denso do qual se projetam as ramificações. A formação dessa morfologia foi atribuída à interferência dos metais (Co ou Cu) nas interações entre TPOAC e alumínio, essenciais para a organização desse arranjo. Apesar dessa leve distorção, manteve-se elevado grau de ramificação, garantindo alta acessibilidade às partículas, em concordância com a análise das propriedades texturais, que confirmaram a coexistência de microporosidade típica da MFI e meso/macroporosidade decorrentes da organização radial das nanounidades cristalinas. Esses atributos confirmam o potencial desses materiais para aplicação como suportes catalíticos.

As sínteses em maior escala foram realizadas para os materiais mais promissores de cada conjunto, revelando que a reprodutibilidade variou entre as rotas: houve redução da contribuição de mesoporos nos materiais M-MFI(m), enquanto os materiais M-Al-MFI(d) preservaram morfologia e propriedades texturais próximas às obtidas em menor escala. Ainda assim, foi possível obter sólidos com propriedades adequadas para aplicação como suportes, reunindo acessibilidade conferida pela hierarquia de poros, incorporação efetiva de heteroátomos e abundância de grupos silanóis, características que justificam sua escolha para o ancoramento de complexos metálicos.

De forma geral, este capítulo evidenciou que a morfologia dendrítica é fortemente dependente da presença do alumínio, sendo desafiadora sua reprodução na ausência desse heteroátomo. Por outro lado, mesmo em materiais sem essa organização radial bem estabelecida, foi possível obter propriedades texturais e químicas relevantes para a aplicação proposta, ampliando o espectro de possibilidades no desenho de suportes catalíticos. Assim, os resultados aqui discutidos estabelecem uma base sólida para a etapa

seguinte de heterogeneização de complexos de níquel e avaliação catalítica, em que o desempenho dos precursores catalíticos ancorados nestes suportes será avaliado.

Capítulo 3

**Obtenção de complexos de níquel
heterogeneizados a partir do ligante
2,2'-dipiridilamina para aplicação como
precursores catalíticos na reação de
oligomerização do etileno**

5. Capítulo 3. Obtenção de complexos de níquel heterogeneizados a partir do ligante 2,2'-dipiridilamina para aplicação como precursores catalíticos na reação de oligomerização do etileno

A heterogeneização de complexos de Ni(II) é uma estratégia fundamental para unir a elevada eficiência catalítica típica dos sistemas homogêneos às vantagens intrínsecas dos sistemas heterogêneos, como a maior estabilidade química e térmica e a possibilidade de reutilização. No contexto da oligomerização de etileno, essa abordagem se torna especialmente relevante, pois o ancoramento em suportes sólidos permite modular o ambiente ao redor do centro metálico, abrindo caminho para o aprimoramento da seletividade.

No Capítulo 1 desta tese, foram comparados complexos de Ni(II) contendo diferentes ligantes nitrogenados à base de piridina, no qual se destacou o potencial do sistema baseado em 2,2'-dipiridilamina (*dpa*). Sua estrutura diferenciada, com um átomo de nitrogênio em ponte, permite a sua funcionalização e ancoragem em suportes sólidos. Esse atributo torna o ligante *dpa* particularmente adequado para estudos de heterogeneização, visando melhorar a seletividade dos produtos sem comprometer a atividade catalítica.

Com essa perspectiva, o Capítulo 2 foi dedicado à síntese de suportes zeolíticos de estrutura MFI com diferentes morfologias e composições. Os resultados confirmaram que a estrutura hierárquica de poros obtida, em especial nos materiais de morfologia dendrítica, confere aos materiais elevada área superficial e acessibilidade, características desejáveis para o ancoramento de ligantes orgânicos. Além disso, a introdução de heteroátomos como Cu e Co permitiu a modulação das propriedades estruturais e químicas dos sólidos, oferecendo novas possibilidades para o ajuste fino do sistema catalítico.

Assim, o presente capítulo aborda a obtenção, caracterização e aplicação catalítica de complexos de Ni(II) heterogeneizados a partir do ligante *dpa*, ancorados nos diferentes suportes MFI previamente sintetizados. Serão discutidas as correlações entre estrutura dos suportes e desempenho catalítico, com atenção especial à influência da acidez, da morfologia dendrítica e da presença de metais adicionais, bem como a avaliação de reutilização do sistema de melhor desempenho.

5.1 Objetivos

5.1.1. Objetivo geral

Avaliar a síntese, caracterização e aplicação catalítica de complexos de Ni(II) heterogeneizados em suportes MFI de diferentes morfologias e composições, investigando como a estrutura do suporte influencia a atividade e a seletividade na oligomerização de etileno.

5.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar complexos heterogeneizados de Ni(II) suportados em zeólitas MFI com diferentes morfologias e composições;
- Caracterizar os materiais obtidos por técnicas que avaliam as propriedades estruturais, texturais e espectroscópicas, visando confirmar a ancoragem do ligante e a complexação do Ni;
- Avaliar o desempenho catalítico dos materiais na oligomerização de etileno, comparando-os com o precursor homogêneo análogo;
- Investigar a influência da razão Si/Al e da presença de metais adicionais (Cu e Co) no suporte sobre a atividade e a seletividade catalítica;
- Comparar os desempenhos entre os diferentes sistemas heterogeneizados, destacando os materiais de maior relevância catalítica;
- Realizar testes de reuso do sistema mais promissor, a fim de avaliar a manutenção de atividade e seletividade em ciclos sucessivos.

5.2 Metodologia Experimental

Todas as etapas descritas nesta seção foram conduzidas sob atmosfera inerte de argônio, utilizando a técnica de Schlenk. Os solventes empregados foram previamente secos e destilados. O ligante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) foi, para esta etapa, obtido comercialmente pela empresa TCL (CAS: 1202-34-2, >99,0%).

5.2.1. Síntese dos complexos heterogeneizados de níquel

A heterogeneização do ligante foi realizada conforme metodologia previamente estabelecida no grupo, envolvendo duas etapas.^[27-28, 30-35]

Inicialmente, o ligante *dpa* foi desprotonado utilizando um excesso (2 equiv.) de hidreto de sódio (NaH, 60% disperso em óleo mineral, CAS: 7646-69-7, Sigma Aldrich), de modo a assegurar a formação do sal sódico correspondente (*dpa*⁻Na⁺). Para tal, o óleo mineral foi removido através de sucessivas lavagens com tetrahidrofurano (THF), e em seguida o ligante, previamente pesado, foi dissolvido no mesmo solvente e adicionado ao Schlenk contendo NaH. A mistura foi mantida sob agitação, a 40 °C, durante uma hora, sendo possível observar a liberação de H_{2(g)}, evidência da desprotonação realizada pelo NaH.

Na sequência, ao mesmo tubo foi adicionado (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTMS, ≥97%, CAS: 2530-87-2, Sigma Aldrich) na proporção de 0,9 equiv. em relação ao ligante, a fim de evitar excesso de silano no meio reacional. A solução permaneceu em tubo selado, sob agitação, a 80 °C, por 3 horas. Concluída a reação, a mistura foi centrifugada para a separação do excesso de NaH e do NaCl formado, e o sobrenadante obtido foi utilizado diretamente na etapa seguinte.

O ligante funcionalizado foi adicionado a uma suspensão do suporte inorgânico, previamente seco sob vácuo (120 °C, 24 h), em tolueno. A proporção empregada foi de 3 mmol de ligante por grama de suporte. O sistema foi mantido sob agitação, a 80 °C, durante aproximadamente 20 horas, para o ancoramento do ligante na superfície dos materiais. Em seguida, os sólidos foram filtrados e lavados com diversas alíquotas de diclorometano, garantindo a remoção das espécies que não foram covalentemente ancoradas, e finalmente secos sob pressão reduzida.

Na etapa seguinte, foi realizada a complexação do Ni no ligante heterogeneizado, empregando o aduto [Ni(CH₃CN)₂Br₂], sintetizado anteriormente.^[33] A quantidade de níquel adicionada foi calculada a partir do teor de nitrogênio dos materiais, determinado por análise elementar, sendo utilizado um excesso de 50% em relação à quantidade de ligante incorporado ao suporte. As misturas reacionais permaneceram sob agitação, à temperatura ambiente, em diclorometano, por 5 dias. Após esse período, os sólidos foram filtrados e lavados com acetonitrila para remoção do excesso de aduto não coordenado, e o solvente foi retirado sob pressão reduzida.

O procedimento completo, desde a desprotonação do ligante até a complexação com níquel, está representado esquematicamente na Figura 5.1.

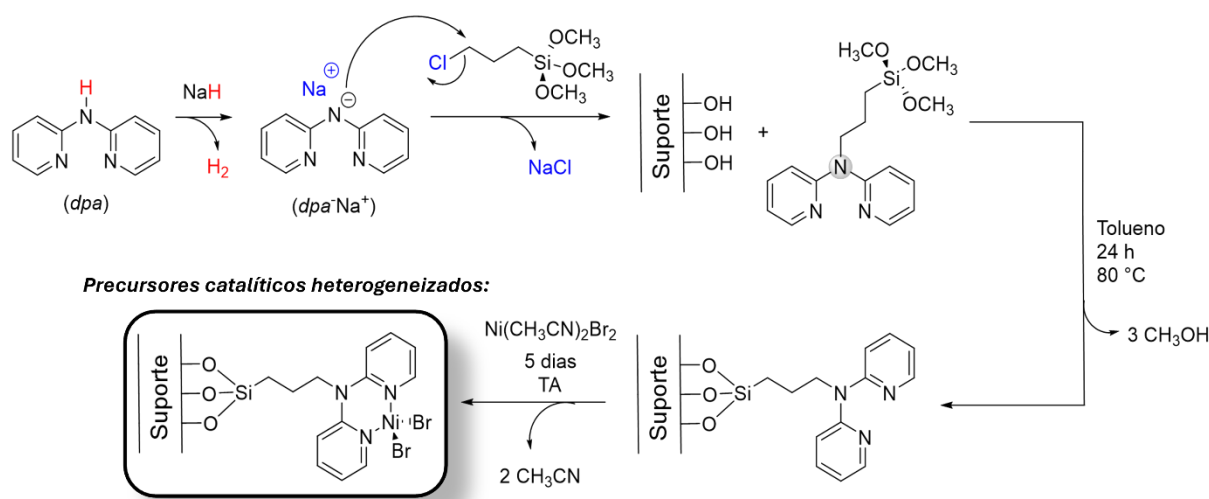


Figura 5.1. Esquema representativo do processo de heterogeneização do ligante *dpa* nos suportes e posterior complexação com níquel.

5.2.2. Testes catalíticos – reação de oligomerização de etileno

As reações de oligomerização do etileno foram realizadas de modo análogo ao descrito na Seção 3.2.3 (Capítulo I), empregando-se um reator Parr de aço inoxidável (450 mL), equipado com agitação mecânica, controle de temperatura e alimentação contínua de eteno. Em todas as reações foram utilizadas quantidades dos materiais heterogeneizados equivalentes a 20 μmol de complexo de níquel. O cocatalisador utilizado foi o sesquicloreto de etilalumínio (Et₃Al₂Cl₂ – EASC, Acros Organics, 0,4 mol/L em hexanos), identificado no estudo prévio desta tese como o mais eficiente na ativação dos complexos homogêneos. A razão molar Al/Ni, definida como a razão entre o Al do cocatalisador alquilalumínio e o Ni do precursor catalítico, foi fixada em 200, substituindo a razão ótima de 100 observada para os sistemas homogêneos. Essa escolha se baseou em estudos anteriores do grupo com sistemas heterogeneizados, nos quais se observou que parte do cocatalisador é consumida pela superfície dos suportes inorgânicos, sendo a razão 200 a que conduziu ao melhor desempenho catalítico.^[27-28]

Todas as reações foram realizadas em 60 mL de tolueno, sob pressão de eteno de 15 bar, temperatura inicial de 10 °C, com circulação de banho

refrigerado de etanol na mesma temperatura, e tempo reacional de 30 minutos. Ao término da reação, a agitação mecânica e a alimentação de eteno foram interrompidas, e o reator foi resfriado com uma mistura de nitrogênio líquido e etanol até aproximadamente $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, de modo a garantir que todos os produtos estivessem no estado líquido. Em seguida, o sistema foi cuidadosamente despressurizado, e os produtos da reação foram coletados para análise.

Os testes foram conduzidos em triplicata, a fim de assegurar a reprodutibilidade das reações. A separação e quantificação dos produtos de oligomerização do etileno foi realizada por cromatografia gasosa, utilizando isoctano como padrão interno. Ensaios em branco também foram realizados empregando apenas os suportes (materiais antes da heterogeneização), na presença do cocatalisador, sob as mesmas condições reacionais, com o objetivo de verificar a ausência de atividade catalítica atribuída ao suporte.

5.2.3. Testes de reuso

A fim de avaliar qualitativamente a capacidade de reuso dos catalisadores, foi selecionado aquele de melhor desempenho entre a série de complexos de níquel heterogeneizados. Os testes foram realizados em um reator de vidro de 200 mL com dupla camisa, equipado com agitação magnética, circulação de etanol proveniente de banho termostatizado e monitoramento da temperatura por termopar. de temperatura por termopar. As condições reacionais foram idênticas às descritas na seção anterior, com exceção da pressão de eteno, que neste caso foi limitada a 5 bar, em função do tipo de reator utilizado, e agitação magnética.

Ao final de cada reação, o reator foi resfriado e os produtos foram transferidos para um frasco Schott por meio de uma cânula, utilizando-se a própria pressão de eteno da reação. Esse procedimento permitiu que apenas os produtos fossem removidos, mantendo o catalisador integralmente no interior do reator e sem contato com o ar. Para a realização dos ciclos subsequentes, realizou-se a reposição de uma nova alíquota de solvente e de cocatalisador, assegurando a continuidade dos testes de reuso. A caracterização dos produtos obtidos em cada reação foi realizada por cromatografia gasosa.

O uso do reator de vidro foi fundamental para a condução dos testes de reuso, pois o material permitiu observar o conteúdo durante a retirada dos produtos e garantir que o catalisador permanecesse no interior do sistema. Além disso, a transferência realizada com a própria pressão residual de eteno manteve o reator fechado em todas as etapas, evitando a exposição ao ar e preservando a integridade do catalisador entre os ciclos. Embora essa configuração experimental não corresponda exatamente às condições empregadas nos testes catalíticos principais, especialmente quanto ao tipo de reator e ao limite de pressão operacional, ela constitui a alternativa tecnicamente viável para avaliar qualitativamente a possibilidade de reuso dos materiais heterogeneizados sem comprometer o isolamento do catalisador ou sua estabilidade ao longo dos ciclos sucessivos.

5.2.4. Técnicas de caracterização

Os materiais heterogeneizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), a fim de verificar a preservação da rede cristalina dos suportes, utilizando um difratômetro Philips PW 3040/00 X'Pert MPD/MRD, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 45 kV e 40 mA, equipado com monocromador para redução da razão sinal/ruído. A morfologia das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), em microscópios JEOL JEM 1400 (120 kV) e JEOL JEM 2100 (200 kV).

A estabilidade térmica dos materiais heterogeneizados em relação ao ligante livre foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA), realizada em um equipamento SDT 2960. A quantificação do teor de ligante ancorado nos suportes foi obtida por análise elementar de C, H e N, em um equipamento Elementar Vario EL III.

As propriedades texturais das amostras após a heterogeneização foram determinadas a partir de isotermas de adsorção–dessorção de argônio a $-186 \text{ }^{\circ}\text{C}$, registradas em um analisador 3Flex (Micromeritics) após desgaseificação das amostras a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo por 2 h. A área superficial específica (S_{BET}) foi calculada pela equação BET^[452], o volume total de poros estimado em $p/p^0 = 0,99$, e o volume de microporos (V_{mic}) determinado pelo método NLDFT

(Teoria do Funcional de Densidade Não Localizada), considerando modelo de poros cilíndricos.

O ambiente local ao redor do silício e as modificações estruturais decorrentes do ancoramento do ligante foram investigados por espectroscopia de RMN de estado sólido. Os espectros de RMN de ^{29}Si - MAS foram adquiridos em um espectrômetro Bruker Avance III/HD 400 MHz, operando a 79,41 MHz com campo magnético de 9,4 T, rotação de 10 kHz, pulso único com desacoplamento de ^1H (spinal 64) e caulim como referência externa ($-91,26$ ppm).

A quantificação do teor de níquel complexado aos ligantes heterogeneizados foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em um equipamento Perkin Elmer Optima 7300 DV.

Os materiais após reação e após os testes de reuso foram também caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker D2 Phaser, equipado com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e detector Lynxeye. Para as análises de baixo ângulo, empregou-se passo de $0,01^\circ$ no intervalo de $0,5\text{--}5^\circ$, utilizando fenda divergente de 1,5 mm. Para as análises de alto ângulo, o passo foi igualmente de $0,01^\circ$ no intervalo de $2\text{--}40^\circ$, com fenda divergente de 3 mm. As análises de MET foram conduzidas em microscópio FEI Tecnai G2 T20, com as amostras previamente suspensas em acetona, submetidas a ultrassom por 5 min e posteriormente depositadas em *grids* de cobre recobertos com filme de carbono (300 mesh). As medidas foram realizadas no LabCEMM da PUCRS.

Os produtos das reações de oligomerização foram separados e quantificados por cromatografia gasosa, utilizando isoctano como padrão interno e empregando as mesmas condições operacionais descritas no Capítulo 1, na seção 3.2.4.

5.3 Resultados e Discussões

5.3.1. Caracterização dos materiais heterogeneizados

Os materiais heterogeneizados foram caracterizados por difração de raios X (Figura 5.2), a fim de verificar a preservação da cristalinidade dos suportes. Os difratogramas permitem comparar diretamente cada material heterogeneizado com seu respectivo suporte e mostram que o procedimento de heterogeneização não comprometeu a estrutura cristalina das zeólitas. Em todos os casos, os padrões de difração característicos da estrutura MFI foram mantidos, sem evidências de perda de cristalinidade ou formação de fases concorrentes. Observa-se, contudo, o surgimento de um pico discreto em torno de $31,6^\circ$ (*), ausente nos suportes, que pode ser atribuído à presença de pequenas quantidades de NaCl, subproduto esperado da reação entre o ligante e o silano (CPTMS). Essa espécie permaneceu nos sólidos mesmo após as etapas de

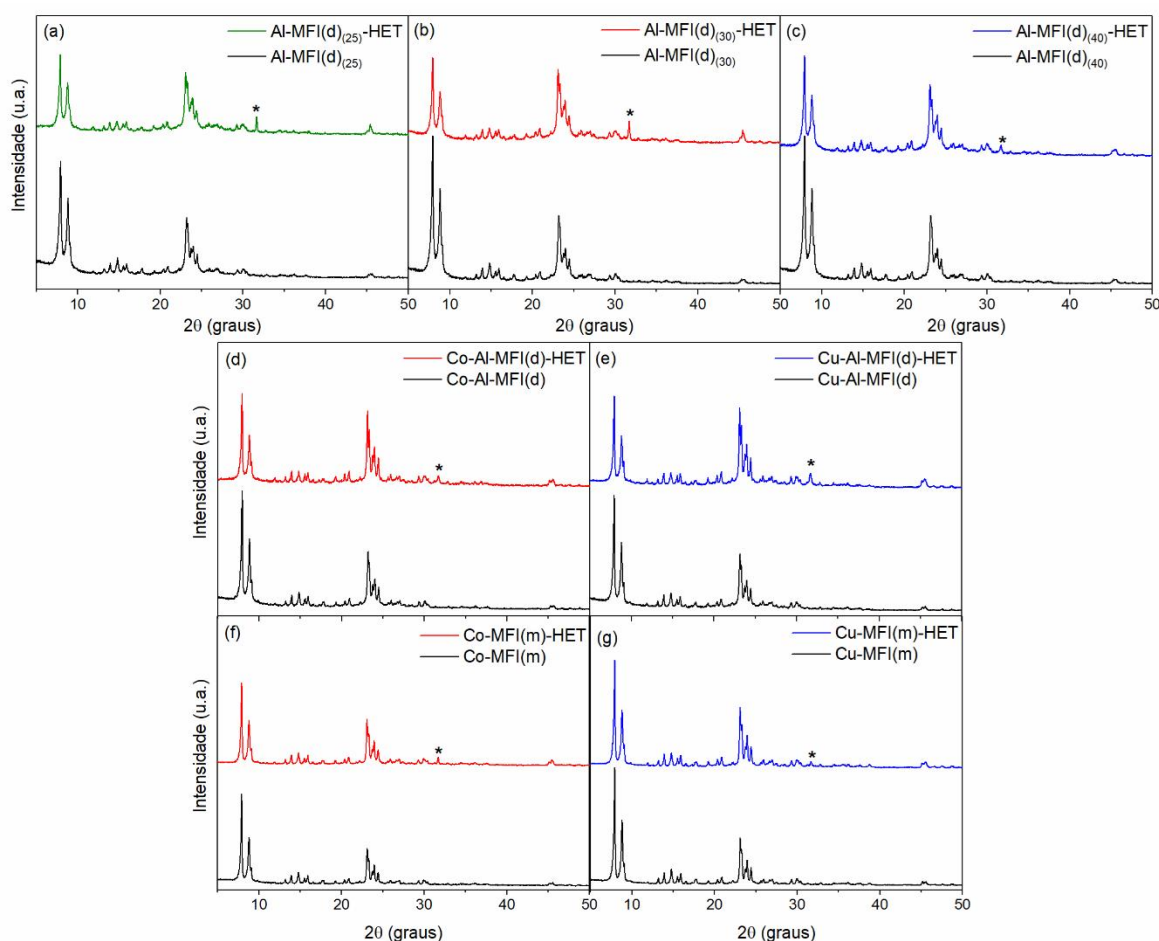


Figura 5.2. Difratogramas de raios X dos materiais heterogeneizados e de seus respectivos suportes.

lavagem, mas sua baixa intensidade e natureza quimicamente inerte garantem que não exerça influência sobre a aplicação catalítica dos materiais.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 5.3) corroboram esses resultados, evidenciando que o ancoramento do ligante não provocou alterações morfológicas nos suportes. Todos os materiais mantiveram suas características originais, com destaque para a preservação da morfologia dendrítica, em que a disposição radial dos agregados de nanounidades permanece inalterada. A manutenção dessa morfologia é de particular relevância, uma vez que está diretamente associada à elevada acessibilidade e interconectividade dos poros.

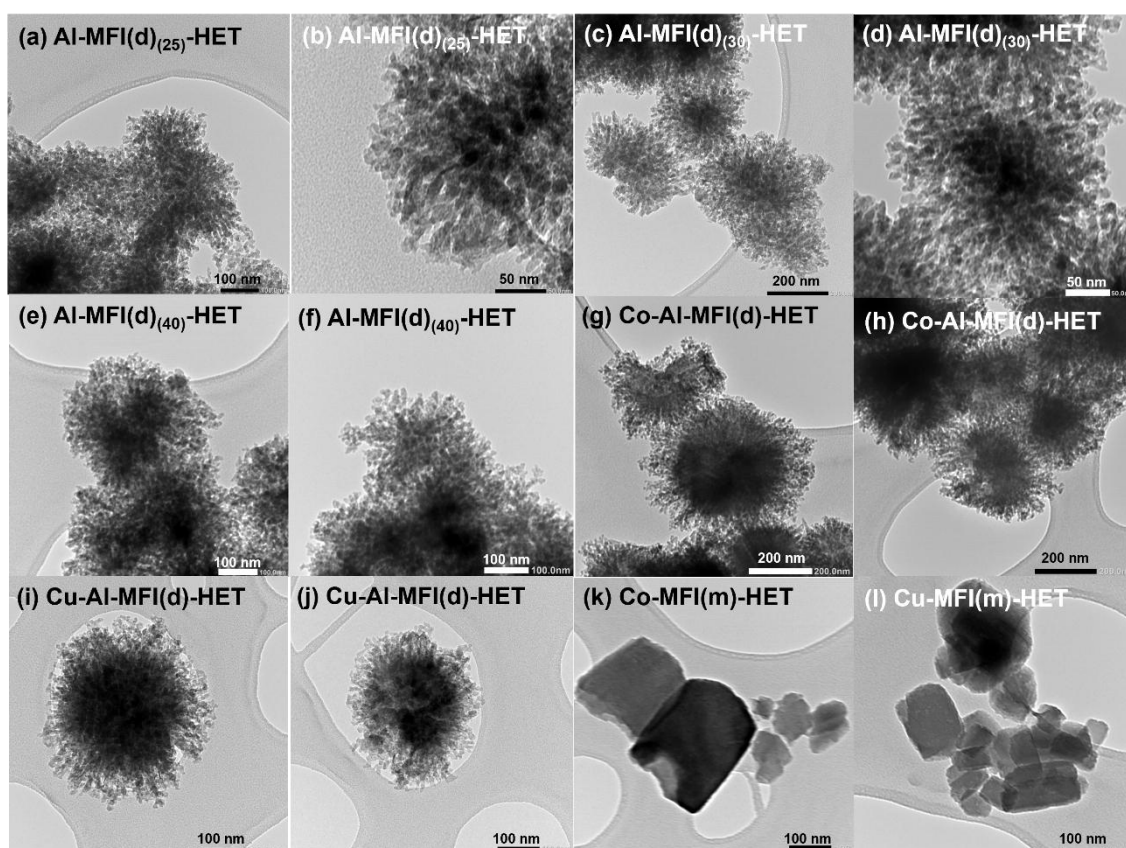


Figura 5.3. Imagens de MET dos materiais heterogeneizados.

As isotermas de adsorção e dessorção de argônio a $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$, os gráficos de distribuição de tamanho de poros (PSD) e o volume acumulado de poros obtidos pelo método NL-DFT (Figuras 5.4–5.6) confirmam que todos os materiais mantiveram o padrão hierárquico de poros previamente observado nos suportes de partida. Observa-se, no entanto, uma redução expressiva no volume total

adsorvido, no volume acumulado de poros e na intensidade dos picos de PSD, sobretudo na região de microporos.

Essas tendências também se refletem nas propriedades texturais apresentadas na Tabela 5.1, que evidenciam reduções consistentes em S_{BET} , S_{micro} , S_{ext} , V_{total} e V_{micro} após a heterogeneização. Essas diminuições podem ser atribuídas tanto ao recobrimento parcial da superfície pelo ligante ancorado, quanto ao bloqueio de poros por pequenas quantidades de solvente retido, ainda presentes mesmo após ciclos de secagem sob pressão reduzida. Condições mais drásticas de secagem não foram empregadas para evitar a degradação da

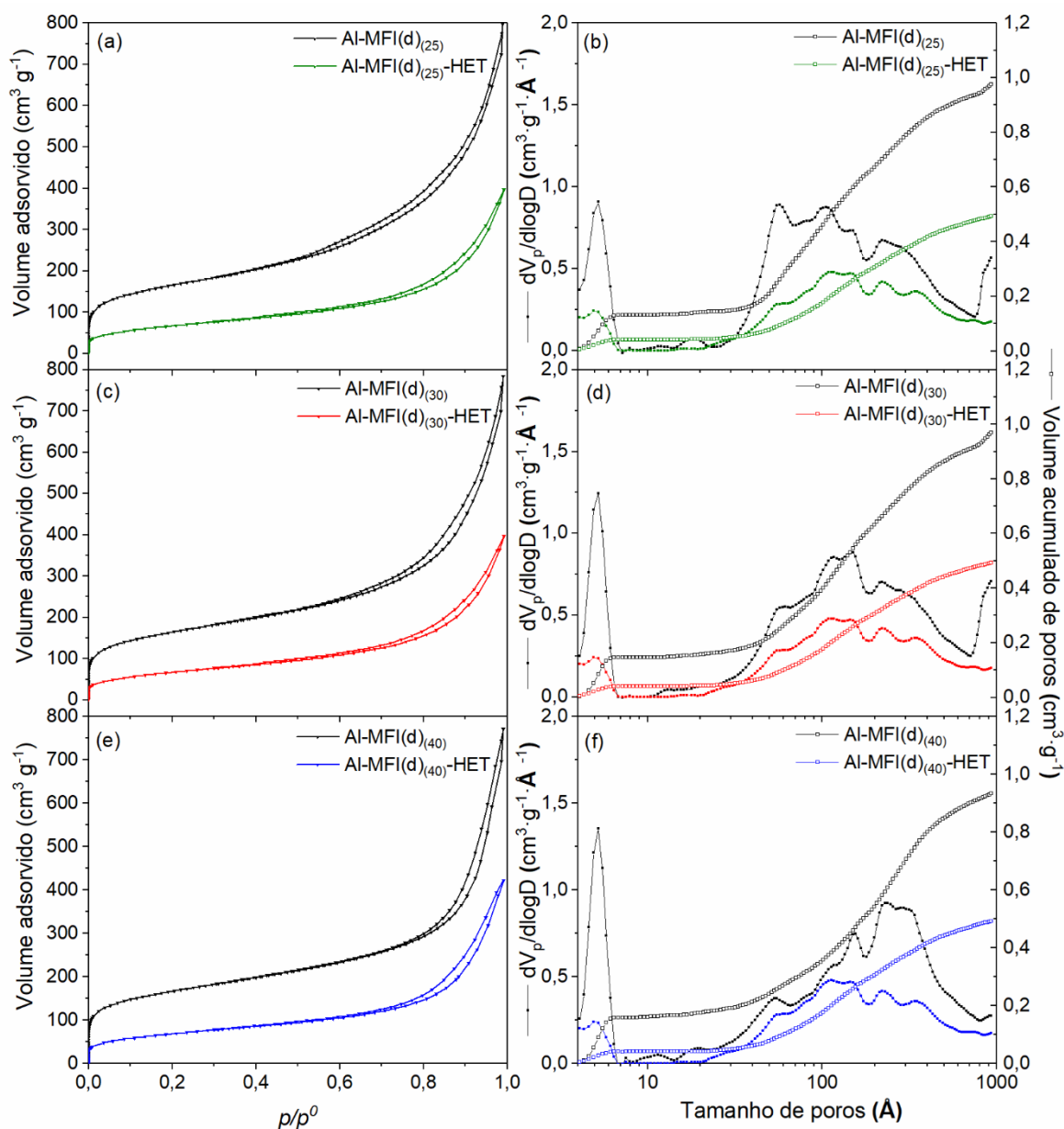


Figura 5.4. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio (a, c, e) e distribuição de tamanho de poros (PSD) (b, d, f) dos materiais Al-MFI(d)_(Si/Al) heterogeneizados.

fração orgânica dos materiais. Adicionalmente, a presença de traços de NaCl pode contribuir para o bloqueio de poros, reduzindo sobretudo a superfície externa e o volume total. Essa interpretação é corroborada pelos resultados de análise termogravimétrica (TGA), que permitem distinguir os eventos de liberação de solvente e decomposição do ligante, como discutido a seguir.

Tabela 5.1. Propriedades texturais dos materiais antes e após a heterogeneização.

Amostra	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	S_{ext} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)
Al-MFI(d)					
Al-MFI(d) ₍₂₅₎	524	210	314	1,0160	0,1310
Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -HET	210	66	144	0,5050	0,0410
Al-MFI(d) ₍₃₀₎	521	234	287	0,9987	0,1460
Al-MFI(d) ₍₃₀₎ -HET	217	66	151	0,5380	0,0410
Al-MFI(d) ₍₄₀₎	524	255	269	0,9824	0,1590
Al-MFI(d) ₍₄₀₎ -HET	203	66	137	0,5280	0,0410
M-Al-MFI(d)					
Co-Al-MFI(d)	531	234	297	0,7390	0,1460
Co-Al-MFI(d)-HET	196	80	116	0,3630	0,0500
Cu-Al-MFI(d)	546	234	314	0,8070	0,1460
Cu-Al-MFI(d)-HET	213	89	124	0,3890	0,0556
M-MFI(m)					
Co-MFI(m)	500	257	243	0,4650	0,1602
Co-MFI(m)-HET	276	165	111	0,2500	0,1030
Cu-MFI(m)	512	277	235	0,4190	0,1727
Cu-MFI(m)-HET	244	156	88	0,2050	0,0970

As curvas de TGA permitem avaliar, inicialmente, o comportamento térmico do ligante livre, que apresenta um único evento de decomposição a 233 °C (Figura 5.7a). Nos materiais heterogeneizados (Figura 5.7b–h), observa-se que a decomposição do ligante ocorre em temperaturas mais elevadas, demonstrando o aumento de estabilidade térmica conferido pelo processo de heterogeneização. Além disso, os gráficos revelam dois eventos principais de perda de massa: o primeiro, em torno de 100 °C, associado à liberação do CH₂Cl₂ residual ocluído nos poros dos materiais, e o segundo, referente à

decomposição do ligante orgânico ancorado, cuja posição varia de acordo com as características morfológicas do material.

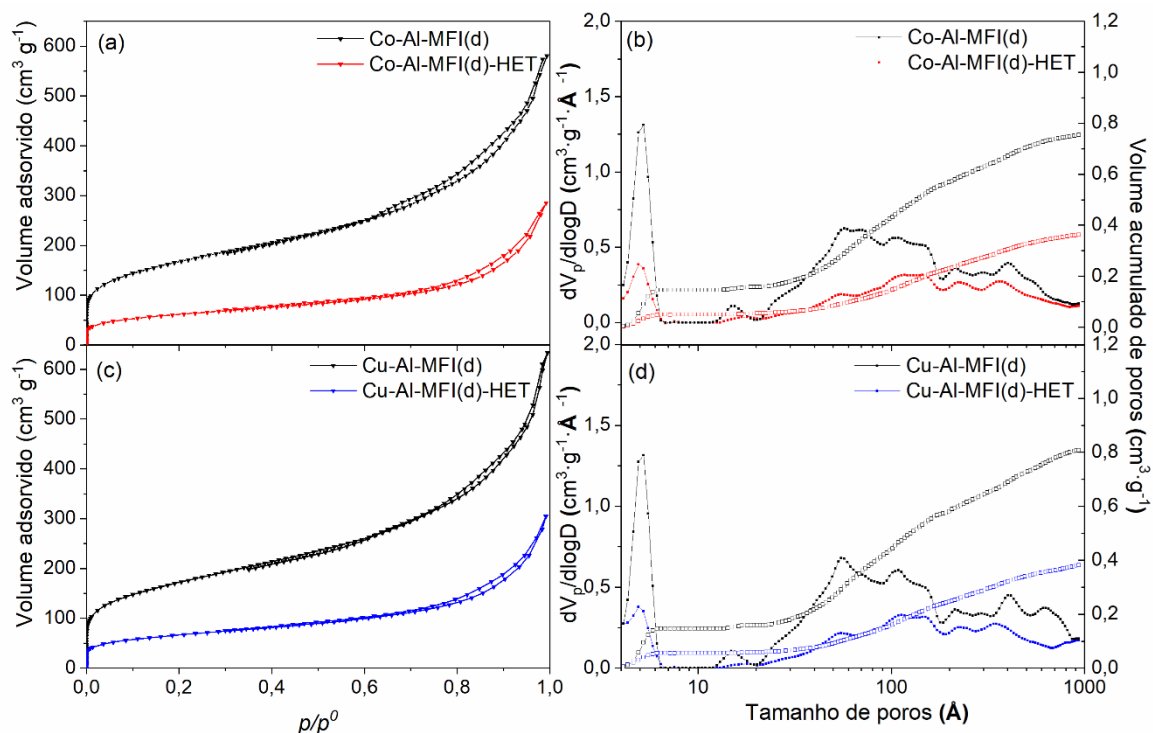


Figura 5.5. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio (a e c) e distribuição de tamanho de poros (PSD) (b e d) dos materiais M-Al-MFI(d) heterogeneizados.

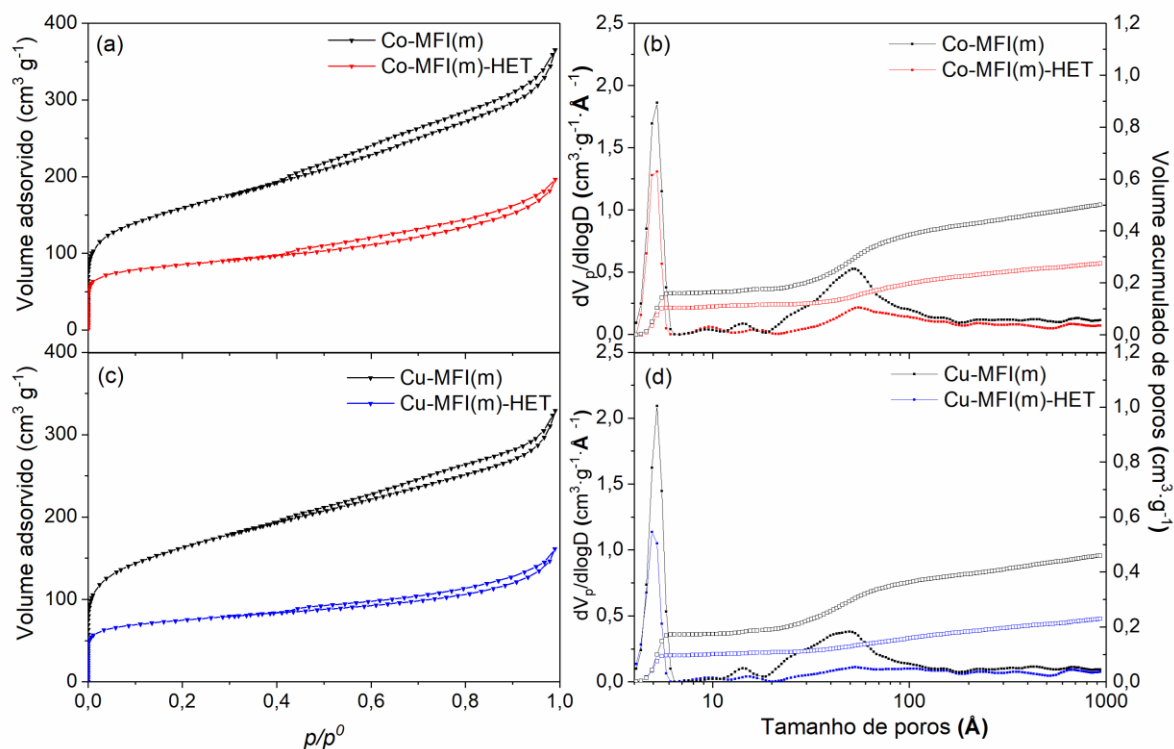


Figura 5.5. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio (a e c) e distribuição de tamanho de poros (PSD) (b e d) dos materiais M-MFI(m) heterogeneizados.

Nos materiais $\text{Al-MFI(d)}_{(\text{Si/Al})}$ -HET, observam-se adicionalmente dois eventos em torno de 320 e 430 °C, atribuídos a ligantes ancorados em regiões de acessibilidade distintas, favorecidas pela estrutura dendrítica mais aberta. Já nas amostras $\text{M-Al-MFI(d)}_{(\text{Si/Al})}$ -HET, a decomposição do ligante se concentra em um único evento entre 300-350 °C. Essa menor temperatura pode estar associada à estrutura do tipo *core-shell*, caracterizada por núcleo mais denso e ramificações curtas, que expõem mais facilmente o ligante à decomposição. Nos

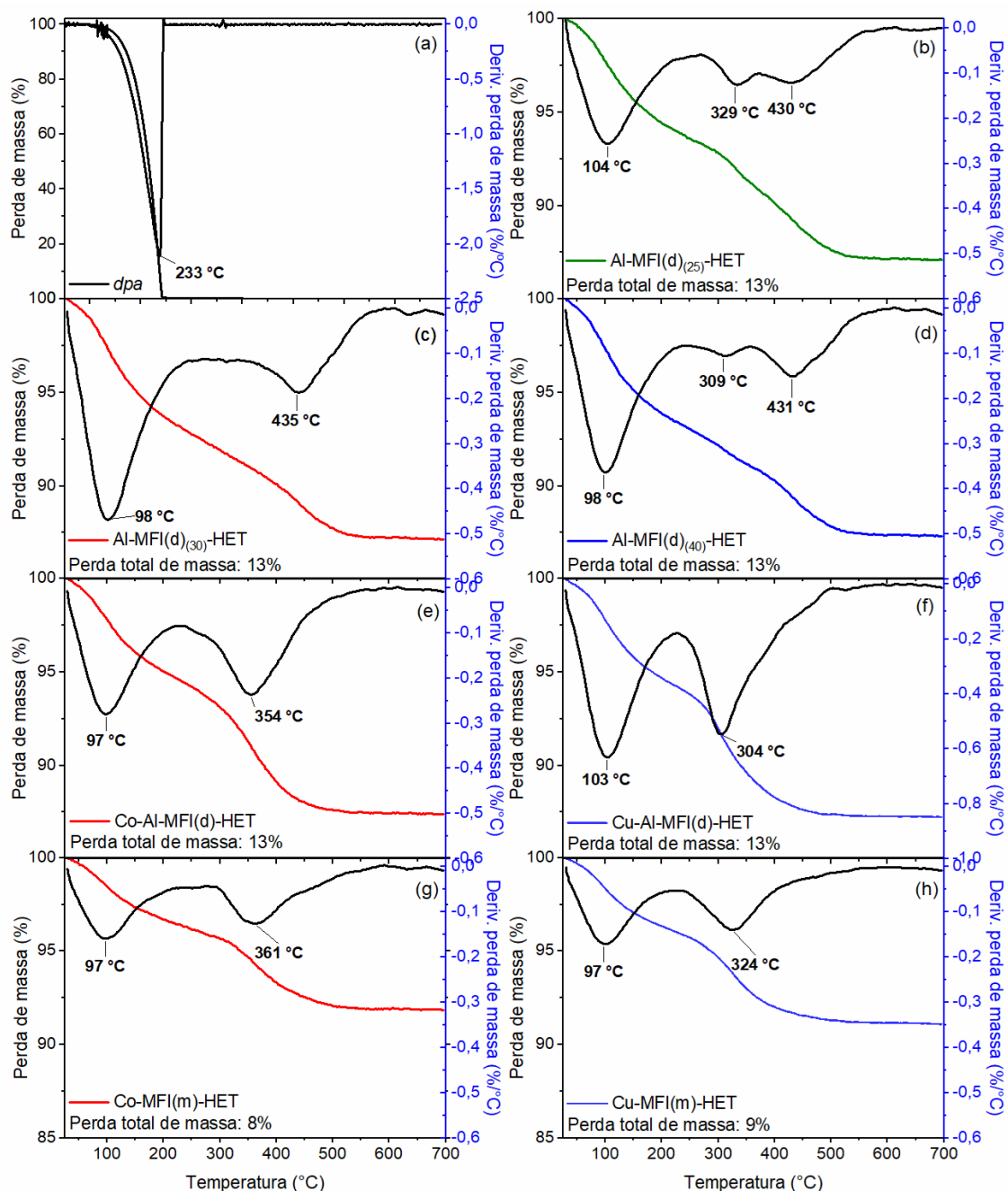


Figura 5.6. Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (dTG) do ligante *dpa* (a) e dos materiais heterogeneizados (b–h).

materiais M-MFI(m)-HET, a perda de massa secundária ocorre entre 320-360 °C, faixa semelhante à dos demais sistemas.

De modo geral, os materiais de morfologia dendrítica, independentemente de apresentarem estrutura mais aberta ou tipo *core-shell*, exibiram perdas totais de massa em torno de 13%, enquanto os materiais mesoporosos apresentaram valores menores, entre 8 e 9%. Esses resultados indicam uma maior retenção de conteúdo orgânico nos sólidos dendríticos, favorecida por sua maior acessibilidade e densidade de grupos silanóis. É importante destacar que a perda total observada por TGA inclui tanto o ligante quanto o solvente residual, cuja retenção também é mais pronunciada em materiais altamente porosos.

A análise elementar (Tabela 5.2) complementa os resultados de TGA ao quantificar a fração orgânica associada ao ligante. Observou-se que a soma dos teores de C e N foi menor que a perda de massa total medida por TGA e que a razão experimental C/N não correspondeu à razão teórica do ligante silanizado, o que indica a presença de outra fonte de carbono. Essa discrepância pode ser atribuída a diclorometano residual retido no material. Para estimar sua contribuição, considerou-se o excesso de carbono como proveniente do solvente e calculou-se o teor correspondente de cloro com base na razão molar Cl/C do CH₂Cl₂. Essa estimativa é indireta e não contempla a possível presença de NaCl, uma vez que esse sal não é detectado por análise elementar nem por TGA. Ao incorporar o teor estimado de cloro ao balanço (%C + %N + %Cl), obtêm-se valores compatíveis com as perdas de massa observadas por TGA. Esse resultado confirma que o primeiro evento térmico em torno de 100 °C está associado à liberação de solvente residual, enquanto o segundo corresponde à decomposição do ligante ancorado.

Além disso, os resultados permitem descartar a presença de moléculas de CPTMS residuais, confirmando a reação completa entre o ligante *dpa* e o silano. Essa conclusão é sustentada por diferentes evidências experimentais. Nos difratogramas de DRX, a detecção de pequenas quantidades de NaCl indica a formação do subproduto esperado da reação, enquanto no espectro de RMN de ¹H da espécie silanizada (Figura A3.1, Anexo) observa-se a ausência do sinal característico do hidrogênio da amina, acompanhada de boa concordância entre as integrais obtidas e o número de hidrogênios previsto para a molécula funcionalizada.

Tabela 5.2. Resultados de análise elementar (CHN), razões C/N teórica e experimental, composição estimada de %C+N+Cl e comparação com as perdas de massa obtidas por TG para os materiais heterogeneizados.

Amostra	%C	%N	C/N (teórico)	C/N (exp)	%C+N+Cl (CH ₂ Cl ₂) ^a	Perda total de massa (%) ^b
Al-MFI(d)						
Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -HET	4,52	0,48	3,7	9,4	12,9	13
Al-MFI(d) ₍₃₀₎ -HET	4,11	0,32	3,7	12,8	12,9	13
Al-MFI(d) ₍₄₀₎ -HET	3,93	0,20	3,7	19,6	13,3	13
M-Al-MFI(d)						
Co-Al-MFI(d)-HET	5,00	0,60	3,71	8,3	13,6	13
Cu-Al-MFI(d)-HET	4,73	0,61	3,71	7,7	12,5	13
M-MFI(m)						
Co-MFI(m)-HET	3,05	0,41	3,71	7,4	7,9	8
Cu-MFI(m)-HET	3,23	0,54	3,71	6,0	7,3	9

^a O teor de Cl foi estimado a partir da razão molar Cl/C do CH₂Cl₂, utilizando os valores de %C obtidos por análise elementar. O valor de %C+N+Cl corresponde ao somatório dos teores de C e N determinados experimentalmente com o teor de Cl estimado;

^b Obtido a partir da análise termogravimétrica (TG).

Com base no teor de N obtido, e considerando três átomos de N por molécula de ligante, foram calculados os percentuais de ligante e de impregnação (Tabela 5.3). Esses resultados foram relacionados à área superficial externa (S_{ext}), associada à acessibilidade dos suportes, e à fração de grupos Q^2+Q^3 , indicativa da densidade de silanóis superficiais, ambos referentes aos materiais antes da heterogeneização. Nas amostras Al-MFI(d)_(Si/Al)-HET, observa-se que a quantidade de ligante incorporada diminui conforme decrescem os valores de S_{ext} e de Q^2+Q^3 , resultando em percentuais de impregnação ligeiramente baixos. Já os M-Al-MFI(d)-HET apresentam os maiores percentuais de incorporação, em consonância com suas áreas externas relativamente elevadas e valores moderados de Q^2+Q^3 , confirmando o efeito favorável da morfologia dendrítica sobre o ancoramento. Nos M-MFI(m)-HET, embora apresentem menores áreas externas e frações de Q^2+Q^3 , os percentuais de impregnação atingidos se mantêm relevantes, próximos ou mesmo superiores aos observados nas amostras Al-MFI(d)_(Si/Al)-HET. De modo geral, observa-se que a morfologia dendrítica favorece maior conteúdo orgânico total,

enquanto os mesoporosos também permitem ancoramento eficiente, possivelmente em função de menor impedimento estérico em seus poros. Esses resultados sugerem que, além da quantidade relativa de grupos silanóis, a distribuição e o ambiente químico desses sítios também podem exercer influência sobre a eficiência de ancoramento.

Tabela 5.3. Percentual de ligante e de impregnação, obtidos a partir da análise elementar, e parâmetros dos suportes de partida: área externa (S_{ext}) e fração relativa de grupos Q^2+Q^3 .

Amostra	% ligante ^a	% impregnação ^b	S_{ext} (m ² /g) ^c	Q^2+Q^3 (%) ^c
Al-MFI(d)				
Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -HET	1,9	4,1	314	35
Al-MFI(d) ₍₃₀₎ -HET	1,3	2,6	287	34
Al-MFI(d) ₍₄₀₎ -HET	0,8	1,7	269	26
M-Al-MFI(d)				
Co-Al-MFI(d)-HET	2,45	5,46	297	24
Cu-Al-MFI(d)-HET	2,49	5,36	312	26
M-MFI(m)				
Co-MFI(m)-HET	1,67	3,86	243	22
Cu-MFI(m)-HET	2,20	4,99	235	20

^a % ligante = g ligante / 100 g material;

^b % impregnação = (mol de ligante silanizado ancorado/mol ligante silanizado utilizado) x 100;

^c Parâmetros referentes aos materiais antes da heterogeneização.

A análise de RMN de ²⁹Si–MAS no estado sólido (Figura 5.8a–g) permitiu avaliar as modificações estruturais associadas ao processo de heterogeneização, em especial as interações entre o ligante silanizado e a superfície dos suportes. Os dados referentes aos materiais de partida (Tabela 5.4) indicam a predominância de sítios Q^3 [Si(OSi)₃OH] e Q^4 [Si(OSi)₄], com menor contribuição de Q^2 [Si(OSi)₂(OH)₂], correspondentes, respectivamente, a grupos silanóis simples, grupos siloxano e silanóis geminais. Após o processo de heterogeneização, observa-se o surgimento de novos sinais na região de –66 ppm em todas as amostras heterogeneizadas. Esses picos são atribuídos aos sítios T^3 [R–Si(OSi)₃], que representam o silício do grupo silano (R = ligante silanizado) ancorado covalentemente a três átomos de silício da rede zeolítica.

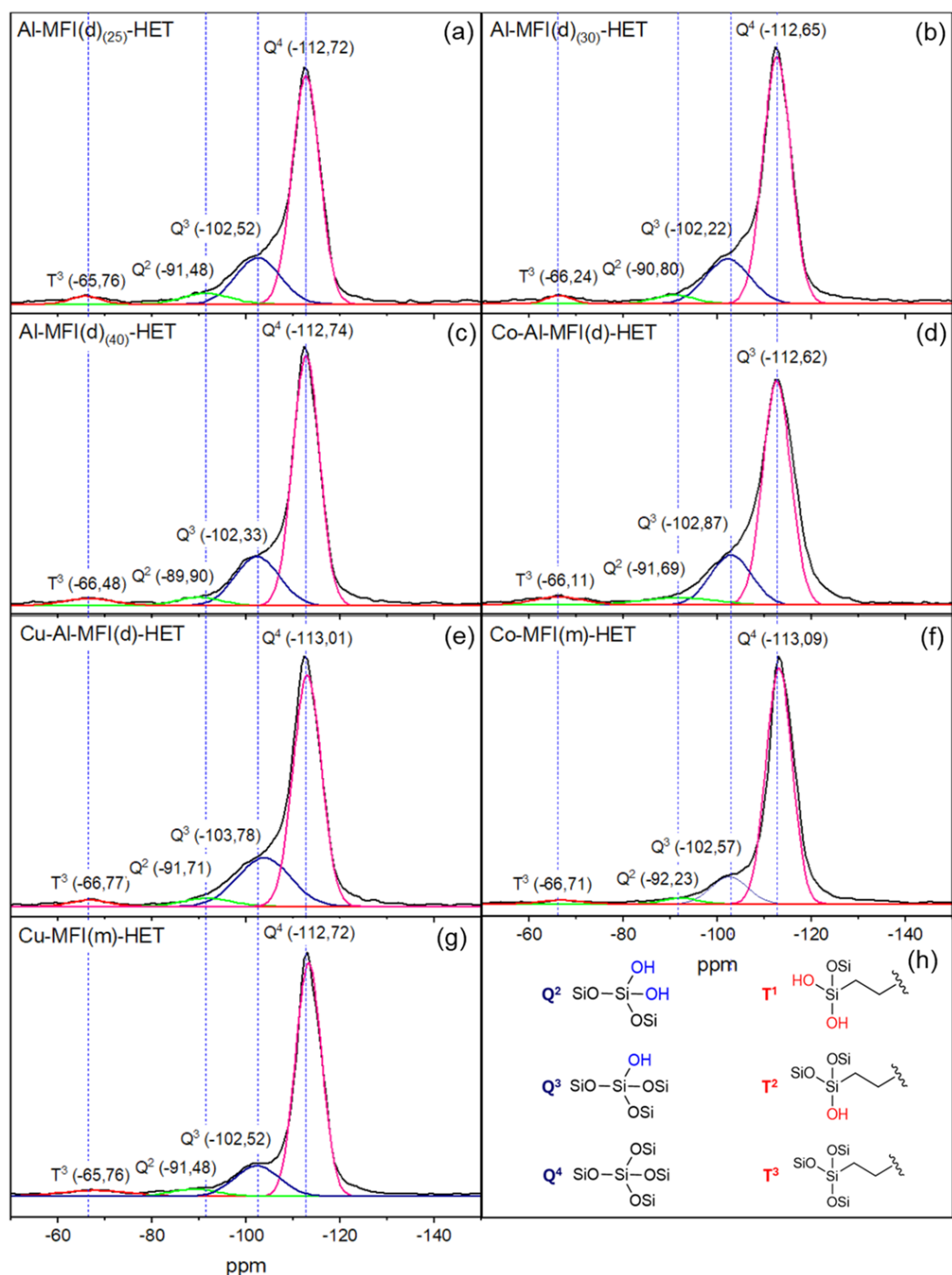


Figura 5.7. Espectros de RMN de ^{29}Si -MAS no estado sólido dos materiais heterogeneizados (a–g) e representação esquemática dos diferentes ambientes de silício possíveis (h).

A presença consistente dos sítios T^3 em todas as amostras constitui a evidência mais direta do ancoramento covalente do ligante, indicando a formação de ligações Si–O–Si entre o ligante funcionalizado e os grupos silanóis superficiais. A baixa intensidade do sinal T^3 está de acordo com os reduzidos teores de ligante incorporado (≈ 1 – $2,5\%$ em massa, Tabela 5.3), evidenciando

que a quantidade de espécies orgânicas introduzidas é pequena em relação à matriz inorgânica. Os diferentes ambientes Q e T estão representados esquematicamente na Figura 5.8h, permitindo visualizar as transformações estruturais associadas à reação de silanização.

A análise quantitativa da distribuição dos sítios Q e T (Tabela 5.4) revela a complexidade da química de superfície durante o processo de heterogeneização. De modo geral, é esperado o consumo dos grupos silanóis superficiais (Q^2 e Q^3) e o aumento relativo dos sítios Q^4 , comportamento observado em parte dos materiais e coerente com a condensação dos grupos metóxi ($-\text{OMe}$) do CPTMS com os silanóis, levando à formação de novas ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Entretanto, algumas amostras, especialmente aquelas contendo metais de transição (Cu ou Co) em sua composição, exibem comportamento distinto, com aumento no percentual de Q^2+Q^3 e redução em Q^4 após a heterogeneização. Este fenômeno é particularmente notável nas amostras Cu-Al-MFI(d)-HET e Co-Al-MFI(d)-HET, indicando uma forte influência da natureza química do suporte no processo.

Tabela 5.4. Percentual relativo das espécies Q^2 , Q^3 , Q^4 e T^3 dos materiais antes e depois da heterogeneização, determinadas pela deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si -MAS.

Amostra	Antes da heterogeneização				Depois da heterogeneização				
	Q^2	Q^3	Q^4	Q^2+Q^3	T^3	Q^2	Q^3	Q^4	Q^2+Q^3
Al-MFI(d)_(Si/Al)									
Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -HET	7	28	65	35	3	5	23	69	28
Al-MFI(d) ₍₃₀₎ -HET	7	27	66	34	2	4	21	73	25
Al-MFI(d) ₍₄₀₎ -HET	7	19	74	26	3	4	23	70	27
M-Al-MFI(d)									
Co-Al-MFI(d)-HET	7	17	76	24	5	6	22	67	28
Cu-Al-MFI(d)-HET	7	19	74	26	3	4	26	67	30
M-MFI(m)									
Co-MFI(m)-HET	3	19	78	22	2	3	13	82	16
Cu-MFI(m)-HET	1	18	81	19	5	4	17	74	21

Essa tendência pode estar associada à presença dos metais de transição, que também são sítios ácidos de Lewis e, na presença de água residual ou umidade adsorvida nos suportes, podem favorecer a hidrólise parcial de ligações Si–O–Si (sítios Q⁴), originando novos grupos silanóis (Q² e Q³). Esse processo de reorganização superficial, possivelmente decorrente da hidrólise desses grupos, pode superar o consumo de silanóis pela reação com o ligante funcionalizado, resultando no balanço final observado entre as espécies Q.

Por fim, a quantidade de níquel nos materiais heterogeneizados foi determinada por ICP-OES (Tabela 5.4). A partir do percentual de Ni (m/m), calcularam-se os valores de mol de Ni por grama de material (n_{Ni} , $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), e estes foram comparados aos de mol de ligante por grama de material ($n_{Ligante}$, $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Em todas as amostras, observou-se $n_{Ni} > n_{Ligante}$, resultado compatível com o uso de excesso do aduto metálico na etapa de complexação e com a permanência de espécies de Ni que não foram completamente removidas durante a lavagem. Por conta disso, para os testes catalíticos foi adotado o $n_{Ligante}$ como parâmetro de referência da quantidade de complexo heterogeneizado, assumindo complexação 1:1 (Ni:ligante) nas condições de excesso e considerando que apenas o Ni coordenado ao ligante *dpa* é capaz de originar a espécie catalítica ativa Ni–H.

Tabela 5.5. Teor de níquel e quantificação molar nos materiais heterogeneizados.

Amostra	% Ni (m/m) ^a	n_{Ni} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) ^b	$n_{Ligante}$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) ^c
Al-MFI(d)			
Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -HET	1,42	241,9	114,3
Al-MFI(d) ₍₃₀₎ -HET	0,92	156,8	76,2
Al-MFI(d) ₍₄₀₎ -HET	0,87	148,2	47,6
M-Al-MFI(d)			
Co-Al-MFI(d)-HET	1,34	228,3	142,9
Cu-Al-MFI(d)-HET	1,15	195,9	145,2
M-MFI(m)			
Co-MFI(m)-HET	1,17	199,4	97,6
Cu-MFI(m)-HET	1,06	180,6	128,6

^a %Ni (m/m): determinado por ICP-OES;

^b n_{Ni} = (μmol de Ni/g de material), determinado a partir dos valores de % Ni (m/m);

^c n_{Lig} ancorado = (μmol de ligante/g de material), onde a quantidade de ligante é calculada a partir dos dados de CHN.

Em conjunto, os resultados de caracterização confirmam que o processo de heterogeneização preservou a estrutura cristalina e morfológica dos suportes,

ao mesmo tempo em que promoveu a ancoragem eficiente do ligante e a incorporação de níquel. As análises complementares (TGA, CHN e ICP-OES) evidenciam a presença e a estabilidade da fração orgânica, bem como a relação entre ligante e metal incorporado. A seguir, serão apresentados resultados dos testes de oligomerização de etileno, nos quais se avaliaram como essas características estruturais se refletiram na atividade e seletividade dos sistemas catalíticos obtidos neste trabalho.

5.3.2. Testes catalíticos

Os complexos heterogeneizados de níquel foram testados como precursores catalíticos na reação de oligomerização de etileno, e seus desempenhos foram comparados ao complexo análogo em meio homogêneo, previamente discutido no Capítulo 1 deste documento. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 5.6 e correspondem a ensaios realizados em duplicata ou triplicata.

Cabe ressaltar que, embora a razão Al/Ni = 100 tenha sido determinada como a condição reacional ótima para o complexo em meio homogêneo, os complexos heterogeneizados foram avaliados empregando a razão 200. Esta escolha se baseia em estudos prévios realizados pelo grupo, nos quais se verificou que parte do cocatalisador é consumida pela superfície dos suportes inorgânicos. Assim, a razão Al/Ni = 200 garante uma concentração efetiva de cocatalisador em solução, assegurando melhor desempenho catalítico em sistemas heterogeneizados.^[27-28]

O material [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] (entrada 3) apresentou atividade catalítica notavelmente elevada, alcançando valores próximos ao do precursor homogêneo em sua condição ótima (Al/Ni = 100) e até superiores ao mesmo sistema quando testado em condições idênticas (Al/Ni = 200). Esse resultado positivo pode ser atribuído à influência da acidez de Lewis do suporte, que promove a retirada de densidade eletrônica do centro metálico, tornando a espécie ativa mais eletrofílica e, portanto, mais propensa a interagir com o eteno. Além disso, embora a reação seja iniciada a 10 °C e conduzida sob circulação de banho refrigerado de etanol, seu caráter fortemente exotérmico promove aumento expressivo da temperatura reacional ao longo do processo. Nesse

contexto, a maior estabilidade térmica proporcionada pela heterogeneização é crucial para prolongar a manutenção da espécie catalítica ativa antes da desativação.

Tabela 5.6. Resultados da oligomerização de etileno com complexos de Ni(II) heterogeneizados, comparados ao complexo análogo em meio homogêneo.

Precursor Catalítico		F.R. ^a (10 ³ h ⁻¹)	S _{C4} (%)	S _{α-C4} (%) ^b	S _{B2-t} (%) ^b	S _{B2-c} (%) ^b	S _{C6} (%)	Suportes			
								M	Si/M	C _{BAS} ^c	C _{LAS} ^c
Meio homogêneo											
1	Ni(<i>dpa</i>)Br ₂	317 ^d	79	20	52	28	21	-			
2		205	86	20	52	28	14				
Materiais Heterogeneizados											
Al-MFI(d)											
3	[Al-MFI(d) ₍₂₅₎ -Ni]	230	89	33	42	25	11	Al	25	0,195	0,166
4	[Al-MFI(d) ₍₃₀₎ -Ni]	29	97	88	8	5	3		28	0,176	0,138
5	[Al-MFI(d) ₍₄₀₎ -Ni]	18	95	86	9	6	5		37	0,153	0,129
Suportes com cobre (Cu)											
6	[Cu -MFI(m)-Ni]	27	97	87	8	5	3	Cu	35	0	0,248
7	[Cu -Al-MFI(d)-Ni]	46	94	77	13	10	6	Cu Al	35 41	0,108	0,517
Suportes com cobalto (Co)											
8	[Co -MFI(m)-Ni]	51	96	79	12	9	4	Co	35	0	0,163
9	[Co -Al-MFI(d)-Ni]	12	98	93	4	3	2	Co Al	40 40	0,177	0,331
Testes em branco ^e											
10	Al-MFI(d) (Si/Al=25)	-						Al	25	0,195	0,166
11	Cu -Al-MFI(d)	-						Cu	35	0,108	0,517
12	Co -MFI(m)	6	91	91	5	4	9	Al Co	41 35	0	0,163

n_{Ni} = 20 μmol, P_{eteno} = 15 bar, T_{inicial} = 10 °C, t_{reacional} = 0,5 h, solvente: tolueno (60 mL); Cocat.: EASC (0,4 mol·L⁻¹ em hexano); Razão Al/Ni = 200 (com exceção de c), razão molar entre o Al do cocatalisador e o Ni do precursor catalítico; as reações foram realizadas ao menos em duplicata ou triplicata, e a variação observada entre experimentos independentes foi de aproximadamente 10- 20%, dependendo do sistema avaliado.

^a F.R. (frequência de rotação) = n_{etileno consumido}/n_{níquel}·tempo(h); ^b Seletividade dentro da fração C₄: S_{Produto}/S_{C4}×100; S: seletividade de produtos; C₄: butenos; α-C₄: buteno-1; B2-t: buteno-2-*trans*; B2-c: buteno-2-*cis*; C₆: hexenos; ^c concentração de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e Lewis (LAS), determinaos por Py-FTIR, valor referente à temperatura de 150 °C; ^d Razão Al/Ni = 100;

^e Volume de cocatalisador igual ao utilizado na razão Al/Ni = 200.

No que se refere à seletividade, o material [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] exibiu valores mais elevados para C₄ e α-C₄ do que o precursor homogêneo, em ambas as razões Al/Ni, evidenciando o papel do suporte na modulação deste parâmetro. A ampla acessibilidade proporcionada pela morfologia dendrítica favorece a interação do etileno com o centro ativo, mas também promove a formação preferencial de oligômeros de cadeia curta, ao mesmo tempo em que contribui para o aumento da seletividade em α-olefinas, mesmo sob condições de elevada atividade catalítica (Figura 5.9a).

A comparação entre os materiais [Al-MFI(d)_(Si/Al)-Ni] com diferentes razões de Si/Al (entradas 3–5) evidencia a influência marcante do suporte sobre a atividade catalítica, com maior desempenho observado para o material de menor razão Si/Al, em conformidade com a maior concentração de sítios ácidos disponíveis. Entretanto, o decréscimo abrupto de atividade ao passar de Si/Al = 25 para 30 não condiz com uma tendência de redução gradual baseada exclusivamente na acidez, indicando que fatores adicionais associados ao processo de heterogeneização também devem ser considerados.

Nesse contexto, os baixos teores de incorporação do ligante observados em toda a série (≈0,8–1,9%), que diminuem sistematicamente com o aumento da razão Si/Al, indicam um regime de baixa cobertura superficial, no qual pequenas variações na densidade de sítios de ancoragem e na acessibilidade da superfície externa podem impactar significativamente a fração de níquel efetivamente acessível e cataliticamente ativo. Assim, no material com Si/Al = 25, a maior concentração de Al (e, conseqüentemente, de grupos silanóis) pode favorecer uma ancoragem mais homogênea e superficial do complexo, facilitando o acesso ao sítio ativo. Já nos materiais com razões Si/Al mais elevadas, a menor disponibilidade de sítios de ancoragem pode levar a uma distribuição menos homogênea das espécies ativas, resultando em sítios menos acessíveis e em menor atividade observada. Além disso, essa distribuição não homogênea pode afetar a precisão do cálculo da atividade catalítica, que se baseia na quantidade total de metal por grama de material.

Ainda nessa série, a seletividade aumentou à medida que a atividade diminuiu, comportamento típico em sistemas de oligomerização menos ativos e compatível com a distribuição de Schulz–Flory, segundo a qual menores probabilidades de crescimento da cadeia favorecem a formação de oligômeros

de menor massa molar. Por fim, o teste em branco realizado com o suporte [Al-MFI(d)₍₂₅₎] (entrada 10) confirmou a ausência de atividade catalítica indicando que a reação é catalisada exclusivamente da espécie Ni–H gerada a partir do complexo heterogeneizado.

Na série de materiais contendo Cu (entradas 6 e 7) ambos os sistemas apresentaram atividades catalíticas inferiores ao precursor homogêneo e ao melhor material da série Al-MFI(d)_(Si/Al). Ainda assim, a comparação direta entre os dois materiais evidencia diferenças importantes relacionadas à composição e à morfologia dos suportes. O material [Cu-Al-MFI(d)-Ni], de morfologia dendrítica e contendo alumínio, apresentou atividade catalítica quase duas vezes superior ao [Cu-MFI(m)-Ni], que possui morfologia de agregados de nanocristais e não contém Al em sua composição. Esse contraste pode ser explicado pela presença de sítios ácidos de Lewis no material [Cu-Al-MFI(d)], em oposição ao [Cu-MFI(m)], que apresenta apenas sítios de Lewis. A maior diversidade e, possivelmente, a maior força de sítios ácidos, aliada à morfologia dendrítica mais aberta, favorece tanto a eletrofilicidade da espécie ativa quanto a acessibilidade do substrato ao centro catalítico.

Quando comparado ao material dendrítico [Al-MFI(d)₍₄₀₎-Ni], de mesma razão Si/Al=40, o sistema [Cu-Al-MFI(d)-Ni] exibiu desempenho superior, indicando que a presença de Cu exerce papel adicional na modulação da acidez do suporte. No que se refere à seletividade, observa-se que, apesar de mais ativo, o material [Cu-Al-MFI(d)-Ni] manteve valores de seletividade para C₄ e α-C₄ muito próximos aos dos demais materiais da comparação. Esse comportamento sugere que a morfologia dendrítica exerce efeito determinante na manutenção da seletividade, inclusive em condições de maior atividade. Assim, o desempenho superior do material [Cu-Al-MFI(d)-Ni] pode ser atribuído ao efeito sinérgico entre a morfologia dendrítica e a presença do Cu, que em conjunto resultaram em atividade catalítica mais elevada sem comprometer a seletividade para os produtos de interesse (Figura 5.9b). O teste em branco realizado com o suporte [Cu-Al-MFI(d)] (entrada 11) confirmou novamente a ausência de atividade catalítica.

Para os materiais suportados em Co, os resultados não seguiram uma tendência clara, apresentando desempenho inconsistente (Figura 5.9c). Uma possível explicação está na ocorrência de interações competitivas entre o

cobalto presente no suporte e o níquel introduzido na etapa de complexação. Considerando que espécies de Co, ao contrário das de Cu, também podem atuar como centros ativos de oligomerização em condições específicas, não se pode descartar que parte dessa competição tenha influenciado os resultados.^[457-459] Embora essa hipótese não seja conclusiva, ela sugere que a presença de Co adiciona uma camada de complexidade ao sistema.

Corroborando essa possibilidade, o teste em branco realizado com o suporte Co-MFI(m), na ausência do complexo de Ni, revelou atividade catalítica modesta ($F.R. = 5,5 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$). Esse resultado pontual pode decorrer da ativação parcial de sítios de Co pelo cocatalisador, gerando *in situ* espécies Co–R/Co–H capazes de promover oligomerização de eteno. Embora a atividade observada seja substancialmente inferior à registrada para os sistemas contendo Ni, o resultado é relevante por indicar que o Co pode, em determinadas condições, atuar como centro catalítico em sistemas heterogêneos. Cabe destacar que, embora não haja relatos prévios de catalisadores Co-MFI ativos para essa reação, a literatura descreve catalisadores heterogêneos de Co suportados em carbono capazes de oligomerizar etileno, ainda que sob condições reacionais mais severas que as empregadas neste estudo.^[460-461] Assim, o desempenho observado para o Co-MFI(m) justifica investigações adicionais para esclarecer a real contribuição do Co em diferentes condições de ativação, ainda que a atividade permaneça muito inferior à dos materiais com complexos de Ni suportados.

A Figura 5.9d apresenta a comparação global entre os sistemas heterogeneizados. O material [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] destacou-se de forma consistente, conciliando elevada atividade catalítica e seletividade para C₄ e α-C₄ superiores às do sistema em meio homogêneo. Nos materiais com Cu, verificou-se um efeito sinérgico entre a morfologia dendrítica e a presença do metal, que promoveu ganhos de atividade sem perda significativa de seletividade. Já nos sistemas contendo Co foi observado um comportamento irregular, provavelmente associado a processos competitivos entre Ni e Co na ativação catalítica. Esse comportamento é consistente com o observado no teste em branco com o suporte Co-MFI(m), indicando que a presença de Co adiciona complexidade à interpretação dos resultados.

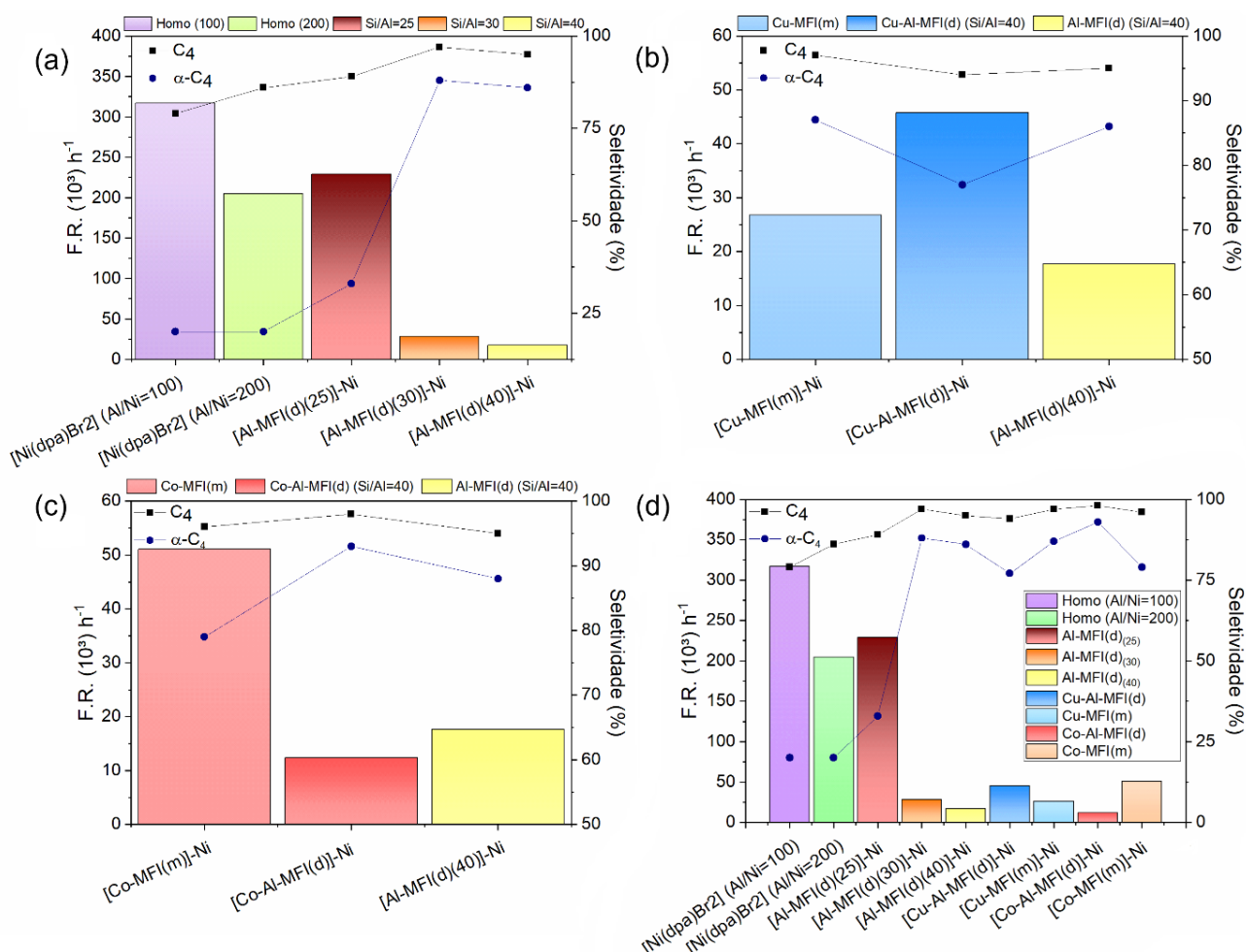


Figura 5.8. Resultados da oligomerização de etileno com complexos de Ni(II) heterogeneizados: (a) Al-MFI(d) com diferentes razões Si/Al, comparados ao complexo em meio homogêneo; (b) materiais com Cu, em comparação ao Al-MFI(d)₍₄₀₎; (c) materiais com Co, em comparação ao Al-MFI(d)₍₄₀₎; e (d) comparação global entre todos os sistemas heterogeneizados e o complexo homogêneo.

Considerando o objetivo central deste trabalho, que consistiu na obtenção seletiva de α -olefinas lineares a partir da oligomerização de etileno, com ênfase na formação de buteno-1, observa-se que a seletividade para α -C₄ foi limitada pelas elevadas taxas de conversão, que favorecem processos de isomerização. Ainda assim, verificou-se um incremento consistente na seletividade para α -C₄ em relação ao sistema homogêneo, inclusive sob condições de maior atividade catalítica. Esse resultado demonstra que a estratégia de heterogeneização contribuiu para ampliar a formação proporcional de buteno-1, evidenciando um avanço significativo em direção ao objetivo proposto e indicando potencial para

futuras otimizações capazes de conciliar altas taxas de conversão com maior seletividade para α -olefinas lineares.

Adicionalmente, a Figura 5.10 apresenta o difratograma de raios X e as micrografias de MET do material [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] pós a reação (PR), confirmando a preservação parcial da cristalinidade e da morfologia dendrítica do suporte. Observa-se que a estrutura se manteve íntegra mesmo após o processo de heterogeneização, as etapas de lavagem e secagem, além da exposição às condições reacionais severas de alta pressão (15 bar) e elevada acidez decorrente do cocatalisador. Esse resultado evidencia não apenas a robustez estrutural do suporte, mas também a notável estabilidade da morfologia dendrítica, que se mantém como um aspecto estrutural relevante para a performance catalítica.

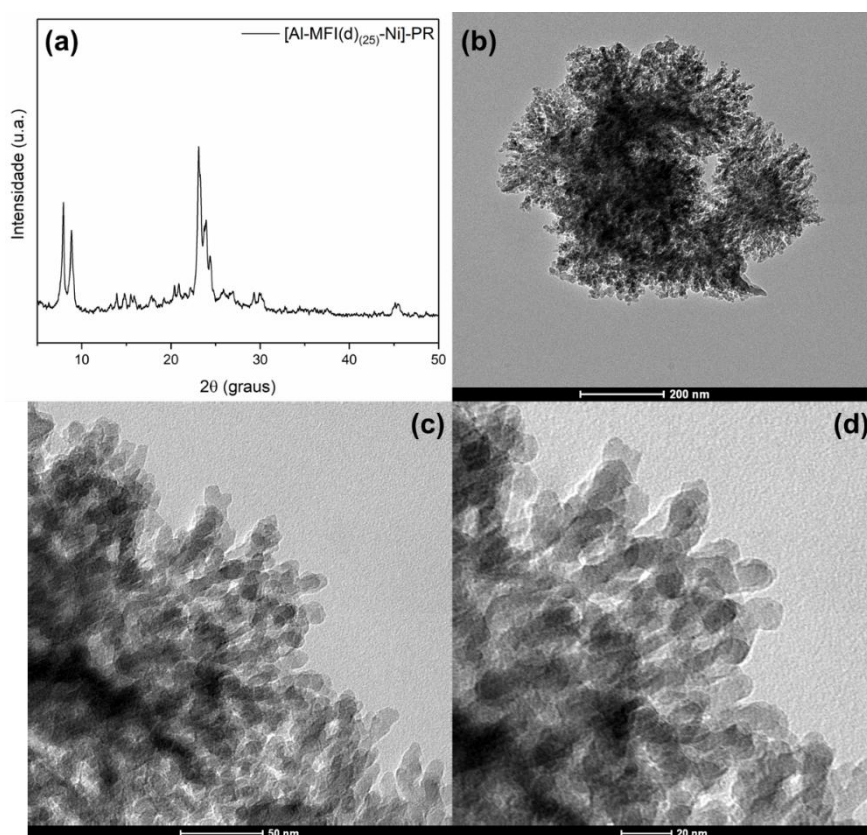


Figura 5.9. (a) Difratograma de raios X do catalisador [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] após a reação, confirmando a preservação da cristalinidade da estrutura MFI. (b–d) Imagens de MET do mesmo material em diferentes escalas de ampliação.

De maneira geral, os resultados obtidos confirmam que a heterogeneização em suportes MFI influencia fortemente tanto a atividade quanto a seletividade. O

sistema [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] destacou-se por conciliar a maior atividade catalítica com uma excelente seletividade para α -olefinas lineares, estabelecendo-se como o catalisador mais promissor desta série. Com base neste desempenho superior, esse material foi selecionado para a realização dos testes de reuso. A seção a seguir detalha a avaliação da capacidade de reutilização do catalisador em reações sucessivas.

5.3.3. Testes de reuso

Os resultados dos testes de reuso do material [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] estão apresentados na Tabela 5.7 e ilustrados na Figura 5.11. Cabe destacar que os valores de atividade catalítica obtidos nestes ensaios são significativamente inferiores aos reportados anteriormente, uma vez que as condições experimentais foram adaptadas com o objetivo de viabilizar a retirada dos produtos sem remoção do catalisador do meio reacional. Para tanto, utilizou-se um reator de vidro, operado sob agitação magnética e pressão de etileno limitada a 5 bar, em contraste com as condições anteriores realizadas em reator de aço, com agitação mecânica e pressão de 15 bar. Tais diferenças justificam a discrepância absoluta nos valores de atividade, de modo que os presentes resultados devem ser interpretados em caráter qualitativo.

Tabela 5.7. Resultados dos testes de reuso do catalisador [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] na oligomerização de etileno.

	F.R. (10³) (h⁻¹)	S_{C4} (%)	S_{α-C4} (%)	S_{B2-t} (%)	S_{B2-c} (%)	S_{C6} (%)
Reação 1	12,0	94	75	15	10	6
1° Reuso	4,7	95	86	9	5	5
2° Reuso	3,0	96	90	6	4	4
3° Reuso	1,1	95	93	4	3	5

Precursor catalítico: [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni]; n_{Ni} = 20 μ mol, P_{eteno} = 5 bar, $T_{inicial}$ = 10 °C, $t_{reacional}$ = 0,5 h, solvente: tolueno (60 mL); Razão Al/Ni = 200; Cocat.: EASC (0,4 mol·L⁻¹ em hexano); com reposição de cocatalisador a cada novo reuso.

Observa-se, a partir dos dados apresentados, que há uma queda mais acentuada na atividade catalítica entre a reação inicial e o primeiro reuso. Nos ciclos subsequentes, entretanto, a diminuição ocorre de forma mais gradual, indicando que, após a primeira reutilização, o sistema tende a estabilizar-se em

um novo patamar de atividade. Em paralelo, verifica-se o aumento progressivo da seletividade para α -C₄, em consonância com o esperado para sistemas de menor atividade catalítica, nos quais menores taxas de crescimento de cadeia favorecem a formação de oligômeros leves e menores taxas de reação paralela de isomerização favorecendo a formação de buteno-1.

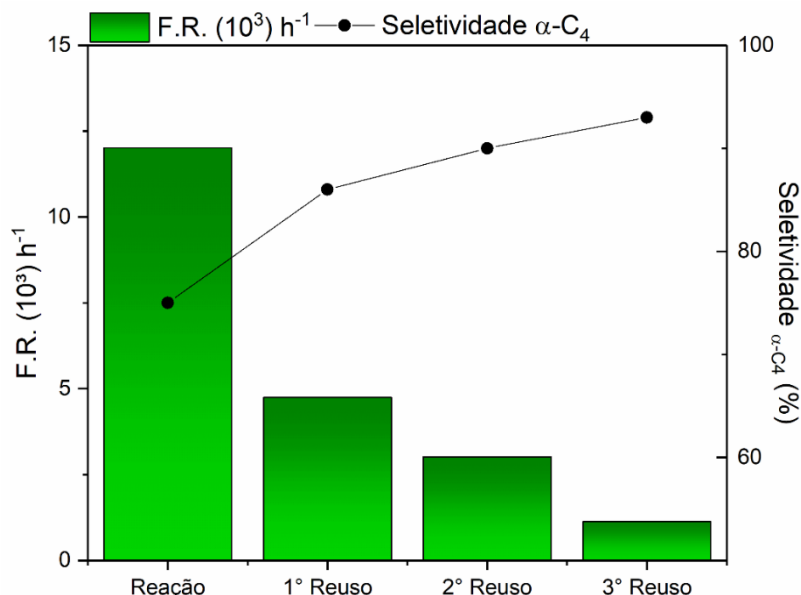


Figura 5.10. Atividade catalítica e seletividade para α -C₄ nos testes de reuso do catalisador [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] na oligomerização de etileno;

Complementarmente, a Figura 5.12 apresenta as análises estruturais do catalisador [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] após os testes de reuso. O difratograma de raios X (Figura 5.12a) demonstrou a preservação dos picos característicos da estrutura MFI, sugerindo uma manutenção parcial da cristalinidade mesmo após sucessivos ciclos reacionais. As micrografias de MET (Figuras 5.12b–d) indicam que a morfologia dendrítica do material foi majoritariamente preservada. Observam-se, entretanto, regiões localmente mais densas em algumas partículas, em contraste com a estrutura originalmente mais aberta e ramificada. Essas alterações podem estar associadas ao uso consecutivo do catalisador sob reposição de alquilalumínio, o que pode promover modificações superficiais ou reorganizações locais da estrutura ao longo dos reusos, bem como à possível retenção de espécies orgânicas adsorvidas, como traços de solvente (tolueno), particularmente em regiões menos acessíveis da estrutura. Ainda assim, não se observam evidências de colapso estrutural ou perda generalizada da morfologia

dendrítica, indicando que o material mantém sua integridade mesmo após múltiplas reações.

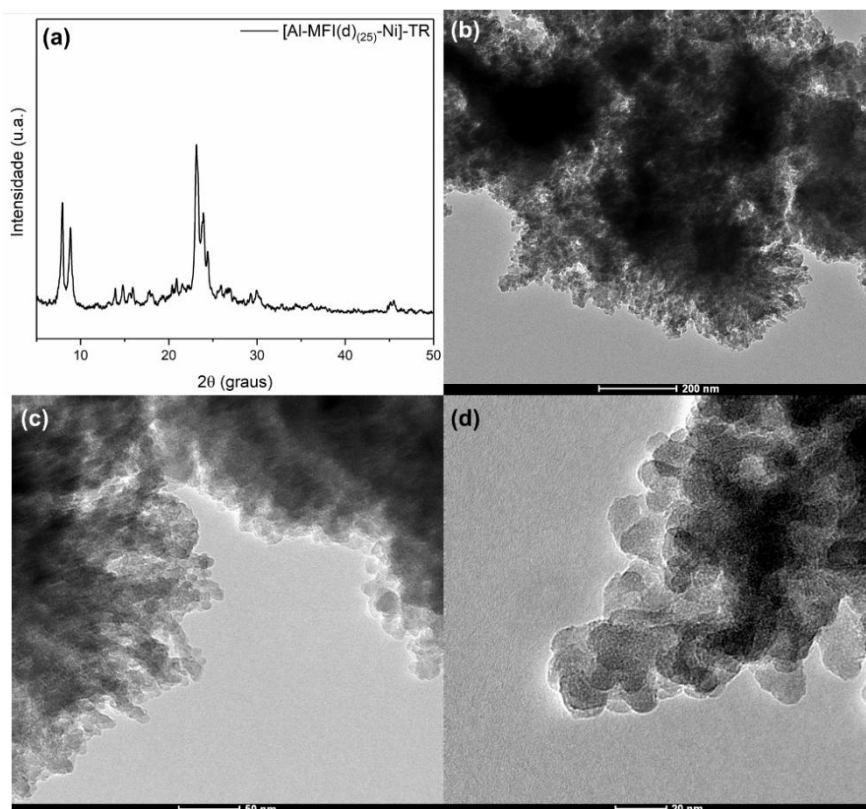


Figura 5.11. (a) Difratograma de raios X do catalisador [Al-MFI(d)₂₅-Ni] após os testes de reuso. (b–d) Imagens de MET do mesmo material em diferentes magnificações.

Assim, embora o desempenho quantitativo não seja comparável ao obtido sob condições ideais, os resultados demonstram que o material [Al-MFI(d)₂₅-Ni] mantém atividade catalítica ao longo de sucessivos ciclos reacionais, preservando seletividade para os produtos de interesse. Essa constatação reforça o potencial do sistema para processos de oligomerização nos quais a recuperação e reutilização do catalisador são desafiadoras e representam aspectos fundamentais de viabilidade.

5.4 Conclusões Parciais

As caracterizações dos materiais sintetizados confirmaram que o processo de heterogeneização preservou a cristalinidade da rede MFI e manteve as características de morfologia dos suportes, incluindo a morfologia dendrítica. As análises texturais indicaram redução de área superficial e volume de poros

compatível com a ancoragem do ligante, sem perda da hierarquia de poros. Em conjunto, os resultados de TGA, CHN, RMN de ^{29}Si e ICP-OES confirmaram a presença estável da fração orgânica ancorada covalentemente nos materiais e a complexação do Ni nos ligantes heterogeneizados.

Nos testes catalíticos, o sistema $[\text{Al-MFI}(\text{d})_{(25)}\text{-Ni}]$ apresentou desempenho superior, conciliando elevada atividade e boa seletividade para C_4 e $\alpha\text{-C}_4$, superando inclusive o precursor homogêneo em condições reacionais comparáveis. A influência da razão Si/Al foi marcante, refletindo a correlação direta entre maior acidez do suporte e maior atividade catalítica. O material com Si/Al = 25 apresentou o melhor desempenho dentro dessa série, confirmando a influência dos sítios ácidos na eletrofilicidade do centro ativo. Entretanto, o decréscimo de atividade ao passar para Si/Al = 30 foi mais acentuado do que o esperado, sugerindo que além da acidez, fatores como a distribuição do complexo no suporte também podem ter influenciado o resultado. Em paralelo, observou-se que a seletividade aumentou à medida que a atividade diminuiu, comportamento típico em sistemas de oligomerização menos ativos e compatível com a distribuição de Schulz–Flory.

Os materiais contendo Cu também se destacaram, revelando efeito sinérgico entre a acidez conferida pelo suporte e a morfologia dendrítica. Essa combinação resultou em atividade catalítica significativamente superior à observada em sistemas análogos, seja sem Al ($\text{Cu-MFI}(\text{m})$) ou com razão Si/Al idêntica ($\text{Al-MFI}(\text{d})_{(40)}$), mantendo elevados os valores de seletividade para os produtos de interesse. Esses resultados ressaltam que a introdução de Cu, associada à morfologia dendrítica, constitui uma estratégia eficaz para potencializar a atividade catalítica sem comprometer a seletividade.

Para os materiais contendo Co, o desempenho foi menos definido, possivelmente devido a interações competitivas entre Co e Ni durante a ativação. Ainda assim, observou-se atividade catalítica pontual atribuída ao Co, o que abre espaço para estudos complementares sobre a real contribuição desse metal nas condições empregadas.

O difratograma de raios X obtido para o sistema $[\text{Al-MFI}(\text{d})_{(25)}\text{-Ni}]$ após reação confirmou a preservação da cristalinidade do suporte mesmo após exposição às condições reacionais de alta pressão e acidez, indicando estabilidade estrutural do material frente ao processo catalítico.

Por fim, os testes de reuso, conduzidos em condições adaptadas e de caráter qualitativo, mostraram redução inicial mais acentuada na atividade entre a reação inicial e o primeiro reuso, seguida de decréscimos mais graduais nos ciclos subsequentes. Paralelamente, verificou-se aumento progressivo da seletividade para C_4 e α - C_4 . Portanto, embora não comparáveis às condições ideais, os resultados confirmam que o material pode ser reutilizado sucessivas vezes, mantendo seletividade elevada, ainda que com perda progressiva de atividade.

De modo geral, os resultados obtidos demonstram que a heterogeneização dos complexos de Ni em suportes MFI contribuiu não apenas para preservar a atividade catalítica em níveis elevados, mas também para ampliar a formação proporcional de buteno-1 em relação ao sistema homogêneo. Embora a seletividade absoluta para α - C_4 não tenha se tornado predominante, a estratégia empregada mostrou-se eficaz em avançar no sentido do objetivo proposto, evidenciando que os materiais desenvolvidos apresentam potencial relevante para aplicações voltadas à produção seletiva de α -olefinas lineares.

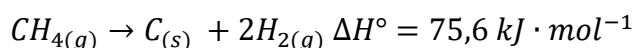
Capítulo 4

Decomposição catalítica de metano sobre zeólitas MFI com Co e Cu: efeito sinérgico e nanoarquitetura dendrítica na produção de hidrogênio

6. Capítulo 4. Decomposição catalítica de metano sobre zeólitas MFI com Co e Cu: efeito sinérgico e nanoarquitetura dendrítica na produção de hidrogênio

6.1 Introdução

A pirólise catalítica do metano, também denominada na literatura como craqueamento do metano ou decomposição do metano (DeCH₄), é uma reação altamente exigente em relação à desativação do catalisador, uma vez que, teoricamente, o metano é transformado em 75% em massa de carbono e 25% em massa de hidrogênio:



Enquanto na maioria das reações envolvendo compostos orgânicos o coque é um produto indesejado resultante de reações secundárias, na pirólise do metano o carbono sólido é um dos dois produtos principais da reação, de modo que sua formação é inevitável. Assim, os catalisadores empregados nesse processo devem apresentar elevada resistência à deposição de carbono, mantendo a atividade catalítica mesmo após longos períodos de operação.

Por outro lado, a pirólise do metano representa uma rota promissora para a produção de hidrogênio de alta pureza e isento de CO_x. Além disso, quando o biometano é utilizado como matéria-prima, o processo pode apresentar balanço negativo de CO₂, isto é, removendo mais carbono da atmosfera do que emitindo, posicionando a decomposição do metano como uma via sustentável de produção de hidrogênio com efeito de fixação de carbono.^[462-463]

A pirólise térmica do metano é uma reação altamente endotérmica, que requer temperaturas elevadas ($\geq 1200^\circ\text{C}$) para alcançar conversões significativas. Essa condição impõe limitações relacionadas à eficiência energética, seleção de materiais do reator e recuperação do carbono sólido formado. O uso de catalisadores metálicos ou à base de carbono permite reduzir a temperatura de reação, acelerando o processo de decomposição catalítica do metano.^[464-466] No entanto, a rápida desativação desses catalisadores, causada pelo acúmulo de depósitos carbonáceos sobre suas superfícies, ainda constitui um dos principais desafios para a aplicação prática do processo. Além disso, a

regeneração oxidativa por combustão dos depósitos de carbono não é uma alternativa viável, pois resultaria em emissões de CO₂, anulando o principal benefício ambiental da rota DeCH₄. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e elevada durabilidade é fundamental para aumentar a viabilidade tecnológica e econômica dessa via de produção de hidrogênio.

Diversos catalisadores metálicos têm sido amplamente estudados para a decomposição catalítica do metano, sendo os metais do grupos 8, 9 e 10 (Ni, Ni/Cu, Fe e Co), suportados em óxidos como Al₂O₃, SiO₂, MgO, TiO₂ e La₂O₃, aqueles que apresentam maior atividade catalítica em temperaturas moderadas.^[467-468] Paralelamente, materiais carbonáceos também têm sido empregados como catalisadores na DeCH₄, incluindo negro de fumo^[469-470], carvão ativado^[469, 471], carbonos mesoporosos ordenados (OMCs)^[472-475], carbonos derivados de carbetos (DUT-19)^[476], carbonos hierarquicamente porosos e biocarvões^[477-478] e carbonos derivados de metal/celulose^[479]. Entre estes, os carbonos mesoporosos ordenados, como CMK-3 e CMK-5, destacam-se pelo excelente desempenho catalítico e estabilidade na produção de hidrogênio por DeCH₄.^[473]

Nos últimos anos, tem-se observado crescente interesse na utilização de materiais à base de sílica pura para essa reação, incluindo zeólitas e sólidos mesoporosos ordenados (como MCM-41 e SBA-15)^[480-481], materiais de sílica derivados de biomassa^[482] e até areia natural^[483]. Os resultados reportados indicam que a atividade catalítica e a resistência à desativação estão fortemente relacionadas às propriedades texturais dos catalisadores, indicando que materiais com elevada área superficial externa, porosidade hierárquica e boa dispersão das fases ativas favorecem o desempenho catalítico.

Nesse contexto, as zeólitas com arquitetura hierárquica ou dendrítica, que combinam alta área superficial externa e porosidade multimodal, têm se mostrado particularmente promissoras para aplicações catalíticas que exigem elevada acessibilidade dos sítios ativos e resistência a reações severas. Em estudos recentes, as zeólitas ZSM-5 dendríticas demonstraram desempenho catalítico aprimorado em diferentes reações, como condensação aldólica para obtenção de precursores de combustíveis sustentáveis de aviação, pirólise catalítica de plásticos e isomerização de epóxido de limoneno.^[72-75]

Dessa forma, o presente capítulo avalia as propriedades catalíticas de zeólitas ZSM-5 dendríticas contendo Co ou Cu na reação de pirólise catalítica do metano, em comparação com diferentes materiais de referência. A reação em questão foi escolhida como reação-modelo, por ser altamente desafiadora para o estudo da resistência à desativação de materiais catalíticos, dada a intensa deposição de carbono inerente ao processo. A incorporação de Co ou Cu visou não apenas investigar o efeito dessas fases metálicas sobre a atividade catalítica, mas também intensificar a formação de carbono, de modo a desafiar a resistência das estruturas dendríticas à desativação por coque. Ao longo do capítulo, são discutidas as correlações entre composição, nanoarquitetura e comportamento catalítico desses materiais, considerando tanto a atividade inicial quanto sua estabilidade frente às condições reacionais empregadas.

Cabe destacar que os materiais estudados neste capítulo foram selecionados entre as diversas séries sintetizadas e caracterizadas no Capítulo 2. Após sua aplicação como suportes para complexos de Ni(II), apresentada no Capítulo 3, eles foram reavaliados aqui em uma segunda aplicação, atuando diretamente como catalisadores heterogêneos. Essa abordagem amplia a compreensão do comportamento catalítico dos materiais MFI dendríticos, explorando o impacto de sua estrutura hierárquica e composição metálica sobre a atividade e estabilidade na decomposição catalítica do metano.

Por fim, o estudo desenvolvido no presente capítulo é fruto da colaboração entre a Unidade de Processos Termoquímicos do IMDEA Energía e o *Chemical and Environmental Engineering Group*, da Universidad Rey Juan Carlos (URJC). Os materiais testados como catalisadores foram sintetizados e caracterizados no IMDEA Energía, durante o estágio de doutorado sanduíche, onde também foram realizados os ensaios em reator de leito fixo, enquanto os demais testes de decomposição catalítica do metano foram conduzidos em parceria com o grupo da URJC. Parte dos resultados deste trabalho foi publicada na revista *Microporous and Mesoporous Materials*, em versão adaptada.

6.2 Objetivos

6.1.1. *Objetivo geral*

Investigar como a estrutura e composição de zeólitas MFI, incluindo a presença de Al e a incorporação de Co ou Cu, influenciam na atividade, na estabilidade e na resistência à desativação na decomposição catalítica do metano (DeCH_4).

6.1.2. *Objetivos específicos*

- Analisar o efeito de diferentes estruturas MFI (convencional, mesoporosa e dendrítica) sobre a acessibilidade dos sítios ativos e o desempenho na decomposição catalítica do metano;
- Avaliar a influência da presença de alumínio na estrutura MFI sobre o comportamento catalítico e a formação inicial de espécies ativas;
- Investigar o impacto da incorporação de Co ou Cu, por diferentes estratégias de preparação, sobre a atividade e a estabilidade dos materiais na reação;
- Comparar o desempenho catalítico dos materiais em condições representativas de reação, considerando parâmetros como início de atividade, taxas de reação e resistência à desativação;
- Relacionar propriedades estruturais e composicionais, tais como hierarquia de poros, presença de heteroátomos e incorporação metálica, ao comportamento catalítico observado;
- Avaliar a estabilidade térmica dos materiais sob as condições severas da decomposição do metano e sua capacidade de manter desempenho ao longo do tempo;
- Identificar as características estruturais e composicionais que contribuem para a maior durabilidade dos catalisadores MFI diante da intensa deposição de carbono típica do processo.

6.3 Metodologia Experimental

6.3.1. Preparo dos catalisadores

As principais amostras contendo metais impregnados utilizadas nos testes de pirólise catalítica foram obtidas conforme metodologias previamente descritas no **Capítulo 2**. Para esses ensaios, foram selecionados os materiais **Co-MFI_(11,80)** e **Cu-MFI_(11,80)**, amostras mesoporosas resultantes da variação do pH da solução de impregnação na ausência de alumínio, e as amostras dendríticas **Cu-Al-MFI_(xG)** e **Co-Al-MFI_(xG)**, provenientes da impregnação dos metais no xerogel contendo alumínio (**XG-Si/Al**).

Para facilitar a nomenclatura ao longo da discussão, neste capítulo essas amostras foram renomeadas para **M-MFI(m)**, no caso das amostras mesoporosas obtidas em pH 11,80, e **M-Al-MFI(d)** para as amostras dendríticas, onde M = Co ou Cu. É importante destacar que as mesmas nomenclaturas também foram utilizadas para designar amostras preparadas em maior escala (Capítulo 2). No entanto, neste capítulo foram empregados os materiais obtidos em escala reduzida. Com o objetivo de evitar equívocos, as caracterizações previamente apresentadas serão retomadas aqui, permitindo a comparação direta com as demais amostras sintetizadas especificamente para esse estudo.

Além das amostras já descritas no Capítulo 2, foram preparadas novas zeólitas dendríticas contendo alumínio, com a inserção do heteroátomo em diferentes etapas da síntese, bem como derivados contendo cobre ou cobalto incorporados por impregnação pós-síntese, visando avaliar e comparar o desempenho desses materiais na pirólise catalítica de metano.

A amostra **Al-MFI(d1)** foi sintetizada a partir de um gel silanizado com composição molar 1Al₂O₃: 60SiO₂: 11TPAOH: 1500H₂O: 4,2TPOAC (Si/Al=30). O gel resultante foi seco em estufa, dando origem ao xerogel correspondente, posteriormente impregnado por via úmida incipiente com solução aquosa de TPAOH (20% m/m) e cristalizado a 170 °C durante 24 h. O sólido obtido foi lavado até pH neutro, seco a 100 °C por 12 h e calcinado em duas etapas, sob atmosfera de argônio e ar.

Um segundo gel de síntese foi preparado sob as mesmas condições, mas sem a incorporação inicial de alumínio, resultando em um xerogel silanizado

isento de Al (**XG-Si**). O xerogel foi impregnado com uma solução de isopropóxido de alumínio (IPA) em TPAOH 20% (m/m), com proporção Si/Al equivalente à de Al-MFI(**d1**), originando a amostra **Al-MFI(d2)**.

Adicionalmente, cobre ou cobalto foram incorporados na amostra **Al-MFI(d2)** por impregnação úmida pós síntese. Em uma síntese típica, uma quantidade definida de zeólita calcinada foi misturada com quantidades equivalentes de CoCl_2 ou CuCl_2 dissolvidos em etanol, de modo a obter razão Si/M = 30 (relação mássica zeólita/etanol de 1:8). A mistura foi mantida no rotaevaporador sob pressão atmosférica, a 60 °C por 6 h. O solvente foi então evaporado e a amostra submetida a uma segunda calcinação em ar a 550 °C por 5 h. Os materiais finais foram denominados **Cu/Al-MFI(d)** e **Co/Al-MFI(d)**, correspondendo a impregnação pós-síntese dos metais sobre o material **Al-MFI(d2)**.

Finalmente, uma amostra nanocristalina de silicalita-1 (**Si-MFI**) foi sintetizada segundo procedimento descrito previamente.^[484] A caracterização dos materiais foi realizada de forma análoga e empregando a mesma instrumentação descrita no Capítulo 2.

Ao todo, nove materiais zeolíticos foram estudados neste trabalho, abrangendo tanto amostras dendríticas quanto materiais de referência: **Si-MFI** (amostra de sílica pura), **Cu-MFI(m)** e **Co-MFI(m)** (preparadas a partir de gel de síntese sem alumínio contendo Cu ou Co), **Al-MFI(d1)** e **Al-MFI(d2)** (amostras dendríticas de ZSM-5 preparadas com a presença de Al no xerogel e no gel de impregnação, respectivamente), **Cu-Al-MFI(d)** e **Co-Al-MFI(d)** (amostras dendríticas de MFI preparadas com a presença de Cu ou Co, bem como de Al, no gel) e **Cu/Al-MFI(d)** e **Co/Al-MFI(d)** (obtidas por impregnação pós-síntese de Cu ou Co sobre a amostra Al-MFI(d2)).

Essa seleção de amostras foi formulada de modo a cobrir uma ampla variedade de materiais com estrutura MFI, apresentando diferenças marcantes em composição e acessibilidade, permitindo avaliar de forma sistemática a influência dessas propriedades sobre a atividade catalítica e a resistência à desativação na pirólise do metano.

6.3.2. Testes de pirólise do metano

O desempenho dos materiais zeolíticos na pirólise de metano (CH_4) foi inicialmente avaliado em um analisador termogravimétrico acoplado à calorimetria diferencial de varredura (TGA-DSC, Mettler Toledo). Os experimentos foram conduzidos em mistura reativa de 10% CH_4 em argônio, com fluxo de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. As amostras foram colocadas em cadinho de alumina ($150 \text{ } \mu\text{L}$). Foram realizados ensaios em regime isotérmico e sob temperatura programada. Antes dos testes, os catalisadores foram pré-tratados a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de N_2 , visando à completa remoção de água.

As amostras pré-secas foram aquecidas gradualmente sob fluxo de N_2 ($200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) até atingir 920 , 950 e $980 \text{ }^\circ\text{C}$. Após estabilização da temperatura, a mistura CH_4/Ar foi introduzida ($200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), monitorando-se continuamente a variação de massa da amostra. Um experimento de controle com cadinho vazio a $980 \text{ }^\circ\text{C}$ confirmou a contribuição desprezível da decomposição térmica do metano sob estas condições de TG.

Para as três temperaturas (920 , 950 e $980 \text{ }^\circ\text{C}$), calculou-se o tempo de indução (ou tempo de início da atividade catalítica), definido como o tempo em que foi detectado aumento de $0,05\%$ na quantidade de carbono depositado por grama de catalisador (W_C/W_Z), conforme trabalhos anteriores.^[480]

Adicionalmente, o desempenho catalítico das amostras selecionadas também foi avaliado em reator tubular de leito fixo de alumina, de acordo com procedimentos relatados na literatura.^[485-486] Em cada ensaio, uma massa definida de catalisador foi depositada sobre fibras de alumina na zona central do reator. As reações foram conduzidas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sob regime isotérmico, aplicando velocidade espacial de $15.000 \text{ Ncm}^3 (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, durante o tempo de 4 h em operação. O sistema foi inicialmente purgado com Ar , aquecido a $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura desejada. Em seguida, o fluxo de argônio foi substituído por mistura de $50\% \text{ CH}_4$ em Ar , alimentada continuamente durante todo o ensaio.

O efluente gasoso foi monitorado em tempo real por espectrômetro de massas quadrupolar (Cirrus 2, MKS Instruments), previamente calibrado com misturas padrão de H_2 e CH_4 . A conversão de metano foi determinada a partir das concentrações de entrada e saída, segundo a equação:

$$X_{CH_4} = \frac{[C_{CH_4}]_{entrada} - [C_{CH_4}]_{saída}}{[C_{CH_4}]_{entrada}} \cdot 100$$

6.4 Resultados e Discussão

6.4.1. Caracterização dos materiais

A cristalinidade das amostras calcinadas foi avaliada por difração de raios X (Figura 6.1). Todas as amostras exibem os picos característicos de zeólitas com estrutura MFI bem cristalizada. De acordo com as estimativas obtidas por FTIR, os materiais apresentaram altos graus de cristalinidade, variando de aproximadamente 89 a 100%, confirmando que a incorporação de espécies de Co ou Cu, seja durante a síntese ou por impregnação pós-sintética, não compromete significativamente a integridade estrutural da estrutura MFI.

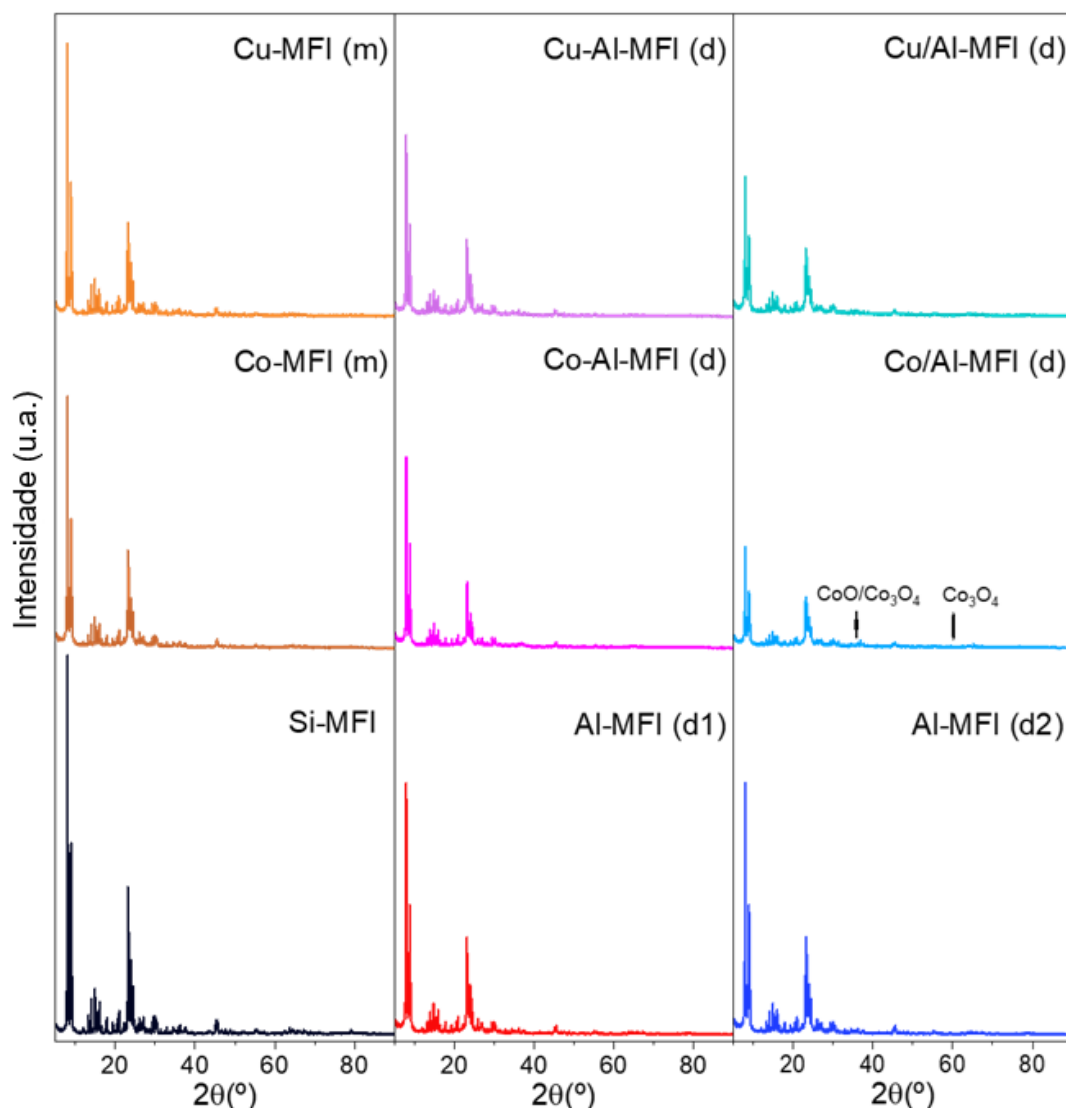


Figura 6.1. Difratogramas de raios X das amostras zeolíticas MFI calcinadas.

As amostras Co-MFI(m) e Cu-MFI(m) apresentam um padrão de difração menos intenso que o da amostra Si-MFI, o que pode ser atribuído a uma redução parcial na cinética de cristalização, possivelmente relacionada ao controle de pH empregado durante a síntese, resultando em cristais de menor tamanho.

Em contraste, as amostras Co-Al-MFI(d) e Cu-Al-MFI(d) exibem intensidades de difração semelhantes às de sua análoga Al-MFI(d1). Nas amostras Co/Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d), observa-se uma leve diminuição na intensidade dos picos de difração em comparação com a amostra Al-MFI(d2), o que pode indicar um efeito de sombreamento decorrente da incorporação metálica por impregnação.

Além disso, na amostra Co/Al-MFI(d) observam-se picos pequenos, porém distintos, em $36,6^\circ$ e $59,3^\circ (2\theta)$, atribuídos respectivamente às fases CoO/Co₃O₄ e ao plano (511) de Co₃O₄^[487-488]. A presença simultânea desses sinais indica a formação de partículas de óxidos de cobalto, sugerindo que o método de impregnação pós-síntese promove a geração de agregados metálicos sobre o suporte dendrítico Al-MFI. Nenhuma das zeólitas contendo cobre, por sua vez, apresenta traços de óxidos de cobre nos difratogramas de raios X, o que é consistente com uma boa dispersão do metal sobre os suportes zeolíticos.

As isotermas de fisissorção de Ar (-186 °C) e os gráficos de distribuição de tamanho de poros obtidas por NLDFT dos diferentes materiais zeolíticos estudados estão representadas na Figura 6.2, enquanto as propriedades texturais correspondentes encontram-se resumidas na Tabela 6.1.

A amostra Si-MFI, composta exclusivamente por sílica, apresenta uma isoterma do tipo I, característica de materiais microporosos,^[315] embora com uma adsorção significativa em altas pressões relativas, evidenciando a presença de porosidade interparticular.

As amostras Cu-MFI(m) e Co-MFI(m) apresentam isotermas híbridas entre os tipos I e IV, mostrando adsorção significativa tanto em baixas pressões quanto em pressões intermediárias, que correspondem, respectivamente, à presença de microporos zeolíticos e mesoporos. A mesoporosidade, centrada em torno de 50 Å, é ligeiramente mais estreita no material Co-MFI (m). Essa característica é atribuída à ação do organossilano anfifílico TPOAC, incorporado ao gel de síntese, o qual gera micelas responsáveis pela formação dos mesoporos.^[72]

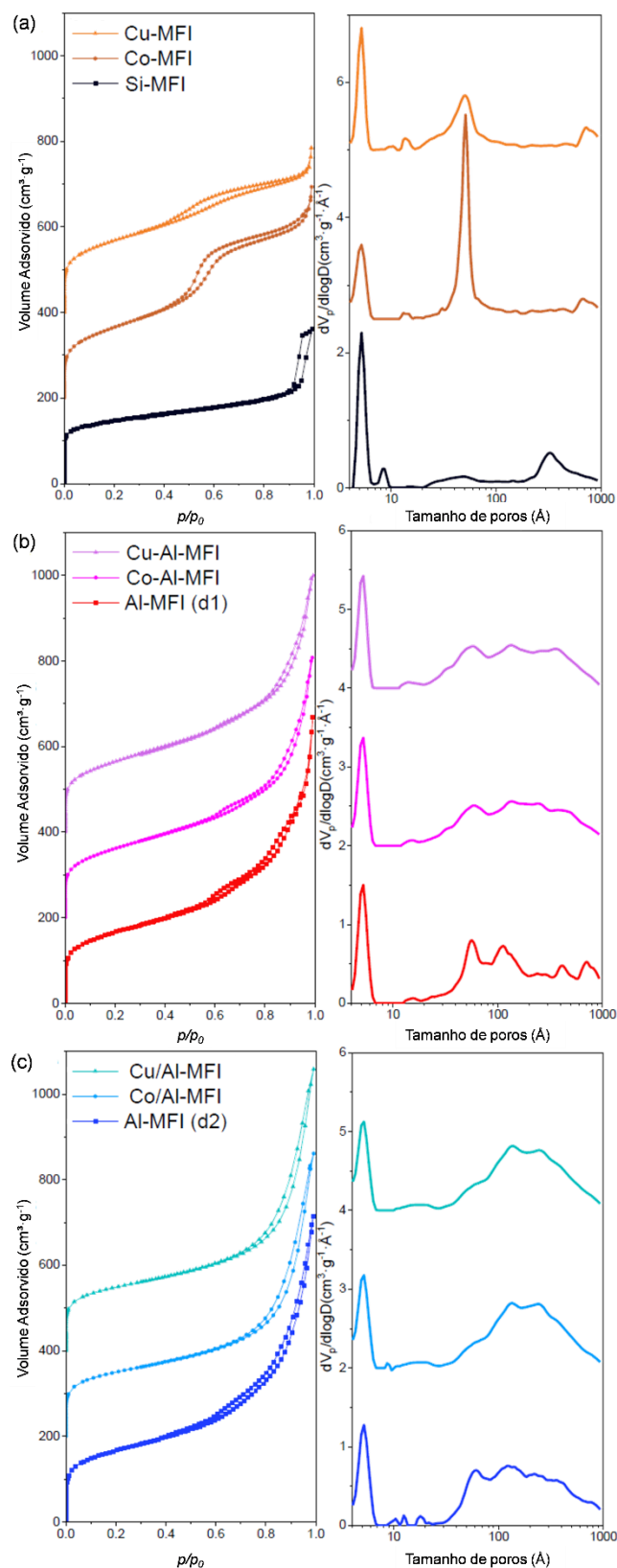


Figura 6.2. Isotermas de argônio (-186 °C) (à esquerda) e distribuições de tamanho de poros (à direita) das amostras de catalisadores calcinados: (a) Si-MFI, Cu-MFI(m) e Co-MFI(m); (b) Al-MFI(d1), Cu-Al-MFI(d) e Co-Al-MFI(d); (c) Al-MFI(d2), Cu/Al-MFI(d) e Co/Al-MFI(d).

Tabela 6.1. Composição e propriedades texturais dos catalisadores calcinados.

Amostra	Si/Al	Si/M ^a	S _{BET} ^b (m ² ·g ⁻¹)	S _{micro} ^c (m ² ·g ⁻¹)	S _{ext} ^d (m ² ·g ⁻¹)	V _{micro} ^e (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{total} ^f (cm ³ ·g ⁻¹)
Si-MFI	-	-	487	356	131	0,216	0,310*
Co-MFI(m)	-	33	523	208	315	0,130	0,628
Cu-MFI(m)	-	33	530	253	277	0,158	0,489
Al-MFI(d1)	30	-	526	261	265	0,162	0,851
Al-MFI(d2)	30	-	524	265	259	0,165	0,910
Co-Al-MFI(d)	43	37	489	244	245	0,152	0,774
Cu-Al-MFI(d)	40	33	522	243	279	0,151	0,763
Co/Al-MFI(d)	29	34	470	240	230	0,150	0,841
Cu/Al-MFI(d)	29	27	466	234	232	0,146	0,838

^a Si/M: relação molar Si/metálico obtida a partir das análises de ICP-OES;

^{b-d} S_{BET}, S_{micro}, S_{ext}: áreas superficiais BET, microporosa e externa, respectivamente;

^{e-f} V_{micro}, V_{total}: volumes de microporos e volume total de poros (a 0,99 de pressão relativa);

* Avaliado a pressão relativa igual a 0,95 para evitar superestimação causada pela porosidade interparticular.

A contribuição da mesoporosidade em termos de área superficial é notável, atingindo 315 m²·g⁻¹ e 277 m²·g⁻¹ para Co-MFI(m) e Cu-MFI(m), respectivamente, enquanto os volumes de microporos (0,130 e 0,158 cm³·g⁻¹) permanecem expressivos. Esses resultados confirmam a elevada cristalinidade zeolítica dos materiais, em concordância com os difratogramas de raios X (Figura 6.1). As imagens de TEM (Figura A4.1, Anexo) revelam uma morfologia nanocristalina bem definida, com partículas entre 100 e 200 nm, no interior das quais a mesoporosidade se encontra incorporada. Esses resultados indicam que, embora o agente silanizante TPOAC favoreça a formação de nanoestruturas dendríticas em géis contendo alumínio, conforme reportado anteriormente,^[72-73] o mesmo efeito não é observado quando cobalto ou cobre substituem o alumínio na mistura de síntese.

As amostras Al-MFI(d1) e Al-MFI(d2), por sua vez, apresentam contribuição combinada de micro, meso e até mesmo de alguns macroporos. A predominância da meso e macroporosidade nesses materiais resulta em elevados volumes totais de poros (0,851 e 0,910 cm³·g⁻¹, respectivamente), acompanhados de áreas superficiais BET e S_{ext} igualmente elevadas. Essas propriedades excepcionais decorrem da formação de nanoarquiteturas

dendríticas, observadas nas imagens de MET (Figura 6.3), compostas pela agregação radial e ramificada de nanounidades zeolíticas extremamente pequenas (entre 5 e 10 nm). Essas nanounidades se organizam em partículas de aproximadamente 200 nm, cujas morfologias diferem conforme as condições de síntese. A amostra Al-MFI(d1), em que o alumínio foi incorporado durante a síntese do xerogel de partida, apresenta estrutura parcialmente do tipo *core-shell*, com um núcleo mais denso e ramos periféricos mais compactos. Já a amostra Al-MFI(d2), em que a fonte de alumínio foi incorporada à solução de impregnação, exibe partículas mais abertas e com núcleo menos denso. Essa diferença estrutural se reflete no maior volume de poros totais de Al-MFI(d2) em relação à Al-MFI(d1). Os vazios formados entre as nanounidades ramificadas são responsáveis pela elevada contribuição de meso e macroporos observada em ambas as amostras.

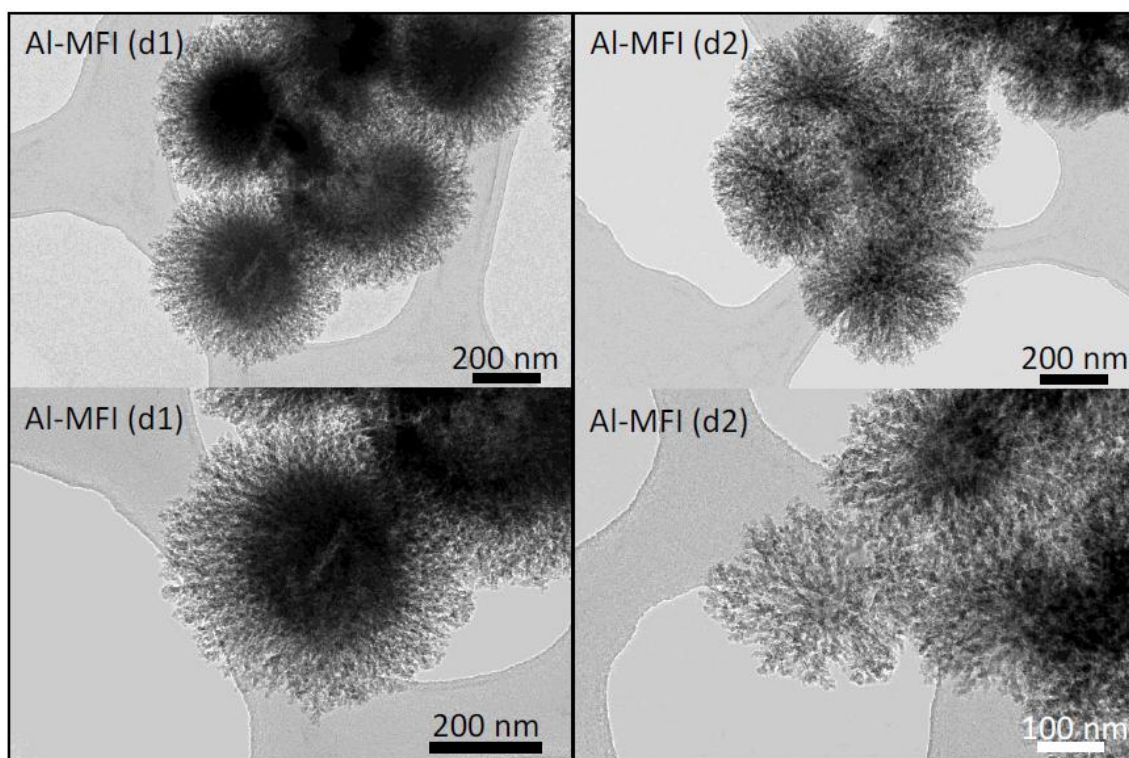


Figura 6.3. Imagens de TEM das amostras de zeólitas dendríticas Al-MFI (d1) e Al-MFI (d2).

Conforme discutido anteriormente, a presença de alumínio no meio de síntese favorece a formação das estruturas dendríticas, evidenciando um efeito cooperativo entre o Al e o agente silanizante TPOAC. Imagens adicionais de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-Resolution*

Transmission Electron Microscopy – HR-TEM) (Figura A4.2, Anexo) confirmam a completa cristalinidade das ramificações, indicadas pela presença de planos cristalinos bem definidos correspondentes à estrutura MFI.

A introdução de Co ou Cu em uma síntese análoga àquela utilizada para Al-MFI(d1) resultou nos materiais Co-Al-MFI(d) e Cu-Al-MFI(d), que mantêm a estrutura do tipo *core-shell* característica (Figura 6.4), embora apresentem distribuição contínua de tamanhos de meso/macroporos e ramos mais espaçados e heterogêneos. Essa diferença morfológica sugere que a incorporação dos metais no gel de cristalização promove certa distorção na organização das nanounidades dendríticas. Os volumes de poros totais dessas amostras são semelhantes ($0,763$ e $0,774 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ para Co- e Cu-Al-MFI(d), respectivamente), valores ainda elevados em relação à maioria das zeólitas convencionais, embora ligeiramente inferiores aos observados para Al-MFI(d1). No entanto, a amostra Co-Al-MFI(d) apresenta áreas superficiais BET e externa menores (489 e $245 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) que as da Cu-Al-MFI(d) (522 e $279 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), cujos valores se aproximam mais dos obtidos para o material que contém apenas Si e Al.

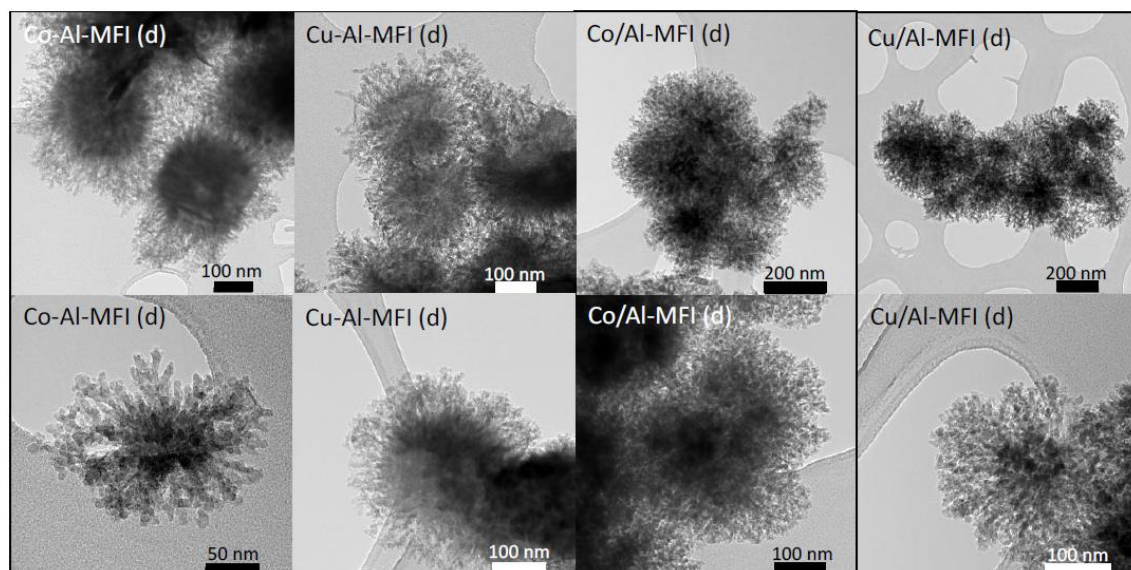


Figura 6.4. Imagens de TEM das amostras de zeólitas dendríticas contendo Co ou Cu.

Por fim, os materiais obtidos por impregnação úmida de cobre ou cobalto sobre Al-MFI(d2) (Cu/Al-MFI(d) e Co/Al-MFI(d)) apresentam uma ampla distribuição de tamanhos de meso/macroporos e propriedades texturais muito

semelhantes, como esperado para sistemas nos quais os metais não foram incorporados durante a cristalização, mas sim sobre uma zeólita já cristalizada por meio de um processo pós-sintético. Apesar de apresentarem elevada acessibilidade, essas amostras exibem as menores áreas superficiais BET e externa entre todos os materiais sintetizados, o que sugere uma contração morfológica parcial da zeólita original, possivelmente associada aos processos de impregnação metálica e recalcinação subsequente.

As composições químicas e os teores metálicos das amostras foram determinados por ICP-OES, e os resultados correspondentes também se encontram apresentados na Tabela 6.1. Observa-se um elevado grau de incorporação de Al e Cu ou Co nas zeólitas, independentemente da metodologia de síntese empregada. Em particular, o alumínio foi incorporado com razões molares Si/Al próximas ao valor teórico de 30, tanto para as amostras Al-MFI(d1) quanto Al-MFI(d2), confirmando a eficiência do processo de inserção do heteroátomo na estrutura MFI.

No caso da amostra Co-Al-MFI(d), obtida a partir de um xerogel com razão Si/Al = 40, o material final apresentou razão Si/Co = 37, indicando incorporação ligeiramente inferior ao valor teórico (Si/Co = 30). Simultaneamente, observou-se razão Si/Al = 43, sugerindo que parte do alumínio permaneceu fora da rede zeolítica. Por outro lado, a amostra Cu-Al-MFI(d) manteve o teor de alumínio do gel e incorporou praticamente todo o cobre adicionado, resultando em Si/Cu = 33, valor próximo ao esperado.

As amostras Co/Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d), obtidas por impregnação metálica sobre o material dendrítico Al-MFI(d2) (Si/Al = 29), apresentaram teores metálicos consistentes com os valores teóricos, indicando boa eficiência de deposição na etapa pós-sintética. Esses resultados demonstram que tanto as rotas de incorporação direta no gel de síntese quanto os métodos de impregnação pós-síntese resultam em níveis controlados e reprodutíveis de metalização das zeólitas dendríticas MFI.

Com o objetivo de aprofundar a compreensão sobre o estado químico dos metais incorporados às zeólitas, foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) nas amostras contendo cobalto ou cobre (Figuras 6.5 e 6.6, respectivamente).

Nas amostras contendo cobalto, as análises de XPS indicam que Co^{2+} é o estado de oxidação predominante em todos os materiais avaliados. Entretanto, observa-se uma diminuição relativa dessa espécie associada ao surgimento de fases mistas Co_3O_4 , particularmente na amostra Co/Al-MFI(d). Os espectros Co $2p_{3/2}$ e Co $2p_{1/2}$ revelam deslocamentos para menores energias de ligação nas amostras Co-MFI(m) e Co-Al-MFI(d), compatíveis com a presença de espécies Co^{2+} associadas a CoO ou $\text{Co}(\text{OH})_2$. Já a amostra Co/Al-MFI(d) apresenta picos mais largos e ligeiramente deslocados para maiores energias, acompanhados de satélites de maior intensidade, o que é compatível com a formação de fases Co_3O_4 com maior grau de oxidação.

A análise da região O1s reforça esse comportamento, com componentes de maior energia de ligação (531–532 eV) nas amostras Co-Al-MFI(d) e Co/Al-MFI(d), atribuídas às interações entre Co, Al e oxigênios de grupos hidroxilados superficiais ou M–O–Si da rede zeolítica. Um pequeno deslocamento do pico Si 2p na amostra Co/Al-MFI(d) também sugere interações superficiais mais fortes entre o cobalto e a matriz MFI, em concordância com as modificações estruturais observadas por DRX.

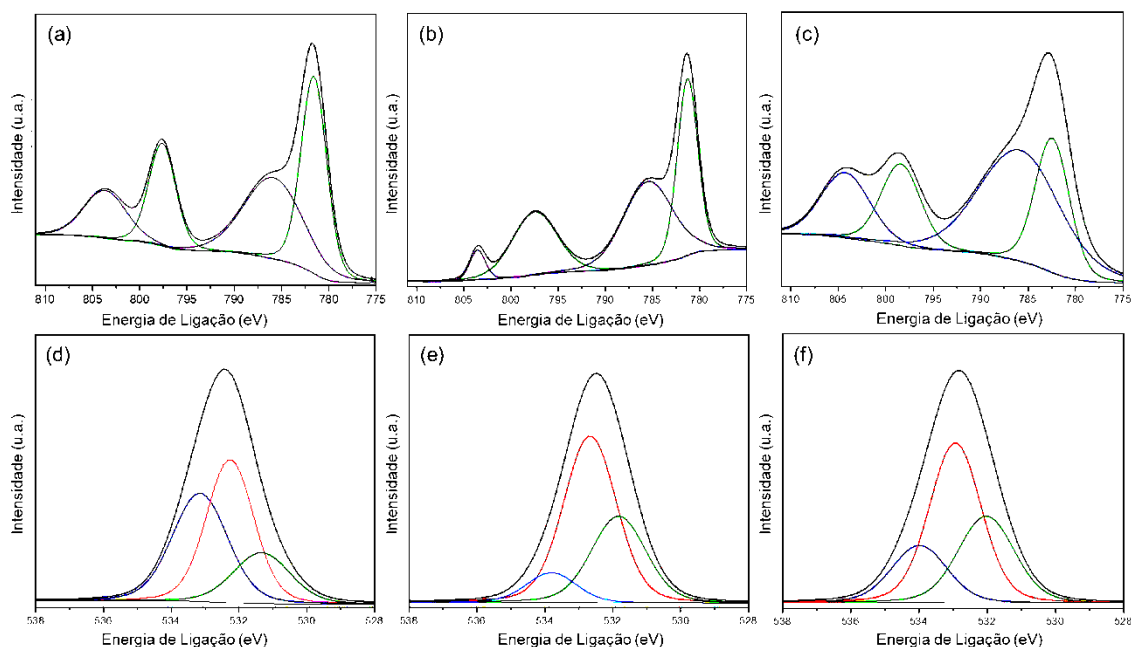


Figura 6.5. Linhas espectrais de XPS de Co 2p (a-c) e O 1s (d-f) nas amostras zeolíticas Co-MFI(m) (a, d), Co-Al-MFI(d) (b, e) e Co/Al-MFI(d) (c, f).

Para as amostras contendo cobre, as análises de XPS indicam predominantemente espécies Cu^+ estabilizadas na estrutura, uma vez que os

espectros Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2} não exibem picos satélites característicos de Cu²⁺, descartando a presença de óxidos de cobre volumosos (CuO). As energias de ligação observadas (933 eV e 953 eV) são consistentes com a coexistência de Cu⁺ e uma pequena fração de Cu²⁺ (935 eV e 955 eV), seguindo a tendência: Cu-MFI(m) > Cu/Al-MFI(d) > Cu-Al-MFI(d).

O maior teor de Cu⁺ na amostra Cu-Al-MFI(d) pode ser atribuído à estabilização promovida pelo alumínio por meio de troca catiônica, reduzindo sua suscetibilidade à oxidação. O espectro O 1s corrobora essa hipótese, apresentando uma banda em 531,1–531,2 eV, compatível com ligações O–Cu⁺ e/ou grupos hidroxilados superficiais. Essa banda é mais pronunciada nas amostras contendo alumínio, indicando forte interação entre o cobre e a rede zeolítica. Além disso, pequenos deslocamentos da banda Si–O–Si (532,9–533,1

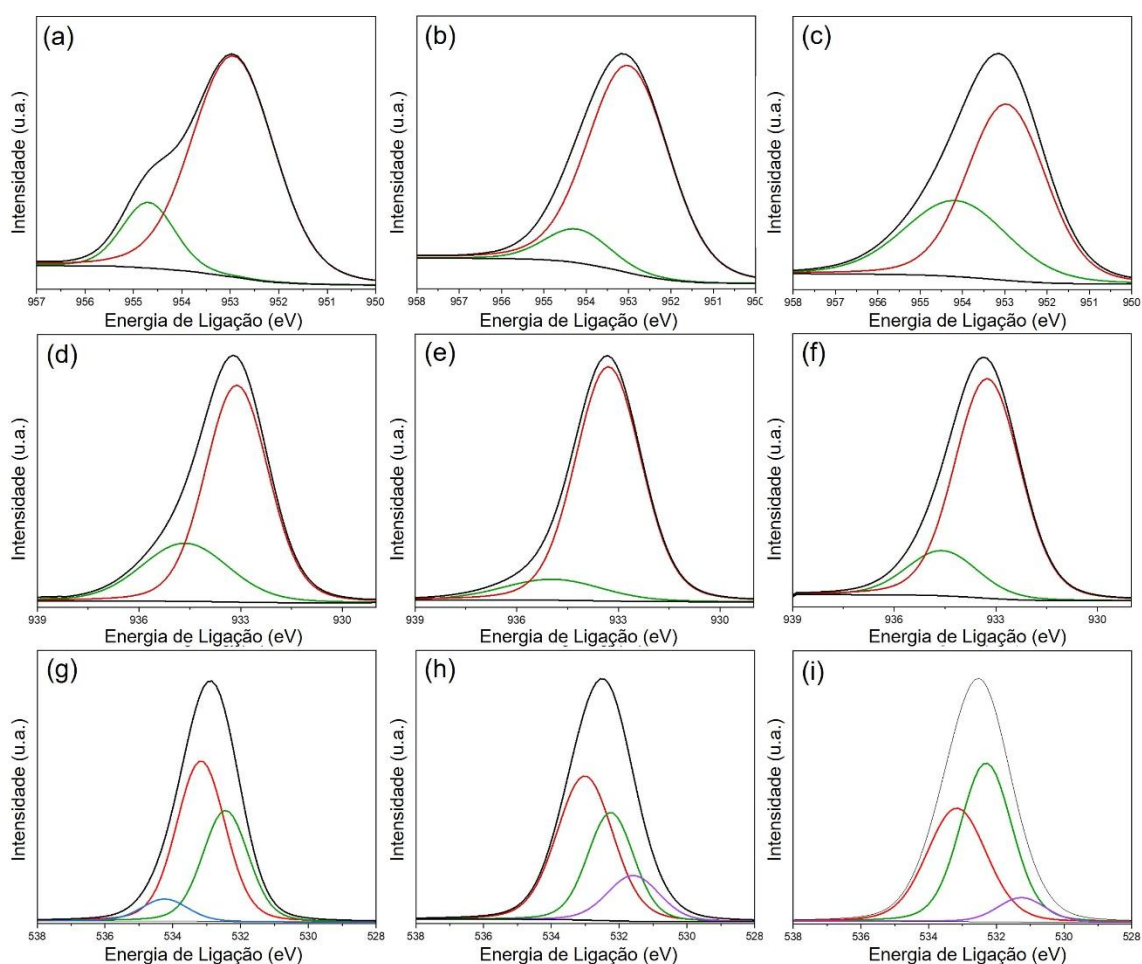


Figura 6.6. Linhas espectrais de XPS de Cu 2p_{3/2} (a-c), 2p_{1/2} (d-f) e O 1s (g-i) nas amostras zeolíticas Cu-MFI(m) (a, d, g), Cu-Al-MFI(d) (b, e, h) e Cu/Al-MFI(d) (c, f, i).

eV) nos materiais Cu-Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d) sugerem a presença minoritária de espécies Cu^{2+} na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

De modo geral, observa-se que o método de preparação exerce influência mais pronunciada sobre o comportamento do cobalto do que sobre o do cobre. Enquanto o cobre permanece predominantemente estabilizado como Cu^+ em interação com sítios de alumínio, o cobalto tende à formação de espécies oxidadas (Co_3O_4) quando incorporado por impregnação pós-síntese, evidenciando sua maior propensão à oxidação e agregação superficial.

6.4.2. Testes de pirólise catalítica do metano

Com o objetivo de avaliar a influência da nanoarquitetura dendrítica e da incorporação metálica sobre a atividade e a estabilidade catalítica na pirólise do metano, os catalisadores zeolíticos foram testados inicialmente em uma termobalança sob condições isotérmicas a 920, 950 e 980 °C. O aumento da massa do catalisador ao longo do tempo, resultante do depósito de carbono, foi considerado como uma medida direta do progresso da reação. As Figuras 6.7 e 6.8 mostram a variação de massa das amostras, bem como as curvas derivadas correspondentes, que representam as taxas de deposição de carbono.

Como esperado, observa-se que a quantidade de carbono depositado sobre os catalisadores aumenta tanto ao longo do tempo quanto com a temperatura de reação. A presença de um tempo de indução é observada antes do início perceptível da deposição de carbono. Em concordância com trabalhos anteriores do grupo, no caso dos materiais de sílica pura, esse tempo de indução representa o período necessário para a formação dos sítios ativos reais da reação, propostos como sendo unidades **-Si-C-**, geradas pela interação entre silanóis e moléculas de metano.^[480-482]

As taxas de deposição de carbono apresentam um comportamento mais complexo, com um máximo ao longo do tempo, especialmente nas temperaturas mais elevadas. A ocorrência desse máximo pode ser atribuída a dois fenômenos opostos: (i) a formação progressiva dos sítios ativos reais no início da reação e (ii) a desativação dos catalisadores pelo bloqueio desses sítios devido à deposição de carbono. Além disso, a possibilidade de um comportamento autocatalítico também foi sugerida anteriormente como contribuinte para esse

máximo, uma vez que os defeitos nos depósitos de carbono podem atuar como sítios ativos adicionais para a decomposição do metano.^[474]

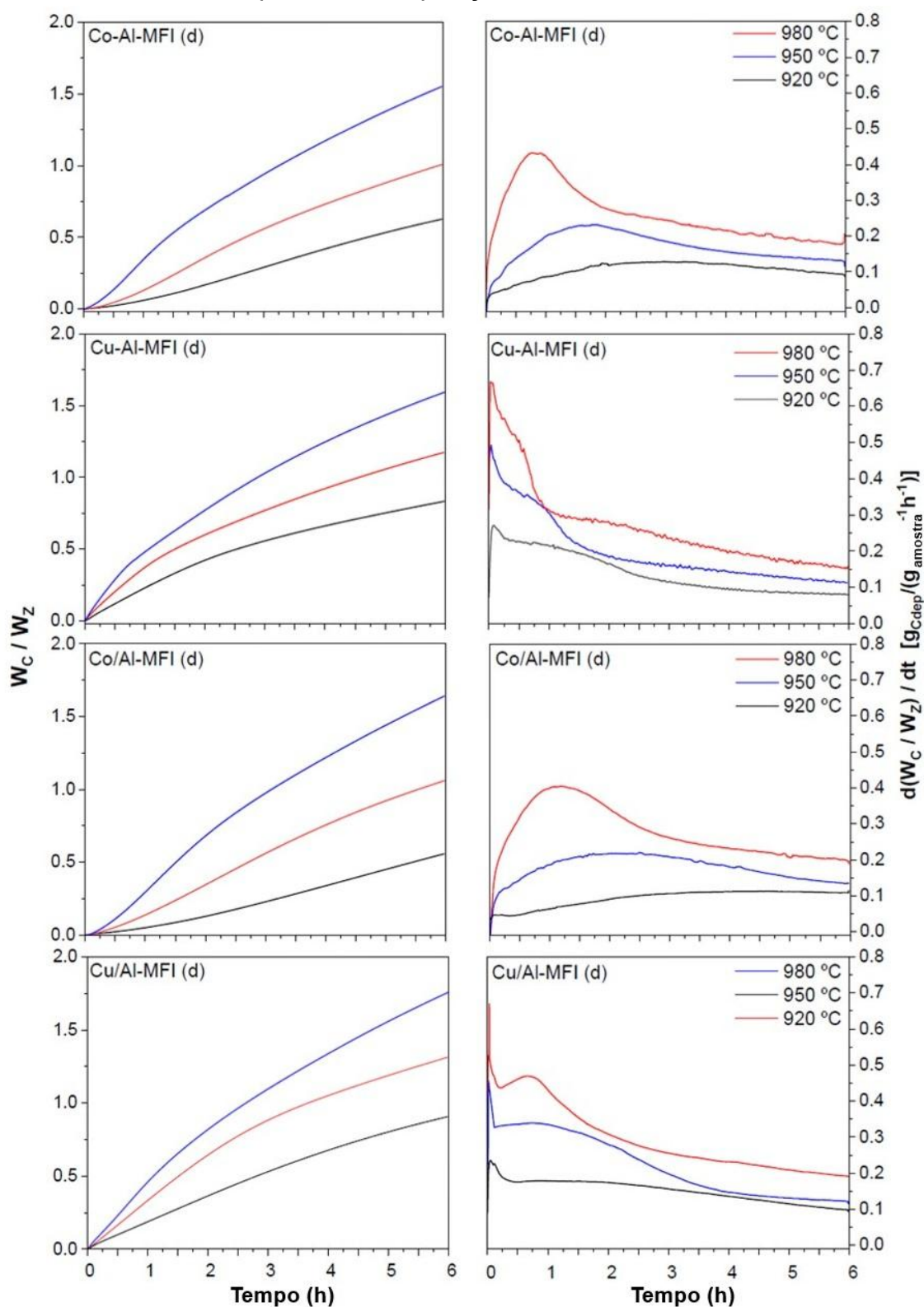


Figura 6.7. Decomposição catalítica do metano sobre as amostras Co-Al-MFI(d), Cu-Al-MFI(d), Co/Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d): aumento de massa em TG (esquerda) e curvas de DTG (direita).

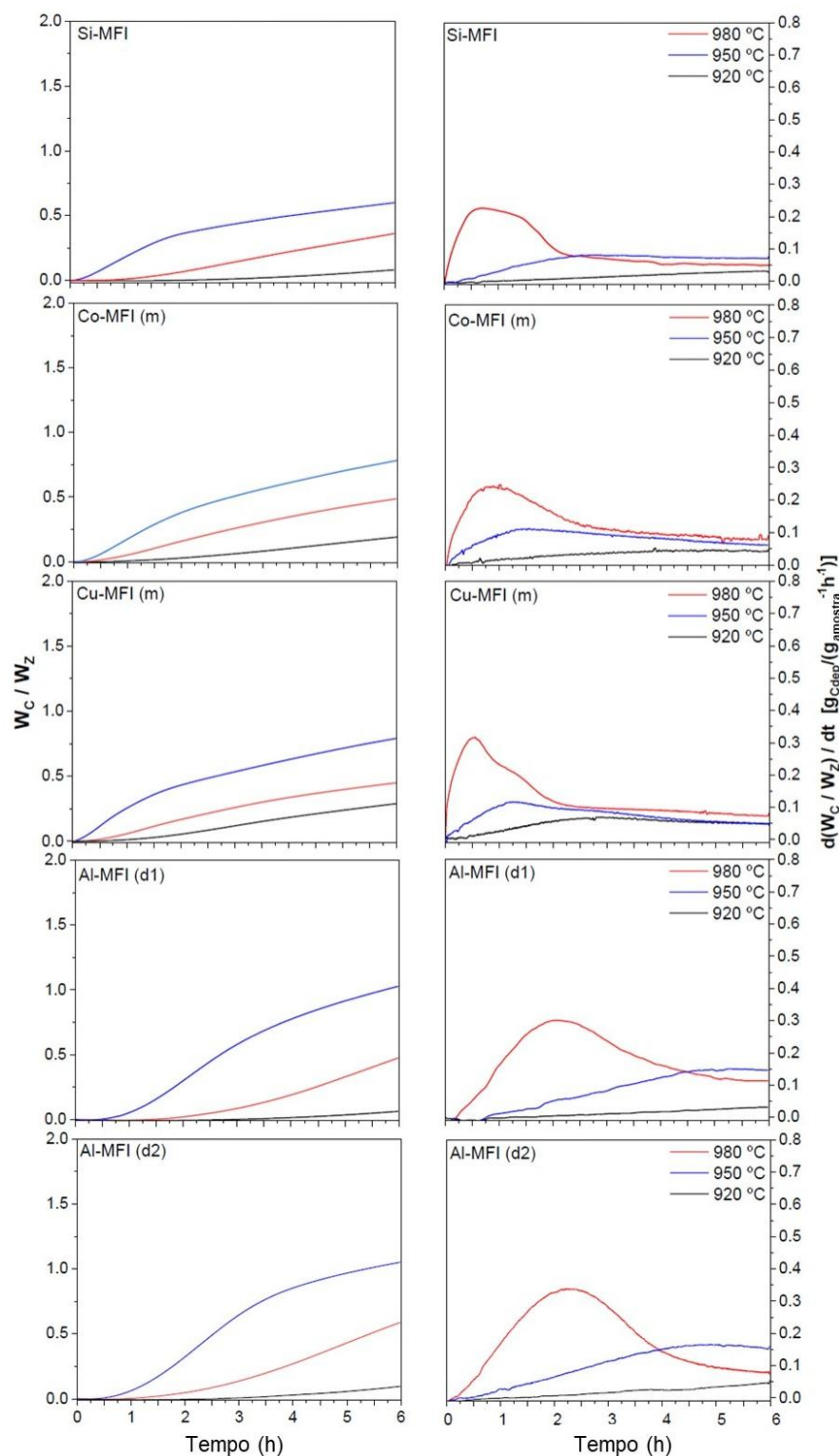


Figura 6.8. Decomposição catalítica do metano sobre as amostras Si-MFI, Co-MFI(m), Cu-MFI(m), Al-MFI(d1) e Al-MFI(d2): aumento de massa em TG (esquerda) e curvas de DTG (direita).

A partir das curvas TG/DTG foram calculados três parâmetros cinéticos para cada combinação catalisador-temperatura: tempo de indução, taxa máxima de reação e taxa de reação no final do teste (no intervalo de 5–6 h). Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 6.2 e representados na Figura 6.9.

Tabela 6.2. Valores dos tempos de indução, das taxas máximas de reação e das taxas finais de reação obtidos durante a decomposição do metano sobre os diferentes catalisadores em função da temperatura de reação.

		t_{ind}^a (min)			r_{max}^b [g _{Cdep} /(g _{amostra} ·h ⁻¹)]			R_{5-6h}^c [g _{Cdep} /(g _{amostra} ·h ⁻¹)]		
Temperatura (°C)		920	950	980	920	950	980	920	950	980
Amostras	Si-MFI	114,3	31,2	7,20	0,03	0,09	0,23	0,031	0,071	0,079
	Co-MFI(m)	44,9	13,5	5,10	0,05	0,12	0,24	0,032	0,065	0,091
	Cu-MFI(m)	25,4	10,8	2,90	0,07	0,12	0,32	0,051	0,055	0,077
	Al-MFI(d1)	177,6	75,4	26,5	0,03	0,15	0,30	0,028	0,149	0,115
	Al-MFI(d2)	170,8	48,9	18,7	0,04	0,17	0,34	0,040	0,160	0,085
	Co-Al-MFI(d)	15,1	8,30	2,60	0,11	0,21	0,41	0,110	0,142	0,206
	Cu-Al-MFI(d)	0,3	0,08	0,02	0,27	0,49	0,70	0,083	0,120	0,163
	Co/Al-MFI(d)	2,2	1,70	0,56	0,13	0,23	0,44	0,099	0,136	0,186
	Cu/Al-MFI(d)	0,29	0,13	0,05	0,24	0,46	0,67	0,106	0,127	0,203

^a Calculado como o tempo no qual ocorre um aumento de 0,05% em relação à massa inicial da amostra;

^b Taxas de reação correspondentes ao máximo das curvas DTG;

^c Calculado como a taxa média de reação no intervalo de 5–6 h.

A menor deposição de carbono foi observada, em todos os casos, para o material Si-MFI. Uma deposição modesta (até 0,599 de W_C/W_Z) foi obtida ao final do teste a 980 °C. Da mesma forma, essa amostra apresentou tempos de indução relativamente longos, que diminuem acentuadamente com o aumento da temperatura de reação. Ainda assim, é necessário um tempo de indução de 7,2 min a 980 °C para que a reação de decomposição do metano (DeCH₄) seja iniciada.

A incorporação de Co ou Cu no gel de síntese (amostras Co-MFI(m) e Cu-MFI(m)) teve um efeito positivo na atividade, reduzindo o tempo de indução e aumentando a razão de deposição de carbono em comparação à zeólita de sílica pura (Tabela 6.2, Figura 6.9). Esses resultados sugerem que os metais

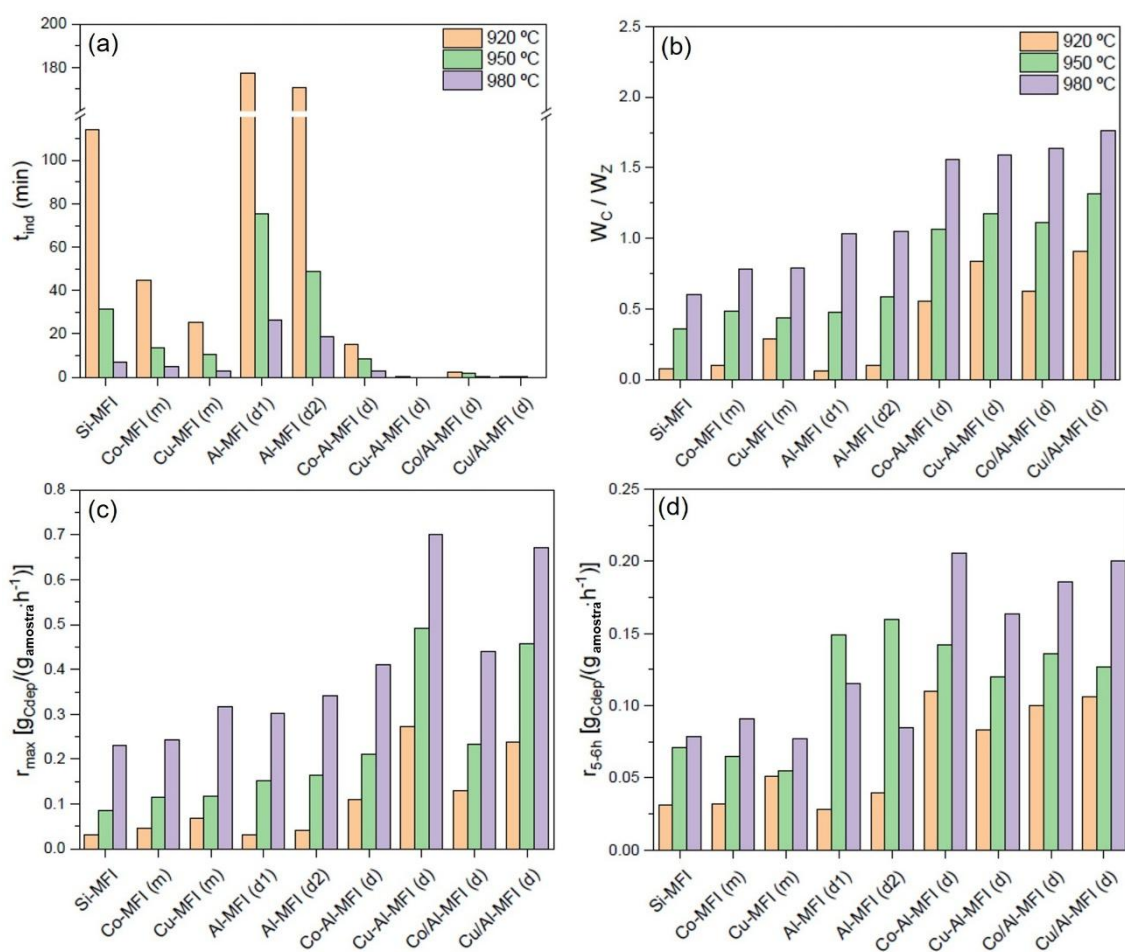


Figura 6.9. Comparação dos parâmetros de decomposição do metano entre os catalisadores em função da temperatura de reação: (a) tempo de indução; (b) razão de deposição de carbono; (c) taxas máximas de reação; e (d) taxas finais de reação.

presentes nos catalisadores participam ativamente da reação $DeCH_4$, gerando uma segunda população de sítios ativos, além das unidades **–Si–C–** formadas a partir de silanóis. Além disso, as amostras apresentam mesoporosidade significativa, o que provavelmente favorece a deposição de maiores quantidades de carbono ($W_C / W_Z = 0,783$ e $0,791$ para Co-MFI(m) e Cu-MFI(m), respectivamente, a 980 °C).

A incorporação de Al nos catalisadores zeolíticos (Al-MFI(d1) e Al-MFI(d2)) provocou efeitos opostos sobre os parâmetros cinéticos da reação de $DeCH_4$. Primeiramente, essas amostras exibem tempos de indução significativamente mais longos (até 26,5 e 18,7 min, respectivamente) em comparação à zeólita de sílica pura. Esse resultado inesperado indica que os sítios ácidos fortes desses materiais, associados às espécies de Al na estrutura da zeólita, não atuam como

centros ativos adequados para esta reação. Além disso, em comparação à amostra Si-MFI, esses materiais exibem menor concentração de sítios de silanóis, fato verificado por análises de FTIR (Figura A4.3, Anexo).

As amostras contendo alumínio, Al-MFI(d1) e Al-MFI(d2), apresentam duas bandas distintas: uma em 3742 cm^{-1} e outra em $3612\text{--}3613\text{ cm}^{-1}$. A primeira corresponde aos grupos Si–OH externos das zeólitas que, conforme a intensidade observada, estão presentes em quantidades significativas nas amostras dendríticas, devido à alta área de superfície externa/mesoporosa. A segunda banda está associada à vibração interna dos prótons ligados à ligação Al–O–Si, que gera os sítios ácidos de Brønsted típicos desses catalisadores.^[489] Uma banda larga notável em torno de 3550 cm^{-1} também é observada, provavelmente atribuída à umidade fortemente retida nas amostras, associada aos sítios ácidos de Brønsted.^[490] Essa umidade persiste mesmo após exposição a alto vácuo durante a análise, evidenciando a alta hidrofiliabilidade dessas amostras. Diferenças marcantes são observadas ao comparar as amostras dendríticas contendo alumínio com a amostra Si-MFI (Silicalita-1). Nos espectros FTIR desta última, as bandas em 3700 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} formam um par característico de hidroxilas vizinhas em agrupamentos de silanóis, sendo a banda em 3700 cm^{-1} atribuída às vibrações de alongamento de Si–OH isolados e a larga banda entre $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aos Si–OH conectados por ligações de hidrogênio.^[491] A banda em 3724 cm^{-1} é associada à vibração de Si–OH internos isolados.^[492] Essa combinação de bandas indica uma presença significativa de grupos silanóis internos na amostra Si-MFI, resultantes de defeitos estruturais que criam espaços confinados com alta concentração de grupos silanóis.

Portanto, pode-se concluir que a formação das unidades **–Si–C–** nas etapas iniciais das reações de DeCH_4 ocorre preferencialmente sobre agrupamentos de silanóis internos (amostra Si-MFI), por adsorção e subsequente reação das moléculas de metano, em vez de sobre silanóis terminais (amostras Al-MFI(d)). No entanto, uma vez iniciada a reação, esta procede de forma mais estável sobre as amostras contendo alumínio, levando a razões de deposição de carbono e taxas máximas de reação superiores não apenas às da amostra Si-MFI, mas também às dos catalisadores Co-MFI(m) e Cu-MFI(m), embora estes contenham metais ativos na decomposição do metano.

Esse comportamento pode ser relacionado à porosidade singular e propriedades texturais dos materiais Al-MFI(d), resultantes da nanoarquitetura dendrítica, que permite a formação de grandes quantidades de carbono depositado ($W_c/W_z = 1,03$ e $1,05$ para Al-MFI(d1) e Al-MFI(d2), respectivamente, a $980\text{ }^{\circ}\text{C}$) mantendo, ainda assim, uma atividade catalítica significativa. Entretanto, diferentemente das demais amostras, nos materiais Al-MFI(d) os valores máximos das taxas finais de reação são observados a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, em vez de $980\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que, na temperatura mais alta, a desativação do catalisador por deposição de carbono é mais rápida do que a geração de novos sítios ativos.

Para avaliar se a estrutura zeolítica permanece estável sob as condições severas de reação da pirólise do metano, a estabilidade térmica do catalisador Al-MFI(d2) foi investigada. A amostra foi submetida a tratamentos térmicos a 900 e $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de N_2 , correspondentes às condições reacionais, e posteriormente analisada por difração de raios X (DRX). Os difratogramas (Figura A4.4, Anexo) mostram que as reflexões características da estrutura MFI são preservadas após exposição a essas altas temperaturas, com diferenças mínimas em relação à amostra calcinada a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esses resultados indicam a excelente estabilidade térmica da estrutura Al-MFI(d2), sustentando a confiabilidade dos testes catalíticos e a robustez estrutural do material durante a decomposição do metano em temperaturas próximas a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A partir do comportamento promissor das amostras Al-MFI(d), foram investigadas versões dendríticas das zeólitas MFI contendo Co ou Cu. Para isso, foram testadas duas estratégias sintéticas: a incorporação dos metais no gel de cristalização (amostras Co-Al-MFI(d) e Cu-Al-MFI(d)) e a impregnação metálica pós-síntese de um material Al-MFI(d) (amostras Co/Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d)). Os resultados obtidos (Tabela 6.2 e Figura 6.9) indicam efeitos altamente positivos desses materiais híbridos, com redução acentuada do tempo de indução e aumento tanto da razão de deposição de carbono quanto da taxa máxima de reação. Esses resultados sugerem um importante efeito sinérgico entre a incorporação metálica e a nanoarquitetura dendrítica da zeólita.

Como mostrado na Figura 6.9a, os melhores resultados de tempo de indução foram obtidos para as zeólitas dendríticas contendo Co ou Cu, com redução drástica desse parâmetro em comparação às demais. Em particular, as amostras Cu-Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d) apresentam tempos de indução da ordem

de segundos (0,02 min e 0,05 min, respectivamente, a 980 °C), indicando que a reação de DeCH_4 tem início praticamente imediato nesses casos. Isso também se reflete nos dois máximos observados nas taxas de reação para esses materiais, um deles em tempos muito curtos, sugerindo a presença de diferentes tipos de sítios ativos que se desativam em escalas de tempo distintas. Com relação às razões de deposição de carbono (Figura 6.9b), os catalisadores híbridos exibem os maiores valores, variando de $W_c/W_z = 1,593$ a $1,758$ para Cu-Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d), respectivamente. O mesmo comportamento é observado para a taxa máxima de reação (Figura 6.9c) e para a taxa de reação em tempos longos (Figura 6.9d).

A Figura 6.10 ilustra imagens de TEM dos catalisadores Cu-Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d) após o uso na reação de pirólise de metano a 980 °C. Nota-se a presença de grandes quantidades de material carbonáceo depositado dentro das partículas zeolíticas, preenchendo a meso/macroporosidade dendrítica. Interessantemente, também é observada a formação de nanoestruturas de carbono que crescem em direção à parte externa das partículas, comportamento semelhante ao relatado anteriormente para materiais SBA-15.^[481] Esse fato pode explicar como as zeólitas dendríticas contendo metais conseguem manter alta atividade catalítica, com taxas finais de reação elevadas, mesmo após deposição de grandes quantidades de carbono (até $1,798 \text{ g}_{\text{Cdep}}/\text{g}_{\text{amostra}}$ para a amostra Cu/Al-MFI(d)).

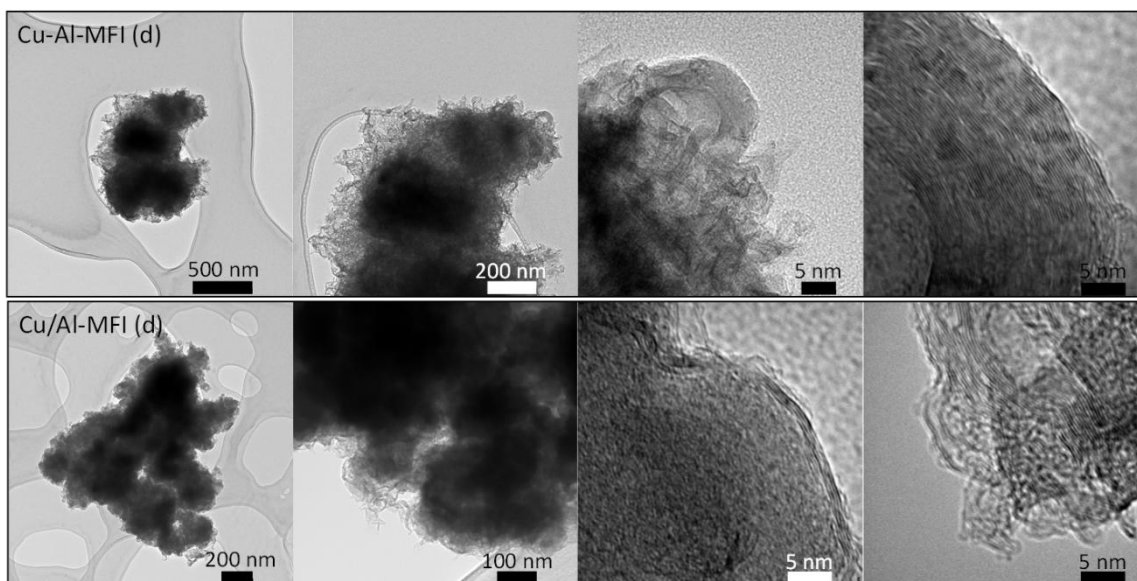


Figura 6.10. Imagens de TEM dos catalisadores Cu-Al-MFI(d) e Cu/Al-MFI(d) após a reação de decomposição do metano a 980 °C.

As correlações estabelecidas entre os parâmetros cinéticos e as propriedades texturais dos catalisadores permitem aprofundar a compreensão sobre o papel da nanoarquitetura dendrítica e da incorporação metálica na pirólise catalítica do metano. Em trabalhos anteriores utilizando materiais de sílica pura, um parâmetro-chave determinante do tempo de indução foi identificado como sendo a área de superfície mesoporosa/externa.^[480] No entanto, no presente estudo, como pode ser observado na Figura 6.11a, não há uma relação clara entre essas variáveis. Essa ausência de correlação pode estar associada ao fato de que, neste caso, a reação é catalisada por tipos muito distintos de sítios ativos, como centros metálicos e/ou unidades **-Si-C-** gerados tanto a partir de grupamentos silanóis internos quanto de silanóis terminais. Assim, os catalisadores que contêm sítios metálicos altamente dispersos tendem a apresentar tempos de indução muito mais curtos em comparação com os materiais livres de metal. Interessantemente, a Figura 6.11b revela a existência de uma relação inversa entre a taxa máxima de reação e o tempo de indução, com exceção das amostras Al-MFI(d). Conforme mencionado acima, estas últimas apresentam silanóis terminais em vez de agrupamentos de silanóis internos, o que explica seus tempos de indução significativamente mais longos.

A Figura 6.11c mostra que existe uma correlação consistente entre a razão de deposição de carbono e a taxa final de reação. Essa relação se mantém apesar da grande diversidade de composição e propriedades texturais das amostras, indicando que as maiores razões de deposição de carbono são alcançadas pelos materiais capazes de manter uma taxa de reação significativa ao final do teste. Esses catalisadores correspondem aos materiais que combinam a presença de metais (Co ou Cu) com uma nanoarquitetura dendrítica, confirmando o efeito sinérgico resultante dessas duas características. Esse efeito também pode ser observado na Figura 6.11d, que representa a razão de deposição de carbono em função do volume total de poros do catalisador. Em particular, pode-se perceber que os meso e macroporos desempenham um papel fundamental na pirólise catalítica do metano, uma vez que permitem a deposição de quantidades maiores de carbono em comparação com os pequenos microporos zeolíticos. Assim, uma relação direta pode ser observada entre a taxa de deposição de carbono e o volume total de poros para cinco catalisadores. No entanto, os materiais contendo Co ou Cu e apresentando

nanoarquitetura dendrítica se afastam dessa correlação, exibindo razões de deposição de carbono acentuadamente maiores.

Ensaio catalíticos adicionais foram realizados com três materiais dendríticos selecionados Al-MFI(d2), Cu-Al-MFI(d) e Co-Al-MFI(d), utilizando um reator de leito fixo operando a 900 °C. Essa configuração permitiu analisar a composição da corrente gasosa de saída e determinar conversão global de metano, calculada a partir da composição da corrente gasosa de saída.

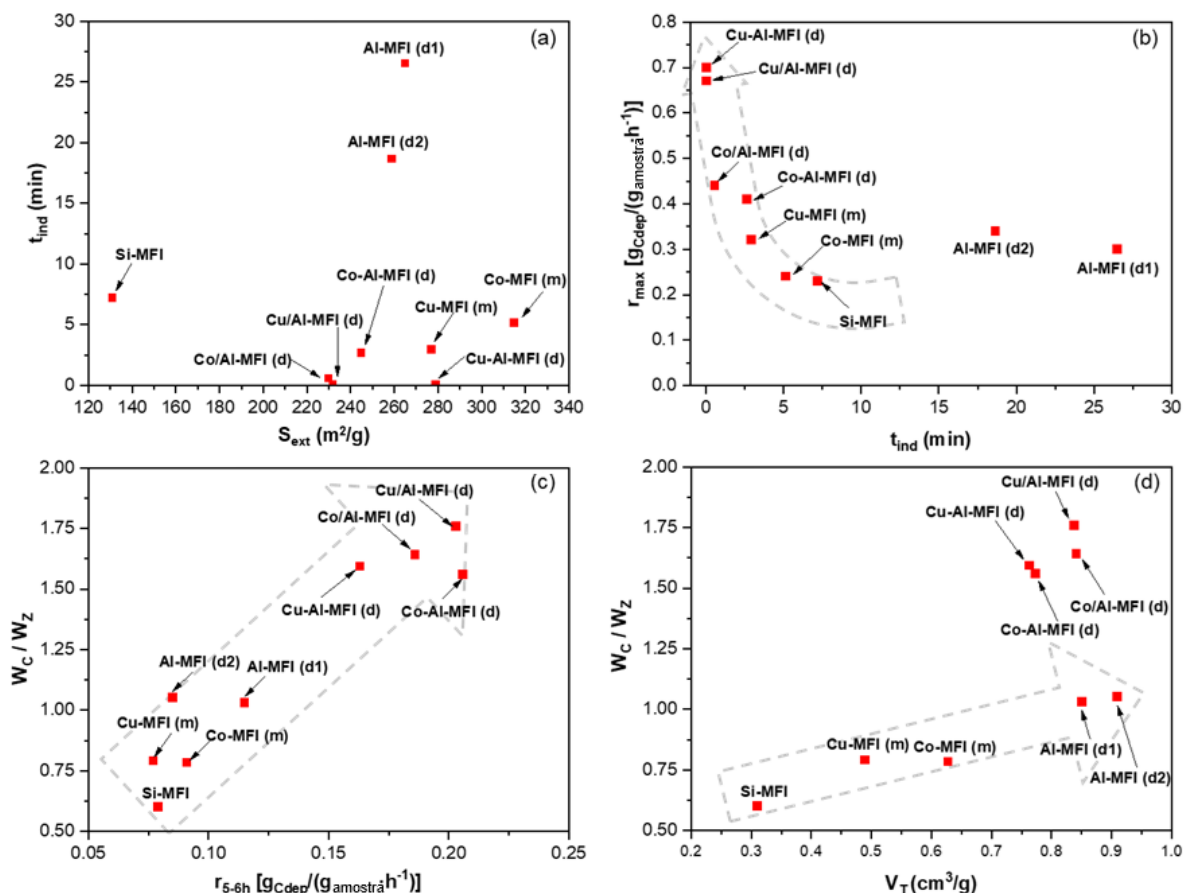


Figura 6.11. Ensaio de decomposição catalítica do metano (980 °C): (a) tempo de indução em função da área de superfície externa (S_{ext}); (b) taxa final de reação em função do tempo de indução; (c) razão de deposição de carbono em função da taxa final de reação; e (d) razão de deposição de carbono em função do volume total de poros.

Os resultados da Figura 6.12 evidenciam que a presença de fases metálicas aumenta significativamente a atividade catalítica. A amostra Co-Al-MFI(d) atingiu a maior conversão de CH_4 (19,1%), enquanto o material Cu-Al-MFI(d) apresentou conversão intermediária (10,1%) e a zeólita Al-MFI(d2), isenta

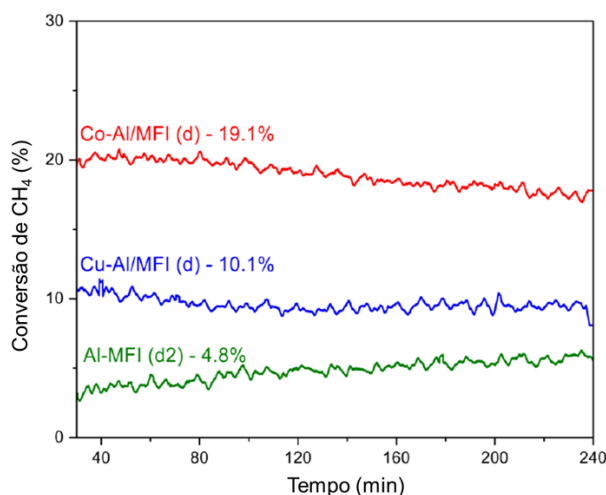


Figura 6.12. Ensaios de decomposição catalítica do metano em reator de leito fixo (900 °C) utilizando os catalisadores Al-MFI(d2), Cu-Al-MFI(d) e Co-Al-MFI(d). A conversão média de CH₄ é indicada para cada amostra.

de metal, exibiu o menor valor (4,8%). As análises da fase gasosa após passagem pelo leito catalítico identificaram apenas metano e hidrogênio como componentes majoritários, além de traços desprezíveis de acetileno, etileno e etano. Esse resultado indica que a pirólise do metano sobre esse tipo de catalisador ocorre com elevada seletividade. Um aspecto particularmente relevante é que a conversão de metano permaneceu praticamente constante ao longo do tempo em operação para as amostras Cu-Al-MFI(d) e Co-Al-MFI(d), o que sugere a alta estabilidade desses sistemas catalíticos, o que está em pleno acordo com as tendências observadas nos testes termogravimétricos em tempos reacionais prolongados. Por outro lado, a amostra Al-MFI(d2) apresentou um aumento gradual da conversão de metano ao longo do tempo, o que pode ser atribuído à formação progressiva de novos sítios ativos associados aos grupos silanóis, conforme discutido anteriormente. Assim, embora essa amostra seja significativamente menos ativa que o material contendo Cu nos tempos iniciais, o comportamento de ambos os materiais em termos de conversão de metano tende a se aproximar após 240 min em operação.

Em um experimento complementar, realizado com o instrumento TG, a estabilidade do catalisador Co-Al-MFI(d) foi avaliada a 950 °C por um longo período reacional (até 24 h). Como pode ser observado na Figura A4.5 (Anexo), esse material continua acumulando quantidades significativas de carbono durante todo o experimento. Ao final do teste, 5,7 g de carbono foram

depositados por grama de catalisador, mantendo ainda atividade catalítica considerável, conforme mostrado pela curva derivada. Essa capacidade de produção de carbono está entre as mais altas relatadas na literatura para a pirólise do metano utilizando catalisadores à base de cobalto suportados.^[493-500]

Em particular, ao se comparar com sistemas zeolíticos reportados, como o 10%CoO/HZSM-5^[495], que produziu 1,25 g de carbono por g de catalisador, o material Co-Al-MFI(d) mostra um desempenho claramente superior, apesar do menor teor de cobalto. Apenas os catalisadores 20% Co/MgO estudados por Takenaka et al.^[494] ultrapassaram esse valor (11g de carbono por g de catalisador), mas apresentaram rápida desativação (4h). Em contraste, o catalisador Co-Al-MFI(d) permanece ativo mesmo após 24h, indicando que a quantidade total de carbono acumulada ao final de sua vida útil pode ser substancialmente maior, confirmando a notável eficiência e durabilidade desse sistema zeolítico.

De forma geral, os resultados obtidos confirmam a alta resistência à desativação dos materiais ZSM-5 dendríticos.

6.5 Conclusões

Neste trabalho, a pirólise catalítica do metano foi empregada como reação modelo para avaliar a resistência à desativação de diferentes zeólitas MFI dendríticas, bem como de amostras de referência. A reação caracteriza-se por ser um processo particularmente exigente, dada a elevada quantidade de carbono formada durante a reação (cerca de 75% em massa do metano convertido, de acordo com a estequiometria), que normalmente leva à desativação rápida dos catalisadores.

A partir dos testes de pirólise catalítica do metano realizados inicialmente em uma termobalança, observou-se que alterações nas propriedades físico-químicas dos catalisadores zeolíticos provocam variações significativas em diversos parâmetros reacionais, tais como o tempo de indução, a taxa máxima de reação, a taxa final de reação e a razão global de deposição de carbono.

A zeólita MFI de sílica pura apresenta a menor atividade na decomposição do metano, resultando em razões modestas de deposição de carbono. Observa-se certa melhoria ao utilizar amostras MFI contendo Co ou Cu com mesoporos

uniformes, uma vez que exibem tempos de indução mais curtos e maiores razões de deposição de carbono em comparação com a Si-MFI.

Um comportamento inesperado é observado para os materiais MFI contendo Al com nanoarquitetura dendrítica, pois apresentam tempos de indução prolongados, apesar de suas maiores áreas superficiais e da presença de sítios ácidos fortes. Esse achado tem sido relacionado à ausência, nesses materiais, de agrupamentos de silanóis internos capazes de acelerar a geração de sítios ativos na forma de unidades **-Si-C-**. No entanto, as amostras dendríticas Al-MFI isentas de metal apresentam um bom desempenho catalítico em tempos reacionais longos, devido às suas propriedades texturais singulares, com grande contribuição de meso e macroporos.

Por fim, foi identificado um forte efeito sinérgico para materiais contendo metais Co ou Cu distribuídos sobre um suporte Al-MFI dendrítico. Essa combinação proporciona tempos de indução extremamente curtos e a maior atividade catalítica, com as maiores taxas de reação e razões de deposição de carbono. Assim, em um teste realizado por longos tempos reacionais (até 24 h) com a amostra Co-Al-MFI(d), um total de 5,7g de carbono foi depositado por g de catalisador, mantendo-se ainda uma atividade catalítica significativa ao final do ensaio. A alta resistência à desativação dos materiais dendríticos também foi confirmada em testes realizados em um sistema reacional de leito fixo. Esses resultados foram atribuídos à presença de uma meso/macroporosidade altamente aberta e interconectada, derivada da nanoarquitetura dendrítica, que facilita o crescimento externo dos depósitos de carbono, evitando o bloqueio completo dos sítios ativos, conforme corroborado pelas imagens de TEM dos catalisadores pós-reação.

Conclusões Gerais da Tese

7. Conclusões Gerais da Tese

A presente tese teve como proposta investigar o desafio da seletividade na oligomerização de etileno por meio de uma abordagem integrada, articulando o estudo de precursores catalíticos em meio homogêneo com a heterogeneização destes em suportes zeolíticos hierarquicamente estruturados. Os resultados obtidos ao longo dos quatro capítulos não apenas atenderam aos objetivos estabelecidos, como também geraram conhecimento fundamental sobre as relações entre estrutura, reatividade e seletividade. Além disso, demonstraram a versatilidade e a robustez dos materiais desenvolvidos ao serem aplicados em uma segunda reação catalítica de elevada relevância, evidenciando sua aplicabilidade em diferentes contextos catalíticos.

O Capítulo 1 estabeleceu a base experimental da tese ao avaliar o desempenho catalítico do complexo de Ni(II) com 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) na oligomerização de etileno. A comparação sistemática com os sistemas de referência baseados em 2,2'-bipiridina (*bpy*) e 1,10-fenantrolina (*phen*), conduzida sob condições reacionais idênticas, demonstrou que o sistema [*dpa*-Ni] apresenta desempenho intermediário, embora possua uma vantagem estrutural determinante, que é a presença de um grupo funcional suscetível à funcionalização e ancoragem. Essa particularidade, aliada à elucidação estrutural do complexo por diversas técnicas espectroscópicas, fundamentou sua escolha como precursor para os estudos de heterogeneização.

Em seguida, o Capítulo 2 concentrou-se no desenvolvimento de materiais destinados à função de suporte catalítico. A investigação detalhada da síntese de zeólitas MFI hierárquicas, incluindo aquelas de morfologia dendrítica, revelou o papel fundamental do alumínio na formação da nanoarquitetura radial e altamente acessível. O estudo da substituição de Al por Co ou Cu, bem como da coinserção desses metais em conjunto com o alumínio, permitiu modular de forma controlada as propriedades texturais e químicas dos sólidos. A otimização dos parâmetros sintéticos resultou na seleção de materiais que conciliam porosidade hierárquica, elevada acessibilidade e incorporação efetiva de heteroátomos, constituindo o alicerce para a etapa subsequente de ancoragem.

O ponto central da tese foi desenvolvido no Capítulo 3, no qual o complexo [*dpa*-Ni] foi efetivamente heterogeneizado nos suportes zeolíticos MFI

selecionados. Os resultados catalíticos demonstraram que a estratégia de heterogeneização foi bem-sucedida, com o material [Al-MFI(d)₍₂₅₎-Ni] apresentando desempenho comparável ao precursor homogêneo em atividade, e seletividade superior para C₄ e α-C₄. Ficou evidente a estreita relação entre as características estruturais do suporte e o comportamento catalítico, uma vez que a morfologia dendrítica e a hierarquia de poros favoreceram a elevada acessibilidade e contribuíram para a estabilidade estrutural do catalisador, enquanto a acidez associada à razão Si/Al = 25 apresentou correlação direta com a atividade observada. A introdução de Cu no suporte gerou um efeito sinérgico que ampliou a atividade catalítica sem prejuízo à seletividade. Os testes de reuso confirmaram a robustez estrutural dos materiais e a manutenção do perfil de seletividade ao longo de sucessivos ciclos, reforçando a solidez da estratégia de heterogeneização proposta.

Finalmente, o Capítulo 4 evidenciou a versatilidade e o potencial multifuncional dos materiais desenvolvidos. A aplicação das zeólitas MFI hierárquicas contendo Co ou Cu na Decomposição Catalítica do Metano (DeCH₄) revelou o desempenho desses materiais em uma reação de elevada relevância científica e ambiental, utilizada tanto como modelo para avaliar a resistência de catalisadores à desativação quanto como rota promissora para a produção de hidrogênio de alta pureza, isento de emissões de CO_x. Os resultados obtidos demonstraram um efeito sinérgico entre a nanoarquitetura dendrítica e a presença dos metais, traduzido em tempos de indução significativamente reduzidos, elevada atividade catalítica e notável resistência à desativação. Esses achados reforçam o valor da morfologia dendrítica, cuja meso e macroporosidade abertas favorecem o crescimento externo dos depósitos de carbono e contribuem para a manutenção da acessibilidade aos sítios ativos ao longo da reação.

Em síntese, esta tese apresenta um conjunto integrado de resultados que contribui para o entendimento do comportamento de sistemas catalíticos baseados em níquel e em suportes zeolíticos hierárquicos. Os estudos realizados permitiram confirmar o complexo de Ni(II) com *dpa* como um precursor apropriado para a oligomerização de etileno, especialmente no contexto da heterogeneização, e estabelecer uma rota sintética reprodutível para a preparação de zeólitas MFI hierárquicas com morfologia dendrítica e

possibilidade de coinserção metálica. Além disso, foi possível desenvolver sistemas heterogeizados com desempenho comparável ao análogo homogêneo e seletividade aprimorada para α -olefinas, evidenciando o efeito da modulação do ambiente do níquel via suporte sólido. Finalmente, a avaliação dos materiais na DeCH₄ confirmou a robustez das zeólitas dendríticas em condições reacionais severas e destacou o papel da nanoarquitetura na resistência à desativação.

De modo abrangente, este trabalho percorreu diferentes vertentes da catálise, iniciando pela avaliação de sistemas em meio homogêneo, avançando para a heterogeneização de precursores catalíticos e culminando na aplicação dos materiais como catalisadores heterogêneos em uma reação adicional de elevada relevância científica e ambiental. Essa trajetória progressiva, que integra distintas abordagens catalíticas dentro de um mesmo estudo, evidencia a coerência e a amplitude do trabalho desenvolvido, bem como a complementaridade dos resultados obtidos ao longo da tese.

Referências Bibliográficas

8. Referências Bibliográficas

- [1] Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tišler, M. Vakili, in *Energies*, Vol. 14, 2021.
- [2] H. Olivier-Bourbigou, P. A. R. Breuil, L. Magna, T. Michel, M. F. Espada Pastor, D. Delcroix, *Chemical Reviews* **2020**, 120, 7919-7983.
- [3] A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L. Saussine, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2009**, 64, 649-667.
- [4] P.-A. R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Catalysis Letters* **2015**, 145, 173-192.
- [5] W. Keim, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 12492-12496.
- [6] A. D. Pomogailo, I. E. Uflyand, *Journal of Molecular Catalysis* **1989**, 55, 429-440.
- [7] I. E. Uflyand, A. D. Pomogailo, *Journal of Molecular Catalysis* **1989**, 55, 302-310.
- [8] G. Braca, A. M. Raspolli Galletti, M. Di Girolamo, G. Sbrana, R. Silla, P. Ferrarini, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1995**, 96, 203-213.
- [9] E. Angelescu, M. Che, M. Andruh, R. Zăvoianu, G. Costentin, C. Mirică, O. Dumitru Pavel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 219, 13-19.
- [10] M. O. de Souza, L. R. Rodrigues, H. O. Pastore, J. A. C. Ruiz, L. Gengembre, R. M. Gauvin, R. F. de Souza, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 96, 109-114.
- [11] M. O. de Souza, L. R. Rodrigues, R. M. Gauvin, R. F. de Souza, H. O. Pastore, L. Gengembre, J. A. C. Ruiz, J. M. R. Gallo, T. S. Milanese, M. A. Milani, *Catalysis Communications* **2010**, 11, 597-600.
- [12] K. Kyogoku, C. Yamada, Y. Suzuki, S. Nishiyama, K. Fukumoto, H. Yamamoto, S. Indo, M. Sano, T. Miyake, *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2010**, 53, 308-312.
- [13] A. H. Chughtai, N. Ahmad, H. A. Younus, A. Laypkov, F. Verpoort, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 6804-6849.
- [14] S. Liu, Y. Zhang, Q. Huo, S. He, Y. Han, *Journal of Spectroscopy* **2015**, 2015, 310162.

- [15] S. T. Madrahimov, J. R. Gallagher, G. Zhang, Z. Meinhart, S. J. Garibay, M. Delferro, J. T. Miller, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 6713-6718.
- [16] E. D. Metzger, C. K. Brozek, R. J. Comito, M. Dincă, *ACS Central Science* **2016**, *2*, 148-153.
- [17] T. Zanette, Y. M. Variani, B. P. Nicola, S. Gutiérrez-Tarriño, C. Cerezo-Navarrete, G. Agostini, P. Oña-Burgos, C. W. Lopes, K. Bernardo-Gusmão, *Catalysis Today* **2025**, *444*, 114988.
- [18] W. Keim, M. Vogt, P. Wasserscheid, B. Driessen-Hölscher, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *139*, 171-175.
- [19] F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *178*, 9-20.
- [20] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 1715-1716.
- [21] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *ECS Proceedings Volumes* **1990**, 1990-17, 822.
- [22] S. Einloft, F. K. Dietrich, R. F. De Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3257-3259.
- [23] Y. Chauvin, H. Olivier, C. N. Wyrvalski, L. C. Simon, R. F. de Souza, *Journal of Catalysis* **1997**, *165*, 275-278.
- [24] K. M. N. Borba, M. O. de Souza, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Applied Catalysis A: General* **2017**, *538*, 51-58.
- [25] M. L. Mignoni, M. O. de Souza, S. B. C. Pergher, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *374*, 26-30.
- [26] C. A. Busatta, M. L. Mignoni, R. F. De Souza, K. Bernardo-Gusmão, in *Applied Sciences, Vol. 8*, **2018**.
- [27] E. Rossetto, M. Caovilla, D. Thiele, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Applied Catalysis A: General* **2013**, *454*, 152-159.
- [28] E. Rossetto, B. P. Nicola, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, S. B. C. Pergher, *Journal of Catalysis* **2015**, *323*, 45-54.
- [29] C. Favero, M. B. Closs, G. B. Galland, R. Stieler, E. Rossetto, K. Bernardo-Gusmão, *Journal of Catalysis* **2019**, *377*, 63-71.
- [30] E. Rossetto, B. P. Nicola, R. F. de Souza, S. B. C. Pergher, K. Bernardo-Gusmão, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *502*, 221-229.

- [31] E. Rossetto, T. Zanette, R. Silva da Rocha, B. P. Nicola, S. B. C. Pergher, K. Bernardo-Gusmão, *Molecular Catalysis* **2018**, *458*, 287-296.
- [32] A. M. Basso, B. P. Nicola, K. M. N. Borba, S. B. C. Pergher, K. Bernardo-Gusmão, *Results in Chemistry* **2021**, *3*, 100182.
- [33] B. P. Nicola, C. W. Lopes, C. Marini, E. Rossetto, S. B. C. Pergher, K. Bernardo-Gusmão, *Catalysis Today* **2021**, *381*, 192-199.
- [34] Y. M. Variani, C. W. Lopes, B. P. Nicola, D. M. Meira, S. B. C. Pergher, K. Bernardo-Gusmão, *New Journal of Chemistry* **2020**, *44*, 15100-15108.
- [35] B. P. Nicola, A. J. Schwanke, K. Bernardo-Gusmão, *Catalysis Today* **2022**, *394-396*, 256-267.
- [36] R. Zăvoianu, C. Nenu, E. Angelescu, *Catalysis Communications* **2005**, *6*, 415-420.
- [37] D. G. Yakhvarov, D. I. Tazeev, O. G. Sinyashin, G. Giambastiani, C. Bianchini, A. M. Segarra, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1607-1612.
- [38] D. G. Yakhvarov, E. A. Trofimova, I. K. Rizvanov, O. S. Fomina, O. G. Sinyashin, *Russian Journal of Electrochemistry* **2011**, *47*, 1100-1110.
- [39] D. Chandran, K. M. Lee, H. C. Chang, G. Y. Song, J.-E. Lee, H. Suh, I. Kim, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *718*, 8-13.
- [40] O. S. Fomina, Y. A. Kislitsyn, V. M. Babaev, I. K. Rizvanov, O. G. Sinyashin, J. W. Heinicke, D. G. Yakhvarov, *Russian Journal of Electrochemistry* **2015**, *51*, 1069-1078.
- [41] L. Wang, W.-H. Sun, L. Han, H. Yang, Y. Hu, X. Jin, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *658*, 62-70.
- [42] W.-H. Sun, S. Zhang, S. Jie, W. Zhang, Y. Li, H. Ma, J. Chen, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 4196-4203.
- [43] Y. Song, S. Zhang, Y. Deng, S. Jie, L. Li, X. Lu, W. H. Sun, *Kinetics and Catalysis* **2007**, *48*, 664-668.
- [44] Y. Yang, P. Yang, C. Zhang, G. Li, X.-J. Yang, B. Wu, C. Janiak, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *296*, 9-17.
- [45] G. E. Bekmukhamedov, A. V. Sukhov, A. M. Kuchkaev, A. M. Kuchkaev, K. R. Khayarov, A. B. Dobrynin, V. M. Babaev, D. G. Yakhvarov, *Polyhedron* **2022**, *223*, 115978.

- [46] S. Wang, C. Bruneau, J. L. Renaud, S. Gaillard, C. Fischmeister, *Dalton Transactions* **2019**, 48, 11599-11622.
- [47] A. J. Swarts, F. Zheng, V. J. Smith, E. Nordlander, S. F. Mapolie, *Organometallics* **2014**, 33, 2247-2256.
- [48] S. Licciulli, I. Thapa, K. Albahily, I. Korobkov, S. Gambarotta, R. Duchateau, R. Chevalier, K. Schuhen, *Angewandte Chemie* **2010**, 122, 9411-9414.
- [49] A. J. Swarts, S. F. Mapolie, *Dalton Transactions* **2014**, 43, 9892-9900.
- [50] T. Schareina, G. Hillebrand, H. Fuhrmann, R. Kempe, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2001, 2421-2426.
- [51] X. H. Vu, U. Armbruster, A. Martin, in *Catalysts*, Vol. 6, **2016**.
- [52] K. G. Strohmaier, in *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications* (Eds.: J. Čejka, R. E. Morris, P. Nachtigall), The Royal Society of Chemistry, **2017**, p. 0.
- [53] S. Wang, Y. Peng, *Chemical Engineering Journal* **2010**, 156, 11-24.
- [54] N. Jiang, R. Shang, S. G. J. Heijman, L. C. Rietveld, *Water Research* **2018**, 144, 145-161.
- [55] N. Jiang, R. Shang, S. G. J. Heijman, L. C. Rietveld, *Separation and Purification Technology* **2020**, 235, 116152.
- [56] E. Pérez-Botella, S. Valencia, F. Rey, *Chemical Reviews* **2022**, 122, 17647-17695.
- [57] D. G. Boer, J. Langerak, P. P. Pescarmona, *ACS Applied Energy Materials* **2023**, 6, 2634-2656.
- [58] I. Liaquat, R. Munir, N. A. Abbasi, B. Sadia, A. Muneer, F. Younas, M. F. Sardar, M. Zahid, S. Noreen, *Environmental Pollution* **2024**, 349, 123922.
- [59] J. Weitkamp, M. Hunger, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 168 (Eds.: J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier, **2007**, pp. 787-835.
- [60] G. Li, C. Liu, R. Rohling, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, in *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials* (Eds.: C. R. A. Catlow, V. Van Speybroeck, R. A. van Santen), Elsevier, **2018**, pp. 229-263.
- [61] J. Čejka, R. Millini, M. Opanasenko, D. P. Serrano, W. J. Roth, *Catalysis Today* **2020**, 345, 2-13.

- [62] S. Mintova, M. Jaber, V. Valtchev, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7207-7233.
- [63] J. Přech, P. Pizarro, D. P. Serrano, J. Čejka, *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 8263-8306.
- [64] X. Jia, W. Khan, Z. Wu, J. Choi, A. C. K. Yip, *Advanced Powder Technology* **2019**, *30*, 467-484.
- [65] A. J. Mallette, S. Seo, J. D. Rimer, *Nature Synthesis* **2022**, *1*, 521-534.
- [66] H. Qu, Y. Ma, B. Li, L. Wang, *Emergent Materials* **2020**, *3*, 225-245.
- [67] L.-H. Chen, M.-H. Sun, Z. Wang, W. Yang, Z. Xie, B.-L. Su, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 11194-11294.
- [68] M. Hartmann, M. Thommes, W. Schwieger, *Advanced Materials Interfaces* **2021**, *8*, 2001841.
- [69] N. Hijazi, A. Bavykina, I. Yarulina, T. Shoinchorova, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, *Chemical Society Reviews* **2025**, *54*, 6335-6384.
- [70] L. Wang, C. Yin, Z. Shan, S. Liu, Y. Du, F.-S. Xiao, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *340*, 126-130.
- [71] R. Simancas, A. Chokkalingam, S. P. Elangovan, Z. Liu, T. Sano, K. Iyoki, T. Wakihara, T. Okubo, *Chemical Science* **2021**, *12*, 7677-7695.
- [72] M. d. M. Alonso-Doncel, E. A. Giner, D. de la Calle, J. Cueto, P. Horcajada, R. A. García-Muñoz, D. P. Serrano, *Crystal Growth & Design* **2023**, *23*, 5658-5670.
- [73] M. del Mar Alonso-Doncel, C. Ochoa-Hernández, G. Gómez-Pozuelo, A. Oliveira, J. González-Aguilar, Á. Peral, R. Sanz, D. P. Serrano, *Journal of Energy Chemistry* **2023**, *80*, 77-88.
- [74] L. A. Gallego-Villada, W. Y. Perez-Sena, J. E. Sánchez-Velandia, J. Cueto, M. del Mar Alonso-Doncel, J. Wärmå, P. Mäki-Arvela, E. A. Alarcón, D. P. Serrano, D. Y. Murzin, *Chemical Engineering Journal* **2024**, *498*, 155377.
- [75] L. A. Gallego-Villada, J. Cueto, M. d. M. Alonso-Doncel, P. Mäki-Arvela, E. A. Alarcón, D. P. Serrano, D. Y. Murzin, *Green Chemistry* **2024**, *26*, 10512-10528.
- [76] Q. Zhang, S. Gao, J. Yu, *Chemical Reviews* **2023**, *123*, 6039-6106.
- [77] Y. Sha, L. Han, R. Wang, P. Wang, H. Song, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2023**, *126*, 36-49.

- [78] B. Yu, D. Li, Q. Zhu, S. Yao, L. Zhang, Y. Li, Z. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* **2024**, 343, 123463.
- [79] D. Venegas-Vásconez, L. Orejuela-Escobar, A. Valarezo-Garcés, V. H. Guerrero, L. Tipanluisa-Sarchi, S. Alejandro-Martín, in *Polymers*, Vol. 16, **2024**.
- [80] D. Takeuchi, K. Osakada, in *Organometallic Reactions and Polymerization* (Ed.: K. Osakada), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**, pp. 169-215.
- [81] J. Skupinska, *Chemical Reviews* **1991**, 91, 613-648.
- [82] J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, 3641-3668.
- [83] P. W. N. M. van Leeuwen, N. D. Clément, M. J. L. Tschan, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255, 1499-1517.
- [84] I. Nifant'ev, P. Ivchenko, in *Polymers*, Vol. 12, **2020**, p. 1082.
- [85] A. Alzamly, M. Bakiro, S. Hussein Ahmed, L. A. Siddig, H. L. Nguyen, *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, 462, 214522.
- [86] A. Peng, Z. Huang, G. Li, in *Catalysts*, Vol. 14, **2024**, p. 268.
- [87] M. Demirors, in *100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond*, Vol. 1080, American Chemical Society, **2011**, pp. 115-145.
- [88] R. Rajapaksha, Heterogenization of molecular nickel catalysts within porous materials for ethylene oligomerization, *Tese de doutorado*, Université de Lyon, **2022**.
- [89] A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani, A. W. Al-Sa'doun, *Catalysis Today* **1992**, 14, 1-121.
- [90] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Catalysis Science & Technology* **2014**, 4, 2412-2426.
- [91] M. Bender, *ChemBioEng Reviews* **2014**, 1, 136-147.
- [92] M. sanati, C. Hörnell, S. G. Järäs, in *Catalysis*, Vol. 14 (Eds.: D. E. Resasco, A. G. Dixon, M. Boudart, L. J. Broadbelt, W. F. Hoelderich, E. M. Johansson, M. Sanati, S. G. Jaras, Y.-H. Chin, D. Heinz, D. Papadias, P. O. Thevenin, A. G. Ersson, R. Gabrielsson, P. G. Menon, P. H. Bjornbom, S. G. Jaras, C. Hornell, J. J. Spivey), The Royal Society of Chemistry, **1999**, p. 0.

- [93] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society* **1940**, 62, 1561-1565.
- [94] G. J. P. Britovsek, R. Malinowski, D. S. McGuinness, J. D. Nobbs, A. K. Tomov, A. W. Wadsley, C. T. Young, *ACS Catalysis* **2015**, 5, 6922-6925.
- [95] P. Cossee, *Tetrahedron Letters* **1960**, 1, 12-16.
- [96] E. J. Arlman, *Journal of Catalysis* **1964**, 3, 89-98.
- [97] D. S. McGuinness, *Chemical Reviews* **2011**, 111, 2321-2341.
- [98] J. Chatt, L. A. Duncanson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2939-2947.
- [99] D. M. P. Mingos, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 635, 1-8.
- [100] D. J. Tempel, M. Brookhart, *Organometallics* **1998**, 17, 2290-2296.
- [101] J. Petit, L. Magna, N. Mézailles, *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, 450, 214227.
- [102] A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 14712-14713.
- [103] A. N. J. Blok, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Organometallics* **2003**, 22, 2564-2570.
- [104] C. G. de Souza, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 325, 87-90.
- [105] S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, 18, 65-74.
- [106] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 6414-6415.
- [107] C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005-2007.
- [108] G. C. B. a. J. A. Reid, U.S., **1945**.
- [109] S. Sivaram, *Resonance* **2017**, 22, 985-1006.
- [110] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1973**, 12, 943-953.
- [111] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1966**, 5, 151-164.

- [112] H. Olivier-Bourbigou, A. Forestiere, L. Saussine, L. Magna, F. Favre, F. Hugues, **2010**, 36.
- [113] Y. a. G. Chauvin, J., *Vol. 3,728,283*, U.S., **1973**.
- [114] Y. C. Chauvin, D.; Gaillard, J.; Léger, G.; Phung, N. H., *Vol. 4,283,305*, U.S., **1981**.
- [115] Y. C. Chauvin, D.; Hirschauer, A.; Hugues, F.; Saussine, L., *Vol. Patent 2,611,700*, FR, **1987**.
- [116] D. H. Commereuc, F.; Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H., *Vol. 6,444,866*, U.S., **2002**.
- [117] E. A. Zuech, *Vol. 3,485,881*, U.S., **1969**.
- [118] O. C. Carter, *Vol. 4,176,086*, U.S., **1979**.
- [119] L. F. Heckelsberg, *Vol. 4,317,948*, U.S., **1982**.
- [120] A. G. L. Kent, M. J.; Macalpine, D. K., *Vol. 4,835,328*, U.S., **1969**.
- [121] H. U. Sato, K.; Tojima, H., *Vol. 4,992,610*, U.S., **1991**.
- [122] M. S. Itagaki, G.; Yamamoto, M., *Vol. 6,388,160*, U.S., **2002**.
- [123] N. Nojiri, M. Misono, *Applied Catalysis A: General* **1993**, 93, 103-122.
- [124] P. W. K. Glockner, W.; Mason, R. F., *Vol. 3,647,914*, U.S., **1972**.
- [125] R. C. Bauer, H.; Barnett, K. W.; Glockner, P. W.; Keim, W., *Vol. 3,686,159*, U.S., **1972**.
- [126] C. U. S. Mason, *Vol. 3,676,523*, U.S., **1972**.
- [127] A. T. L. Kister, E. F., *Vol. 4,020,121*, U.S., **1977**.
- [128] D. C. Q. N. Le, D. Commereuc, Y. Chauvin, G. Leger, *Vol. EP0135441*, FR, **1985**.
- [129] S. D. D. Commereuc, L. Saussine, *Vol. 6,031,145*, U.S., **2000**.
- [130] F. W. Nierlich, T.; Droste, W.; Obenaus, F., *Vol. 5,177,882*, U.S., **1993**.
- [131] M. H. Walter, T., *Vol. 7,259,285*, U.S., **2007**.
- [132] S. Albrecht, D. Kießling, G. Wendt, D. Maschmeyer, F. Nierlich, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, 695-709.
- [133] S. Forget, H. Olivier-Bourbigou, D. Delcroix, *ChemCatChem* **2017**, 9, 2408-2417.
- [134] V. Hulea, *ACS Catalysis* **2018**, 8, 3263-3279.
- [135] G. Bellussi, F. Mizia, V. Calemma, P. Pollesel, R. Millini, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 164, 127-134.

- [136] O. Muraza, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 781-789.
- [137] A. Martins, N. Nunes, A. P. Carvalho, L. M. D. R. S. Martins, in *Catalysts*, Vol. 12, **2022**, p. 154.
- [138] R. Rajapaksha, P. Samanta, E. A. Quadrelli, J. Canivet, *Chemical Society Reviews* **2023**, *52*, 8059-8076.
- [139] C. Bowers, P. K. Dutta, *Journal of Catalysis* **1990**, *122*, 271-279.
- [140] M. J. Sabater, A. Corma, A. Domenech, V. Fornés, H. García, *Chemical Communications* **1997**, 1285-1286.
- [141] R.-M. Wang, H.-X. Feng, Y.-F. He, C.-G. Xia, S. Ji-Shuan, Y.-P. Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *151*, 253-259.
- [142] M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. R. Ganjali, P. Norouzi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *261*, 196-201.
- [143] A. Ebadi Amooghin, H. Sanaeepur, M. Omidkhah, A. Kargari, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 1751-1771.
- [144] C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 156-181.
- [145] C. Copéret, A. Comas-Vives, M. P. Conley, D. P. Estes, A. Fedorov, V. Mougel, H. Nagae, F. Núñez-Zarur, P. A. Zhizhko, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 323-421.
- [146] M. K. Samantaray, V. D'Elia, E. Pump, L. Falivene, M. Harb, S. Ould Chikh, L. Cavallo, J.-M. Basset, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 734-813.
- [147] C. Andes, S. B. Harkins, S. Murtuza, K. Oyler, A. Sen, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7423-7424.
- [148] Z.-X. Yu, K. N. Houk, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 808-811.
- [149] Y. Chen, B. Zheng, E. Abou-Hamad, A. Hamieh, B. Hamzaoui, K.-w. Huang, J.-m. Basset, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 11721-11723.
- [150] B. Jarrais, C. Pereira, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Polyhedron* **2009**, *28*, 994-1000.
- [151] I. Kuźniarska-Biernacka, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Catalysis Letters* **2010**, *134*, 63-71.
- [152] K. Machado, P. B. Tavares, G. S. Mishra, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *383-384*, 159-166.

- [153] V. H. A. Pinto, J. S. Rebouças, G. M. Ucoski, E. H. de Faria, B. F. Ferreira, R. A. Silva San Gil, S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General* **2016**, 526, 9-20.
- [154] D. Y. Shin, J. H. Yoon, H. Baik, S. J. Lee, *Applied Catalysis A: General* **2020**, 590, 117363.
- [155] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Catalysis Today* **2005**, 107-108, 362-370.
- [156] K. Yu, Z. Gu, R. Ji, L.-L. Lou, F. Ding, C. Zhang, S. Liu, *Journal of Catalysis* **2007**, 252, 312-320.
- [157] I. Kuźniarska-Biernacka, C. Pereira, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, *Applied Clay Science* **2011**, 53, 195-203.
- [158] C. Pettinari, F. Marchetti, N. Mosca, G. Tosi, A. Drozdov, *Polymer International* **2017**, 66, 731-744.
- [159] C. H. Hendon, A. J. Rieth, M. D. Korzyński, M. Dincă, *ACS Central Science* **2017**, 3, 554-563.
- [160] E. D. Metzger, R. J. Comito, C. H. Hendon, M. Dincă, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 757-762.
- [161] B. Yeh, S. P. Vicchio, S. Chheda, J. Zheng, J. Schmid, L. Löbbert, R. Bermejo-Deval, O. Y. Gutiérrez, J. A. Lercher, C. C. Lu, M. Neurock, R. B. Getman, L. Gagliardi, A. Bhan, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, 143, 20274-20280.
- [162] E. Rozhko, A. Bavykina, D. Osadchii, M. Makkee, J. Gascon, *Journal of Catalysis* **2017**, 345, 270-280.
- [163] V. Hasija, S. Patial, P. Raizada, A. Aslam Parwaz Khan, A. M. Asiri, Q. Van Le, V.-H. Nguyen, P. Singh, *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, 452, 214298.
- [164] S. Liu, M. Wang, Y. He, Q. Cheng, T. Qian, C. Yan, *Coordination Chemistry Reviews* **2023**, 475, 214882.
- [165] L. Guo, Y. Zhang, W. Chen, Y. Li, D. Song, W. Yang, J. Huang, F. Li, C. Li, Z. Guo, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2025**, 13, 7520-7531.
- [166] K. Bernardo-Gusmão, L. F. Trevisan Queiroz, R. F. de Souza, F. Leca, C. Loup, R. Réau, *Journal of Catalysis* **2003**, 219, 59-62.

- [167] D. Thiele, R. F. de Souza, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, 340, 83-88.
- [168] R. F. d. Souza, B. C. Leal, M. O. d. Souza, D. Thiele, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 272, 6-10.
- [169] L. C. Simon, J. Dupont, R. F. de Souza, *Applied Catalysis A: General* **1998**, 175, 215-220.
- [170] R. F. de Souza, D. Thiele, A. L. Monteiro, *Journal of Catalysis* **2006**, 241, 232-234.
- [171] D. Thiele, R. F. de Souza, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 264, 293-298.
- [172] M. F. Pinheiro, R. S. Mauler, R. F. de Souza, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, 425-428.
- [173] D. Thiele, R. F. de Souza, *Catalysis Letters* **2010**, 138, 50-55.
- [174] S. M. Silva, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polymer Bulletin* **1998**, 40, 401-405.
- [175] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* **1998**, 17, 815-819.
- [176] R. A. Ligabue, J. Dupont, R. F. de Souza, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 169, 11-17.
- [177] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, 15, 1217-1219.
- [178] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, A. P. Umpierre, R. F. d. Souza, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, 11.
- [179] L. D. Pinto, J. Dupont, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Catalysis Communications* **2008**, 9, 135-139.
- [180] M. O. de Souza, R. F. de Souza, L. R. Rodrigues, H. O. Pastore, R. M. Gauvin, J. M. R. Gallo, C. Favero, *Catalysis Communications* **2013**, 32, 32-35.
- [181] F. Junges, R. F. de Souza, J. H. Z. dos Santos, O. L. Casagrande Jr, *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, 290, 72-77.
- [182] C. Favero, D. W. Lima, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *New Journal of Chemistry* **2017**, 41, 2333-2339.
- [183] A. J. Schwanke, C. Favero, R. Balzer, K. Bernardo-Gusmão, S. B. C. Pergher, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2018**, 29.

- [184] C. Zou, G. Si, C. Chen, *Nature Communications* **2022**, 13, 1954.
- [185] C. Favero, M. L. Mignoni, R. F. d. Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, 26.
- [186] E. G. Barrera, F. C. Stedile, M. O. de Souza, M. S. L. Miranda, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Applied Catalysis A: General* **2013**, 462-463, 1-7.
- [187] K. M. Nobre Borba, L. G. da Trindade, L. Zanchet, S. Pergher, U. Diaz, F. R. Garcia, K. Bernardo-Gusmão, *Catalysis Today* **2025**, 447, 115134.
- [188] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10834-10843.
- [189] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548-552.
- [190] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **1998**, 396, 353-356.
- [191] A. Corma, V. Fornés, J. Martínez-Triguero, S. B. Pergher, *Journal of Catalysis* **1999**, 186, 57-63.
- [192] A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1995**, 374, 529-531.
- [193] S. Mecking, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 203, 325-351.
- [194] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chemical Reviews* **2003**, 103, 283-316.
- [195] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, 784-793.
- [196] C. Bianchini, G. Giambastiani, L. Luconi, A. Meli, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 431-455.
- [197] M. Delferro, T. J. Marks, *Chemical Reviews* **2011**, 111, 2450-2485.
- [198] S. Wang, W.-H. Sun, C. Redshaw, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 751, 717-741.
- [199] H. Mu, L. Pan, D. Song, Y. Li, *Chemical Reviews* **2015**, 115, 12091-12137.
- [200] Z. Wang, Q. Liu, G. A. Solan, W.-H. Sun, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, 350, 68-83.
- [201] M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, 2, 594-597.
- [202] L. Song, S. Song, J. Huang, *Chinese Journal of Chemistry* **2012**, 30, 1119-1126.

- [203] T. Cheisson, T.-P.-A. Cao, X. F. Le Goff, A. Auffrant, *Organometallics* **2014**, 33, 6193-6199.
- [204] M. Haghverdi, A. Tadjarodi, N. Bahri-Laleh, M. Nekoomanesh-Haghighi, *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, 32, e4015.
- [205] N. Zhang, Z. Fu, Y. Jiang, D. Guo, L. Chen, J. Wang, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 10428-10433.
- [206] C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics* **1998**, 17, 3149-3151.
- [207] D. S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* **2002**, 21, 175-181.
- [208] H. M. Sun, Q. Shao, D. M. Hu, W. F. Li, Q. Shen, Y. Zhang, *Organometallics* **2005**, 24, 331-334.
- [209] W.-F. Li, H.-M. Sun, M.-Z. Chen, Q. Shen, Y. Zhang, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 693, 2047-2051.
- [210] D. McGuinness, *Dalton Transactions* **2009**, 6915-6923.
- [211] S. Mukherjee, B. A. Patel, S. Bhaduri, *Organometallics* **2009**, 28, 3074-3078.
- [212] K. N. Tayade, M. V. Mane, S. Sen, C. N. Murthy, G. L. Tembe, S. M. Pillai, K. Vanka, S. Mukherjee, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, 366, 238-246.
- [213] M. K. Ainooson, I. A. Guzei, L. C. Spencer, J. Darkwa, *Polyhedron* **2013**, 53, 295-303.
- [214] P. Hao, S. Song, T. Xiao, Y. Li, C. Redshaw, W.-H. Sun, *Polyhedron* **2013**, 52, 1138-1144.
- [215] S. Wang, S. Du, W. Zhang, S. Asuha, W.-H. Sun, *ChemistryOpen* **2015**, 4, 328-334.
- [216] A. A. Antonov, N. V. Semikolenova, E. P. Talsi, M. A. Matsko, V. A. Zakharov, K. P. Bryliakov, *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, 822, 241-249.
- [217] C. Obuah, J. H. L. Jordaan, J. Darkwa, *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6, 4814-4823.
- [218] H. Suo, T. Zhao, Y. Wang, Q. Ban, W.-H. Sun, in *Molecules*, Vol. 22, **2017**, p. 630.

- [219] N. Zhang, J. Wang, H. Huo, L. Chen, W. Shi, C. Li, J. Wang, *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *469*, 209-216.
- [220] S. Zhang, R. Pattacini, P. Braunstein, *Organometallics* **2010**, *29*, 6660-6667.
- [221] S. Zhang, R. Pattacini, S. Jie, P. Braunstein, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 379-386.
- [222] L. Ortiz de la Tabla, I. Matas, P. Palma, E. Álvarez, J. Cámpora, *Organometallics* **2012**, *31*, 1006-1016.
- [223] P. Boulens, M. Lutz, E. Jeanneau, H. Olivier-Bourbigou, J. N. H. Reek, P.-A. R. Breuil, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 3754-3762.
- [224] Y. Huang, L. Zhang, W. Wei, F. Alam, T. Jiang, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2018**, *193*, 363-368.
- [225] X. Meng, L. Zhang, Y. Chen, T. Jiang, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2016**, *119*, 481-490.
- [226] R. Lhermet, E. Moser, E. Jeanneau, H. Olivier-Bourbigou, P.-A. R. Breuil, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 7433-7437.
- [227] B. R. Aluri, N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, A. Spannenberg, M. Hapke, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, *29*, 226-231.
- [228] B. Reddy Aluri, N. Peulecke, S. Peitz, A. Spannenberg, B. H. Müller, S. Schulz, H.-J. Drexler, D. Heller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wöhl, W. Müller, U. Rosenthal, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 7911-7920.
- [229] A. Ghisolfi, C. Fliedel, V. Rosa, K. Y. Monakhov, P. Braunstein, *Organometallics* **2014**, *33*, 2523-2534.
- [230] G. M. Lee, V. K. Appukuttan, H. Suh, C.-S. Ha, I. Kim, *Catalysis Letters* **2011**, *141*, 1608.
- [231] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 4234-4240.
- [232] T. J. Hurley, M. A. Robinson, *Inorganic Chemistry* **1968**, *7*, 33-38.
- [233] D. W. Brogden, J. F. Berry, *Comments on Inorganic Chemistry* **2016**, *36*, 17-37.
- [234] J. Silberg, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *622*, 6-18.
- [235] J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, *1997*, 329-340.

- [236] S. Wagaw, S. L. Buchwald, *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 7240-7241.
- [237] D. E. Morris, Y. Ohsawa, D. P. Segers, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 3010-3017.
- [238] V. Courtois, R. Barhdadi, S. Condon, M. Troupel, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 5993-5996.
- [239] K.-C. Cheung, P. Guo, M.-H. So, L. Y. S. Lee, K.-P. Ho, W.-L. Wong, K.-H. Lee, W.-T. Wong, Z.-Y. Zhou, K.-Y. Wong, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 2842-2845.
- [240] F. Franco, C. Cometto, F. Sordello, C. Minero, L. Nencini, J. Fiedler, R. Gobetto, C. Nervi, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1372-1379.
- [241] P. Gamez, P. de Hoog, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *351*, 319-325.
- [242] N. Rahmawati, Y. Ohashi, Y. Honda, M. Kuwahara, K. Fackler, K. Messner, T. Watanabe, *Chemical Engineering Journal* **2005**, *112*, 167-171.
- [243] B. Feng, Z. Hou, X. Wang, Y. Hu, H. Li, Y. Qiao, *Green chemistry* **2009**, *11*, 1446-1452.
- [244] A. Camus, M. S. Garozzo, N. Marsich, M. Mari, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *112*, 353-365.
- [245] H. Azoui, K. Baczko, S. Cassel, C. Larpent, *Green Chemistry* **2008**, *10*, 1197-1203.
- [246] H. Zhong, J. Wang, L. Li, R. Wang, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 2098-2103.
- [247] L. Alvila, T. A. Pakkanen, O. Krause, *Journal of molecular catalysis* **1993**, *84*, 145-156.
- [248] M. P. Suh, Y. H. Oh, C. H. Kwak, *Organometallics* **1987**, *6*, 411-415.
- [249] R. Kröll, C. Eschbaumer, U. S. Schubert, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 645-653.
- [250] L. Bai, L. Zhang, J. Pan, J. Zhu, Z. Cheng, X. Zhu, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2060-2066.
- [251] J. Pan, L. Zhang, L. Bai, Z. Zhang, H. Chen, Z. Cheng, X. Zhu, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2876-2883.

- [252] B. Jha, D. N. Singh, in *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions* (Eds.: B. Jha, D. N. Singh), Springer Singapore, Singapore, **2016**, pp. 5-31.
- [253] C. Colella, A. F. Gualtieri, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *105*, 213-221.
- [254] B. M. Weckhuysen, J. Yu, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7022-7024.
- [255] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, CRC press, **2003**.
- [256] R. M. Barrer, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, 127-132.
- [257] R. M. Barrer, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, 2158-2163.
- [258] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *82*, 1-78.
- [259] W. Loewenstein, *American Mineralogist* **1954**, *39*, 92-96.
- [260] R. Szostak, in *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Springer, **1989**, pp. 1-50.
- [261] D. S. Wragg, R. E. Morris, A. W. Burton, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 1561-1570.
- [262] A. W. Chester, E. G. Derouane, *Zeolite characterization and catalysis*, Vol. 360, Springer, **2009**.
- [263] B. Jha, D. Singh, *Journal of materials Education* **2011**, *33*, 65.
- [264] A. E. Rojas Núñez, Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazólicos. *Tese de doutorado*, Universidad Autónoma de Madrid, **2012**.
- [265] C. B. Baerlocher, D.; Marler, B.; McCusker L.B.;
- [266] A. V. Hilário, Síntese de zeólitas empregando cátions amônio e imidazólio inéditos visando a conversão de CO₂ a carbonatos cíclicos. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2024**.
- [267] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3560-3579.
- [268] A. Corma, M. E. Davis, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 304-313.
- [269] S. I. Zones, *Zeolites* **1989**, *9*, 458-467.

- [270] M. Moliner, F. Rey, A. Corma, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 13880-13889.
- [271] D. W. Breck, *Journal of Chemical Education* **1964**, 41, 678.
- [272] M. T. Conato, M. D. Oleksiak, B. Peter McGrail, R. K. Motkuri, J. D. Rimer, *Chemical Communications* **2015**, 51, 269-272.
- [273] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 920-928.
- [274] G. Fleury, J. A. Steele, I. C. Gerber, F. Jolibois, P. Puech, K. Muraoka, S. H. Keoh, W. Chaikittisilp, T. Okubo, M. B. J. Roeffaers, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, 9, 1778-1782.
- [275] F. Schüth, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2001**, 5, 389-395.
- [276] V. Nikolakis, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2005**, 10, 203-210.
- [277] M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, S. Mintova, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 189, 11-21.
- [278] A. J. Mallette, K. Shilpa, J. D. Rimer, *Chemical Reviews* **2024**, 124, 3416-3493.
- [279] N. Kordala, M. Wyszowski, in *Molecules*, Vol. 29, **2024**, p. 1069.
- [280] L. B. McCusker, C. Baerlocher, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 137 (Eds.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen), Elsevier, **2001**, pp. 37-67.
- [281] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 246-258.
- [282] S. M. Csicsery, *Zeolites* **1984**, 4, 202-213.
- [283] A. Corma, *Journal of Catalysis* **2003**, 216, 298-312.
- [284] M. E. Davis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, 30, 1675-1683.
- [285] R. P. Townsend, E. N. Coker, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 137 (Eds.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen), Elsevier, **2001**, pp. 467-524.
- [286] Y. Liu, H. Pang, X. Wang, S. Yu, Z. Chen, P. Zhang, L. Chen, G. Song, N. Saleh Alharbi, S. Omar Rabah, X. Wang, *Chemical Engineering Journal* **2021**, 406, 127139.

- [287] Y. Hailu, E. Tilahun, A. Brhane, H. Resky, O. Sahu, *Groundwater for Sustainable Development* **2019**, *8*, 457-467.
- [288] C. Yang, P. Yang, H. Yin, *Science of The Total Environment* **2021**, *775*, 145745.
- [289] R. Lobo, *AIChE Journal* **2008**, *54*, 1402-1409.
- [290] H. Y. Luo, J. D. Lewis, Y. Román-Leshkov, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2016**, *7*, 663-692.
- [291] J. Brus, L. Kobera, W. Schoefberger, M. Urbanová, P. Klein, P. Sazama, E. Tabor, S. Sklenak, A. V. Fishchuk, J. Dědeček, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 541-545.
- [292] G. Busca, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *254*, 3-16.
- [293] M. Ravi, V. L. Sushkevich, J. A. van Bokhoven, *Nature Materials* **2020**, *19*, 1047-1056.
- [294] G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, J. C. Vartuli, *Zeolites* **1997**, *19*, 288-296.
- [295] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, *The Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*, 1174-1177.
- [296] U. Lohse, E. Löffler, M. Hunger, J. Stöckner, V. Patzelová, *Zeolites* **1987**, *7*, 11-13.
- [297] S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Zhang, L. Chen, J. Yang, C. Ye, F. Deng, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11161-11171.
- [298] T. F. Degnan, *Topics in Catalysis* **2000**, *13*, 349-356.
- [299] E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7342-7370.
- [300] Q. Sun, N. Wang, J. Yu, *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2104442.
- [301] J. Guzman, B. C. Gates, *Dalton Transactions* **2003**, 3303-3318.
- [302] I. Ogino, C.-Y. Chen, B. C. Gates, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 8423-8431.
- [303] P. Serna, B. C. Gates, *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 2612-2620.
- [304] B. C. Gates, *Chemical Science* **2024**, *15*, 16821-16843.
- [305] E. P. Iaia, A. Soyemi, T. Szilvási, J. W. Harris, *Dalton Transactions* **2023**, *52*, 16103-16112.
- [306] B. Smit, T. L. M. Maesen, *Nature* **2008**, *451*, 671-678.

- [307] A. Feliczak-Guzik, *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, 259, 33-45.
- [308] P. Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *ChemSusChem* **2013**, 6, 831-839.
- [309] C. Liu, H. Wang, A. M. Karim, J. Sun, Y. Wang, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 7594-7623.
- [310] T. C. Keller, S. Isabettini, D. Verboekend, E. G. Rodrigues, J. Pérez-Ramírez, *Chemical Science* **2014**, 5, 677-684.
- [311] Y. Wei, T. E. Parmentier, K. P. de Jong, J. Zečević, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 7234-7261.
- [312] L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 2494-2513.
- [313] J. Kim, C. Jo, S. Lee, R. Ryoo, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2, 11905-11912.
- [314] R. Bai, Y. Song, Y. Li, J. Yu, *Trends in Chemistry* **2019**, 1, 601-611.
- [315] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051-1069.
- [316] D. P. Serrano, J. M. Escola, P. Pizarro, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 4004-4035.
- [317] C. H. Christensen, K. Johannsen, I. Schmidt, C. H. Christensen, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 13370-13371.
- [318] C. H. Christensen, K. Johannsen, E. Törnqvist, I. Schmidt, H. Topsøe, C. H. Christensen, *Catalysis Today* **2007**, 128, 117-122.
- [319] Z. Musilová, N. Žilková, S.-E. Park, J. Čejka, *Topics in Catalysis* **2010**, 53, 1457-1469.
- [320] C. Fernandez, I. Stan, J.-P. Gilson, K. Thomas, A. Vicente, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 6224-6233.
- [321] X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B.-L. Su, *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 481-558.
- [322] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *Chemical Communications* **2006**, 4489-4491.
- [323] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *Journal of Catalysis* **2010**, 269, 219-228.
- [324] K. Kim, R. Ryoo, H.-D. Jang, M. Choi, *Journal of Catalysis* **2012**, 288, 115-123.

- [325] S. De, S. Dutta, B. Saha, *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6, 7364-7385.
- [326] A. Berenguer, S. Gutiérrez-Rubio, M. Linares, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, J. L. García-Fierro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, P. Pizarro, *Energy Technology* **2019**, 7, 1900214.
- [327] K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, *ChemCatChem* **2014**, 6, 46-66.
- [328] W. Schwieger, A. G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, A. Inayat, *Chemical Society Reviews* **2016**, 45, 3353-3376.
- [329] S. van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *Catalysis Reviews* **2003**, 45, 297-319.
- [330] D. Coster, A. L. Blumenfeld, J. J. Fripiat, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 6201-6211.
- [331] A. Boréave, A. Auroux, C. Guimon, *Microporous Materials* **1997**, 11, 275-291.
- [332] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCatChem* **2011**, 3, 67-81.
- [333] R. M. Dessau, E. W. Valyocsik, N. H. Goeke, *Zeolites* **1992**, 12, 776-779.
- [334] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 13062-13065.
- [335] J. C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A. M. Paulaime-van Donk, K. P. de Jong, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 10792-10793.
- [336] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, 241, 53-58.
- [337] J. C. Groen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46, 4193-4201.
- [338] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló, *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 3972-3979.
- [339] I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Ståhl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C. J. H. Jacobsen, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 4416-4418.
- [340] A. G. Machoke, A. M. Beltrán, A. Inayat, B. Winter, T. Weissenberger, N. Kruse, R. Güttel, E. Spiecker, W. Schwieger, *Advanced Materials* **2015**, 27, 1066-1070.

- [341] B. T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4308-4309.
- [342] B. Li, Z. Hu, B. Kong, J. Wang, W. Li, Z. Sun, X. Qian, Y. Yang, W. Shen, H. Xu, D. Zhao, *Chemical Science* **2014**, *5*, 1565-1573.
- [343] H. Koseoglu, *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57*, 25599-25607.
- [344] B. Zhang, S. A. Davis, N. H. Mendelson, S. Mann, *Chemical Communications* **2000**, 781-782.
- [345] D. Kerstens, B. Smeyers, J. Van Waeyenberg, Q. Zhang, J. Yu, B. F. Sels, *Advanced Materials* **2020**, *32*, 2004690.
- [346] S.-S. Kim, J. Shah, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1664-1668.
- [347] Z. X. Yang, Y. D. Xia, R. Mokaya, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 727-732.
- [348] H. Chen, J. Wydra, X. Zhang, P.-S. Lee, Z. Wang, W. Fan, M. Tsapatsis, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12390-12393.
- [349] A. Karlsson, M. Stöcker, R. Schmidt, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 181-192.
- [350] K. R. Kloetstra, H. W. Zandbergen, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Microporous Materials* **1996**, *6*, 287-293.
- [351] L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 2817-2823.
- [352] A. Bolshakov, A. J. F. van Hoof, B. Mezari, N. Kosinov, E. Hensen, *Catalysis Science & Technology* **2019**, *9*, 6737-6748.
- [353] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, J. M. Rodríguez, Á. Peral, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 2462-2464.
- [354] D. P. Serrano, J. Aguado, G. Morales, J. M. Rodríguez, A. Peral, M. Thommes, J. D. Epping, B. F. Chmelka, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 641-654.
- [355] M. d. M. A. Doncel, Design of zsm-5 catalysts with controlled hierarchical porosity through crystallization of silanized protozeolitic units. *Tese de doutorado*, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, **2021**.
- [356] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Rodríguez, A. Peral, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 170* (Eds.: R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W. Yan), Elsevier, **2007**, pp. 282-288.

- [357] J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Rodríguez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *115*, 504-513.
- [358] D. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno, *Chemical Communications* **2009**, 1407-1409.
- [359] J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, A. Peral, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, *85*, 352-358.
- [360] X. L. Liu, X. J. Wang, Y. Wang, Y. J. Gong, T. Dou, *Advanced Materials Research* **2012**, *503-504*, 756-759.
- [361] Y. Yan, A. Azhati, X. Guo, Y. Zhang, Y. Tang, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 12161-12170.
- [362] Z. Wang, T. Li, Y. Jiang, O. Lafon, Z. Liu, J. Trébosc, A. Baiker, J.-P. Amoureux, J. Huang, *Nature Communications* **2020**, *11*, 225.
- [363] Y. Wang, F.-f. Ren, D.-h. Pan, J.-h. Ma, in *Crystals*, Vol. 6, **2016**, p. 155.
- [364] S. Mitchell, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *127*, 278-284.
- [365] Z. Xue, J. Ma, W. Hao, X. Bai, Y. Kang, J. Liu, R. Li, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 2532-2538.
- [366] L. Wan, S. Bao, G. Liu, L. Wang, X. Zhang, *Catalysis Communications* **2013**, *32*, 71-75.
- [367] M. Arumugam, C. K. Goh, Z. Zainal, S. Triwahyono, A. F. Lee, K. Wilson, Y. H. Taufiq-Yap, in *Nanomaterials*, Vol. 11, **2021**, p. 747.
- [368] Q. Zhang, W. Ming, J. Ma, J. Zhang, P. Wang, R. Li, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 8712-8718.
- [369] S. Mintova, J. Grand, V. Valtchev, *Comptes Rendus Chimie* **2016**, *19*, 183-191.
- [370] H. Li, Y. Wang, F. Meng, H. Chen, C. Sun, S. Wang, *RSC Advances* **2016**, *6*, 99129-99138.
- [371] Y. J. He, G. S. Nivarthi, F. Eder, K. Seshan, J. A. Lercher, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *25*, 207-224.
- [372] W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, J. Čejka, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 4807-4837.
- [373] W. J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, P. Eliášová, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 3400-3438.

- [374] P. Hao, B. Peng, B.-Q. Shan, T.-Q. Yang, K. Zhang, *Nanoscale Advances* **2020**, 2, 1792-1810.
- [375] A. Maity, V. Polshettiwar, *ChemSusChem* **2017**, 10, 3866-3913.
- [376] Y. Wang, X. Du, Z. Liu, S. Shi, H. Lv, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 5111-5152.
- [377] A. Maity, A. Das, D. Sen, S. Mazumder, V. Polshettiwar, *Langmuir* **2017**, 33, 13774-13782.
- [378] V. Polshettiwar, *Accounts of Chemical Research* **2022**, 55, 1395-1410.
- [379] M. L. Firmansyah, A. A. Jalil, S. Triwahyono, H. Hamdan, M. M. Salleh, W. F. W. Ahmad, G. T. M. Kadja, *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6, 5178-5182.
- [380] L. P. Teh, S. Triwahyono, A. A. Jalil, M. L. Firmansyah, C. R. Mamat, Z. A. Majid, *Applied Catalysis A: General* **2016**, 523, 200-208.
- [381] A. A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. A. Abdulrasheed, N. S. Hassan, M. G. M. Nawawi, U. A. Asli, M. H. Hassim, A. Ahmad, *International Journal of Energy Research* **2019**, 43, 4201-4216.
- [382] H. U. Hambali, A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. F. Jamian, N. A. A. Fatah, A. A. Abdulrasheed, T. J. Siang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46, 24652-24665.
- [383] D. de la Calle, J. Cueto, M. d. Mar Alonso-Doncel, R. A. García-Muñoz, D. P. Serrano, *Fuel* **2026**, 412, 138137.
- [384] B. P. Nicola, E. A. Giner, M. Romay, M. d. M. Alonso-Doncel, K. Bernardo-Gusmão, G. Gómez-Pozuelo, P. Pizarro, D. P. Serrano, *Microporous and Mesoporous Materials* **2026**, 401, 113939.
- [385] E. B. Clatworthy, S. V. Konnov, F. Dubray, N. Nesterenko, J.-P. Gilson, S. Mintova, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59, 19414-19432.
- [386] T. Pang, X. Yang, C. Yuan, A. A. Elzatahry, A. Alghamdi, X. He, X. Cheng, Y. Deng, *Chinese Chemical Letters* **2021**, 32, 328-338.
- [387] L. Liu, A. Corma, *Chemical Reviews* **2018**, 118, 4981-5079.
- [388] P. Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 7025-7043.
- [389] N. Kosinov, C. Liu, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *Chemistry of Materials* **2018**, 30, 3177-3198.

- [390] C. Wang, Z. Liu, L. Wang, X. Dong, J. Zhang, G. Wang, S. Han, X. Meng, A. Zheng, F.-S. Xiao, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 474-481.
- [391] C. Li, P. Sun, F. Li, *Chemistry – An Asian Journal* **2021**, *16*, 2795-2805.
- [392] F. N. Murrieta-Rico, J. Antúnez-García, R. I. Yocupicio-Gaxiola, J. Zamora, A. R. Serrato, V. Petranovskii, in *Catalysts*, Vol. 13, **2023**, p. 1159.
- [393] S. Dong, J. Yang, B. Louis, in *Catalysts*, Vol. 15, **2025**, p. 987.
- [394] Q. Wu, C. Xu, L. Zhu, X. Meng, F.-S. Xiao, *Catalysis Today* **2022**, 390-391, 2-11.
- [395] Z. Gabelica, S. Valange, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *30*, 57-66.
- [396] F. Dubray, Incorporation of metals in zeolite frameworks for catalytic applications, *Tese de doutorado*, Normandie Université, **2020**.
- [397] Y. Yao, F. Cao, J. Gu, Y. Wu, Y. Zhou, J. Wang, *Journal of Porous Materials* **2013**, *20*, 891-896.
- [398] J. Wang, J. Xie, Y. Zhou, J. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *171*, 87-93.
- [399] I. Melián-Cabrera, E. R. H. van Eck, S. Espinosa, S. Siles-Quesada, L. Falco, A. P. M. Kentgens, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 218-226.
- [400] C. Xia, Y. Liu, M. Lin, X. Peng, B. Zhu, X. Shu, *Catalysis Today* **2018**, *316*, 193-198.
- [401] W. Fan, R.-G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10150-10164.
- [402] M. Kato, T. Ikeda, T. Kodaira, S. Takahashi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *142*, 444-453.
- [403] H. Zhang, L. Xu, X. Chang, S. Miao, Y. Sun, M. Jia, *Chinese Journal of Catalysis* **2021**, *42*, 2265-2274.
- [404] P. Peng, S. Moldovan, A. Vicente, V. Ruaux, M. Debost, H. Hu, H. A. Aleksandrov, G. N. Vayssilov, Z.-F. Yan, S. Mintova, *Microporous and Mesoporous Materials* **2023**, *357*, 112625.
- [405] L. Liu, M. Lopez-Haro, J. J. Calvino, A. Corma, *Nature Protocols* **2021**, *16*, 1871-1906.

- [406] M. A. Bañares, G. Mestl, in *Advances in Catalysis*, Vol. 52, Academic Press, **2009**, pp. 43-128.
- [407] E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 4615-4625.
- [408] S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 7262-7341.
- [409] L.-E. Sandoval-Díaz, J.-A. González-Amaya, C.-A. Trujillo, *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, 215, 229-243.
- [410] G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, J. H. Sinfelt, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 4960-4964.
- [411] D. Bazin, L. Guczi, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 213, 147-162.
- [412] F. de Groot, *Chemical Reviews* **2001**, 101, 1779-1808.
- [413] A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, M. Kiskinova, G. Paolucci, *Surface Science Reports* **2003**, 49, 169-224.
- [414] M. Juneau, R. Liu, Y. Peng, A. Malge, Z. Ma, M. D. Porosoff, *ChemCatChem* **2020**, 12, 1826-1852.
- [415] J. A. Rossin, C. Saldarriaga, M. E. Davis, *Zeolites* **1987**, 7, 295-300.
- [416] B.-Z. Wan, R. G. Anthony, C. Saldarriaga, J. Perez, V. P. Shiralkar, A. Clearfield, *Journal of Catalysis* **1991**, 128, 458-467.
- [417] T. Inui, J.-B. Kim, T. Takeguchi, *Zeolites* **1996**, 17, 354-360.
- [418] G. Fierro, M. A. Eberhardt, M. Houalla, D. M. Hercules, W. K. Hall, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 8468-8477.
- [419] L. Marchese, G. Martra, N. Damilano, S. Coluccia, J. M. Thomas, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 101 (Eds.: J. W. Hightower, W. Nicholas Delgass, E. Iglesia, A. T. Bell), Elsevier, **1996**, pp. 861-870.
- [420] F. Geobaldo, B. Onida, P. Rivolo, F. Di Renzo, F. Fajula, E. Garrone, *Catalysis Today* **2001**, 70, 107-119.
- [421] C. Resini, T. Montanari, L. Nappi, G. Bagnasco, M. Turco, G. Busca, F. Bregani, M. Notaro, G. Rocchini, *Journal of Catalysis* **2003**, 214, 179-190.
- [422] X. Y. Chen, S. C. Shen, H. H. Chen, S. Kawi, *Journal of Catalysis* **2004**, 221, 137-147.
- [423] L. Čapek, J. Dědeček, B. Wichterlová, *Journal of Catalysis* **2004**, 227, 352-366.

- [424] Z.-P. Hu, G. Qin, J. Han, W. Zhang, N. Wang, Y. Zheng, Q. Jiang, T. Ji, Z.-Y. Yuan, J. Xiao, Y. Wei, Z. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144*, 12127-12137.
- [425] P. Vanelderen, J. Vancauwenbergh, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 483-494.
- [426] M. A. Newton, A. J. Knorpp, V. L. Sushkevich, D. Palagin, J. A. van Bokhoven, *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 1449-1486.
- [427] V. L. Sushkevich, O. V. Safonova, D. Palagin, M. A. Newton, J. A. van Bokhoven, *Chemical Science* **2020**, *11*, 5299-5312.
- [428] D. Dai, Y. Shi, C. Feng, D. Liu, Y. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2023**, *351*, 112484.
- [429] L. N. Wilcox, J. Rebolledo-Oyarce, A. D. Mikes, Y. Wang, W. F. Schneider, R. Gounder, *ACS Catalysis* **2024**, *14*, 3647-3663.
- [430] H. Zhang, J. Li, D. Wang, Y. Wang, H. Xiong, *Coordination Chemistry Reviews* **2024**, *503*, 215637.
- [431] A. Mokhtari, M. Khatamian, *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *886*, 161225.
- [432] S. Dzwigaj, M. Che, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 12490-12493.
- [433] J. Janas, T. Shishido, M. Che, S. Dzwigaj, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *89*, 196-203.
- [434] J. He, D. Mao, J. Hou, C. Zhong, C. Yin, Z. Zhao, R. T. Yang, *Fuel* **2023**, *339*, 126927.
- [435] H. Wang, X. Yu, X. Xu, P. Ning, Q. Zhang, *Fuel* **2024**, *371*, 132018.
- [436] H. Yi, Y. Feng, Q. Yu, X. Tang, Y. Zhang, R. Zhuang, *Separation and Purification Technology* **2020**, *251*, 117363.
- [437] M. Jachak, S. Khopkar, K. Patel, Y. Patil, G. Shankarling, *Journal of Molecular Structure* **2021**, *1233*, 130086.
- [438] C. Andrea Di, A. Giuliana, M. Marco, P. Emiliano, N. Nicola, C. Andrea, O. Luca, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, *190*, 012043.
- [439] B. Ravel, M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, *12*, 537-541.
- [440] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [441] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3-8.

- [442] P. A. Ajibade, G. A. Kolawole, P. O'brien, M. Helliwell, *Journal of Coordination Chemistry* **2006**, 59, 1621-1628.
- [443] A. A. Shoukry, K. M. Al-Ahmary, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2013**, 144, 1117-1127.
- [444] C. D. Burbridge, D. M. L. Goodgame, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1968**, 237-240.
- [445] V. B. Di Marco, G. G. Bombi, *Mass Spectrometry Reviews* **2006**, 25, 347-379.
- [446] A. Klein, A. Kaiser, W. Wielandt, F. Belaj, E. Wendel, H. Bertagnolli, S. Záliš, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 11324-11333.
- [447] T. Yamamoto, *X-Ray Spectrometry* **2008**, 37, 572-584.
- [448] P. Cossee, *Journal of Catalysis* **1964**, 3, 80-88.
- [449] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chemical Reviews* **2000**, 100, 1391-1434.
- [450] G. S. Nyamato, M. G. Alam, S. O. Ojwach, M. P. Akerman, *Applied Organometallic Chemistry* **2016**, 30, 89-94.
- [451] W. Zhang, W. Hou, T. Meng, W. Zhuang, J. Xie, Y. Zhou, J. Wang, *Catalysis Science & Technology* **2017**, 7, 6050-6058.
- [452] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, 309-319.
- [453] T. M. Karim, H. Toyoda, M. Sawada, L. Zhao, Y. Wang, P. Xiao, L. Wang, J. Huang, T. Yokoi, *Chem & Bio Engineering* **2024**, 1, 805-816.
- [454] A. Y. Lee, Powell, C.J., Gorham, J.M., Morey, A., Scott, J.H.J., Hanisch, R.J., in *Data Science Journal*, Vol. 23, **2024**, pp. 1-9.
- [455] S. Senthilkumar, W. Zhong, M. Natarajan, C. Lu, B. Xu, X. Liu, *New Journal of Chemistry* **2021**, 45, 705-713.
- [456] J. Chen, W. Huang, S. Bao, W. Zhang, T. Liang, S. Zheng, L. Yi, L. Guo, X. Wu, *RSC Advances* **2022**, 12, 27746-27765.
- [457] C. Zhang, W.-H. Sun, Z.-X. Wang, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 4895-4902.
- [458] J. Wang, H.-Y. Li, L. Song, W.-G. Shi, N. Zhang, C.-Q. Li, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2016**, 53, 709-715.
- [459] Francis K. Migwi, A. Madlala, George S. Nyamato, Stephen O. Ojwach, *Applied Organometallic Chemistry* **2025**, 39, e70171.

- [460] Z. Xu, J. P. Chada, L. Xu, D. Zhao, D. C. Rosenfeld, J. L. Rogers, I. Hermans, M. Mavrikakis, G. W. Huber, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 2488-2497.
- [461] K. Zhu, Y. An, F. Yu, L. Liu, L. Zhong, *Catalysis Letters* **2022**, *152*, 2131-2140.
- [462] L. Alves, V. Pereira, T. Lagarteira, A. Mendes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *137*, 110465.
- [463] A. Saravanakumar, M. R. Sudha, W.-H. Chen, V. Pradeshwaran, *International Journal of Hydrogen Energy* **2025**, *143*, 403-419.
- [464] H. F. Abbas, W. M. A. Wan Daud, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1160-1190.
- [465] J. X. Qian, T. W. Chen, L. R. Enakonda, D. B. Liu, G. Mignani, J.-M. Basset, L. Zhou, *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 7981-8001.
- [466] Z. Fan, W. Weng, J. Zhou, D. Gu, W. Xiao, *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *58*, 415-430.
- [467] J. Dufour, D. P. Serrano, J. L. Gálvez, J. Moreno, C. García, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1370-1376.
- [468] Jyoti, C. H. Ashok, K. Srilatha, N. Patil, C. H. Shilpa Chakra, *Materials Today: Proceedings* **2017**, *4*, 11679-11689.
- [469] L. Yang, S. Liu, H. Xu, F. Liu, J. Zhang, *Fuel* **2024**, *361*, 130758.
- [470] N. Zhou, D. Zhao, Q. Su, Q. Li, W. Zha, S. Feng, *RSC Advances* **2024**, *14*, 15656-15663.
- [471] F. Liu, G. Xuan, L. Ai, Q. Liu, L. Yang, *Fuel Processing Technology* **2021**, *215*, 106745.
- [472] D. P. Serrano, J. Á. Botas, P. Pizarro, R. Guil-López, G. Gómez, *Chemical Communications* **2008**, 6585-6587.
- [473] J. A. Botas, D. P. Serrano, R. Guil-López, P. Pizarro, G. Gómez, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9788-9794.
- [474] D. P. Serrano, J. A. Botas, J. L. G. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro, G. Gómez, *Fuel* **2010**, *89*, 1241-1248.
- [475] D. P. Serrano, J. Á. Botas, P. Pizarro, G. Gómez, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 5671-5683.
- [476] V. Shilapuram, N. Ozalp, M. Oschatz, L. Borchardt, S. Kaskel, *Carbon* **2014**, *67*, 377-389.

- [477] J. Zhang, L. Jin, Y. Li, H. Si, B. Qiu, H. Hu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 8732-8740.
- [478] S. Zhao, L. Zhang, H. Hu, L. Jin, *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 3328-3339.
- [479] W. Henao, F. Cazaña, P. Tarifa, E. Romeo, N. Latorre, V. Sebastian, J. J. Delgado, A. Monzón, *Chemical Engineering Journal* **2021**, *404*, 126103.
- [480] D. P. Serrano, J. A. Botas, P. Pizarro, I. Moreno, G. Gómez, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 5237-5243.
- [481] G. Gómez, J. Á. Botas, D. P. Serrano, P. Pizarro, *Catalysis Today* **2016**, *277*, 152-160.
- [482] G. Gómez-Pozuelo, P. Pizarro, J. A. Botas, D. P. Serrano, *Fuel* **2021**, *306*, 121697.
- [483] L. Yang, F. Liu, J. He, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 11625-11633.
- [484] A. S. Oliveira, J. Cueto, M. d. M. Alonso-Doncel, M. Kubů, J. Čejka, D. P. Serrano, R. A. García-Muñoz, *Catalysis Today* **2024**, *427*, 114437.
- [485] D. Sastre, D. P. Serrano, P. Pizarro, J. M. Coronado, *Journal of CO2 Utilization* **2019**, *31*, 16-26.
- [486] M. Romay, D. P. Serrano, J. M. Escola, P. Pizarro, *Chemical Engineering Journal* **2024**, *496*, 154039.
- [487] M. Montazerzohori, A. Masoudiasl, S. Farokhiyani, S. Joohari, P. McArdle, *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *38*, 134-144.
- [488] J. Sun, H. Wang, Y. Li, M. Zhao, *Journal of Porous Materials* **2021**, *28*, 889-894.
- [489] F. Dubray, E. Dib, I. Medeiros-Costa, C. Aquino, D. Minoux, S. van Daele, N. Nesterenko, J.-P. Gilson, S. Mintova, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2022**, *9*, 1125-1133.
- [490] F. Wakabayashi, J. N. Kondo, K. Domen, C. Hirose, *Catalysis Letters* **1996**, *38*, 15-19.
- [491] E. A. Paukshtis, M. A. Yaranova, I. S. Batueva, B. S. Bal'zhinimaev, *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *288*, 109582.
- [492] M. Kubů, M. Opanasenko, M. Shamzy, *Catalysis Today* **2014**, *227*, 26-32.
- [493] L. B. Avdeeva, D. I. Kochubey, S. K. Shaikhutdinov, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *177*, 43-51.

- [494] S. Takenaka, M. Ishida, M. Serizawa, E. Tanabe, K. Otsuka, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 11464-11472.
- [495] S.-P. Chai, S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, *Chemical Physics Letters* **2006**, *426*, 345-350.
- [496] P. Jana, V. A. de la Peña O'Shea, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10285-10294.
- [497] P. Jana, V. A. de la Peña O'Shea, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 778-783.
- [498] P. Jana, V. A. de la Peña O'Shea, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7034-7041.
- [499] R. R. C. M. Silva, H. A. Oliveira, A. C. P. F. Guarino, B. B. Toledo, M. B. T. Moura, B. T. M. Oliveira, F. B. Passos, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 6763-6772.
- [500] A. E. Awadallah, A. A. Aboul-Enein, A. H. Mahmoud, S. S. Abd El Rehim, A. K. El-Ziaty, A. K. Aboul-Gheit, *International Journal of Green Energy* **2018**, *15*, 568-576.

Anexo

ANEXO

Capítulo 1

I. Caracterização do ligante 2,2'-dipiridilamina (*dpa*)

RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9,65 (s, 1H), 8,22 (ddd, $J = 4,9; 2,0; 0,9$ Hz, 2H), 7,76-7,71 (m, 2H), 7,68-7,62 (m, 2H), 6,86 (ddd, $J = 7,1; 4,9; 1,1$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 154,11; 147,68; 137,72; 116,29; 111,68.

Análise elementar - valores calculados para $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3$ ($171,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 70,16%, H: 5,30%, N: 24,54%; Valores obtidos: (C: 69,36%, H: 5,37%, N: 24,44%).

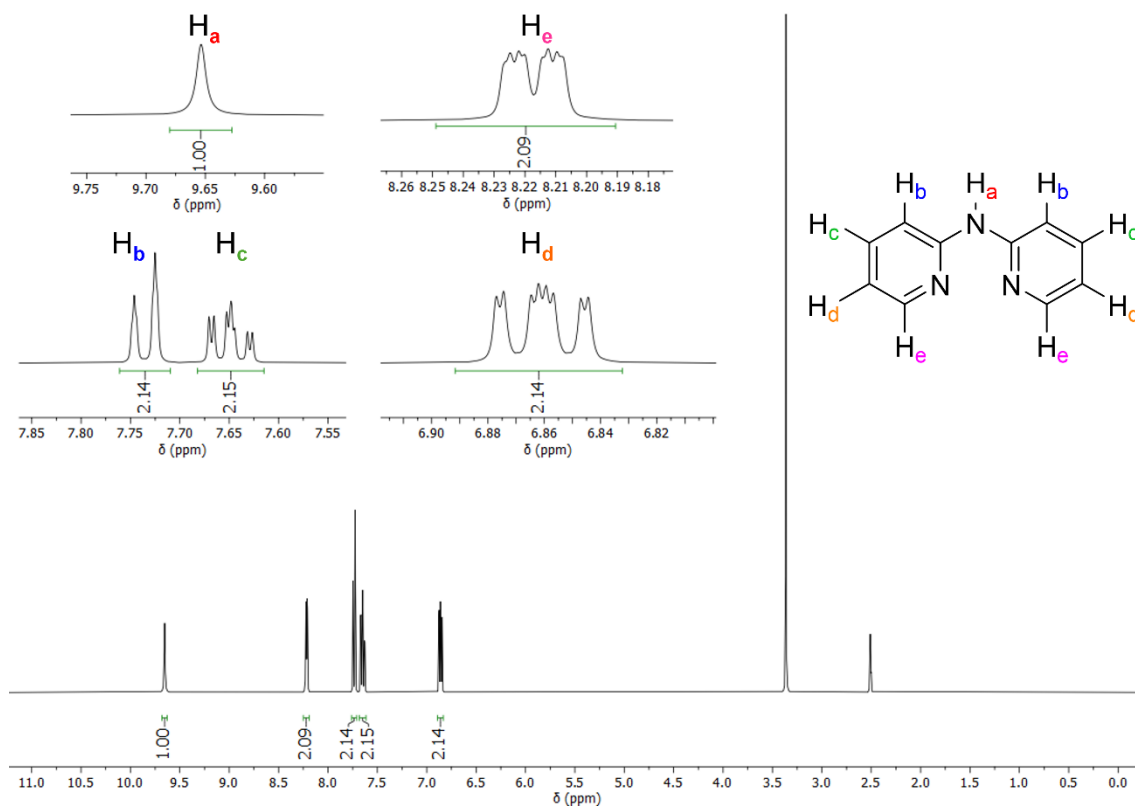


Figura A1.1. Espectro de RMN de ^1H do ligante sintetizado 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) em $\text{DMSO}-d_6$.

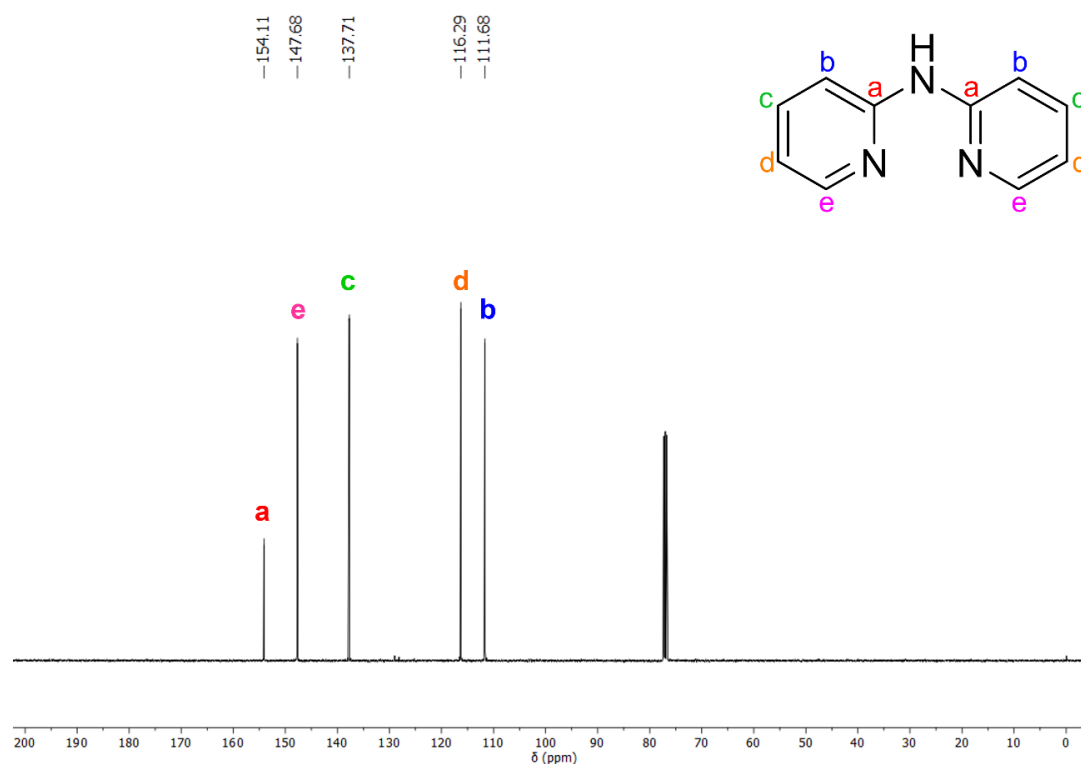


Figura A1.2. Espectro de RMN de ^{13}C do ligante sintetizado 2,2'-dipiridilamina (*dpa*) em CDCl_3 .

II. Caracterização dos complexos $[\text{Ni}(\text{dpa})\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Br}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{phen})\text{Br}_2]$

Tabela A1.1. Dados de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculados para $[\text{Ni}(\text{dpa})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}]\text{Br}$.

Fórmula molecular	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}_3\text{NiO}_3$
Massa molar (g mol^{-1})	443,78
Temperatura (K)	100(2)
Radiação; λ (Å)	0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$
Dimensões da cela unitária	
<i>a</i> (Å)	10,0143(5)
<i>b</i> (Å)	11,8872(6)
<i>c</i> (Å)	13,1275(6)
α (°)	90
β (°)	112,166(2)
γ (°)	90

Volume (Å ³)	1447,23(12)
Z	4
Densidade calculada (g/cm ³)	2,037
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	6,868
F(000)	872
Tamanho do cristal (mm)	0,286 x 0,271 x 0,126 mm
Região de varredura angular θ (°)	2,203 – 26,751
	$-12 \leq h \leq 12$
Região de varredura dos índices	$-15 \leq k \leq 15$
	$16 \leq l \leq 16$
Número de reflexões coletadas	100.946
Número de reflexões independentes	3.090 [R(int) = 0,0305]
Integralidade da medida	100,0 %
Correção de absorção	Multiscan
Transmissão máxima e mínima	0,7454 e 0,5587
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados / restrições / parâmetros	3090 / 1 / 200
Goodness-of-fit on F ²	1,352
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]*	$R_1 = 0,0162$, $wR_2 = 0,0567$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0204$, $wR_2 = 0,0810$
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,367 e -0,934

Tabela A1.2. Principais comprimentos e ângulos de ligação da estrutura do complexo [Ni(*dpa*)(H₂O)₃Br]Br.

Ligação	Distância (Å)	Ligação	Ângulos (°)
Ni-N(1)	2,049(2)	N(1)-Ni-N(3)	89,92(9)
Ni-N(3)	2,050(2)	N(1)-Ni-Br(1)	90,85(6)
Ni-Br(1)	2,5728(5)	N(3)-Ni-Br(1)	92,72(7)
Ni-O(1)	2,113(2)	N(1)-Ni-O(2)	177,89(9)
Ni-O(2)	2,099(2)	N(3)-Ni-O(1)	174,01(9)
Ni-O(3)	2,102(2)	N(1)-Ni-O(3)	93,71(9)
		N(3)-Ni-O(3)	89,53(9)

Capítulo 3

I. Caracterização do ligante 2,2'-dipiridilamina (dpa) funcionalizado com (3-cloropropil)trimetoxissilano CPTMS

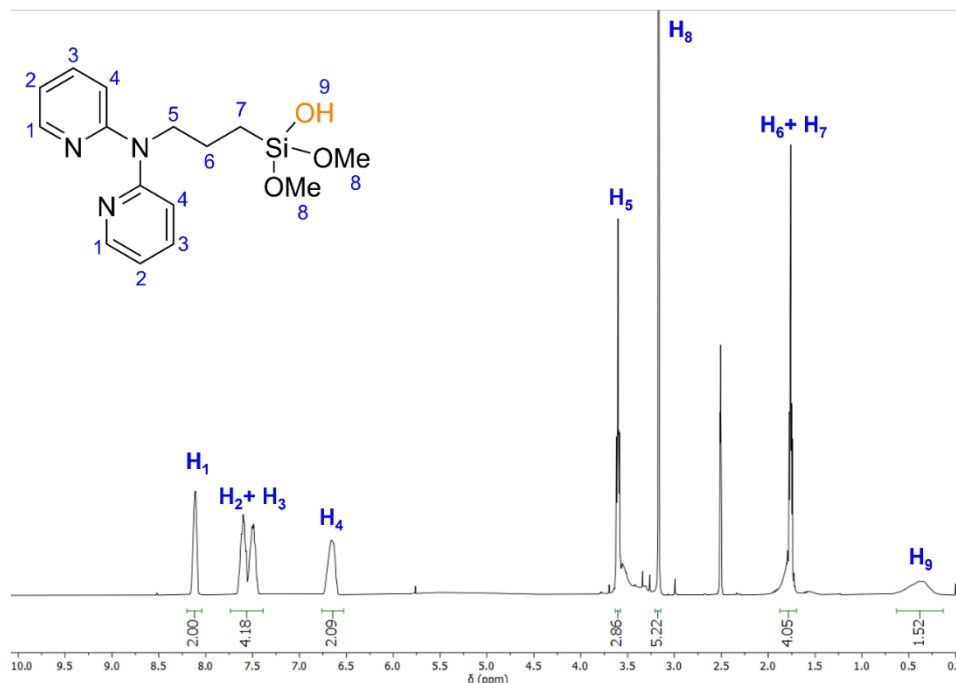


Figura A3.1. Espectro de ^1H NMR (DMSO-d_6) do ligante funcionalizado com silano (CPTMS).

Nota: Embora a amostra tenha sido preparada a partir do derivado esperado — $\text{Si}(\text{OMe})_3$, o espectro indica a presença predominante da espécie — $\text{Si}(\text{OMe})_2(\text{OH})$. Isso ocorre porque traços de água presentes no DMSO-d_6 (2,5 ppm) podem promover a hidrólise de um dos grupos metóxi, liberando metanol e originando um grupo hidroxila ligado ao silício. Como consequência, surge um sinal característico de OH em torno de 1–2 ppm (H_9), enquanto a integral dos sinais atribuídos aos grupos OMe (H_8) corresponde a aproximadamente seis hidrogênios em vez de nove. Além disso, o espectro foi obtido diretamente da amostra bruta, sem etapa prévia de purificação, o que justifica a presença de sinais residuais de impurezas e pequenas variações nos valores integrais. Ainda assim, destaca-se o desaparecimento do sinal do hidrogênio da amina em 9,65 ppm, observado no ligante precursor (Figura A1.1). Essa ausência representa uma forte evidência da funcionalização bem-sucedida do ligante, corroborando a interpretação proposta.

Capítulo 4

I. Caracterização dos catalisadores

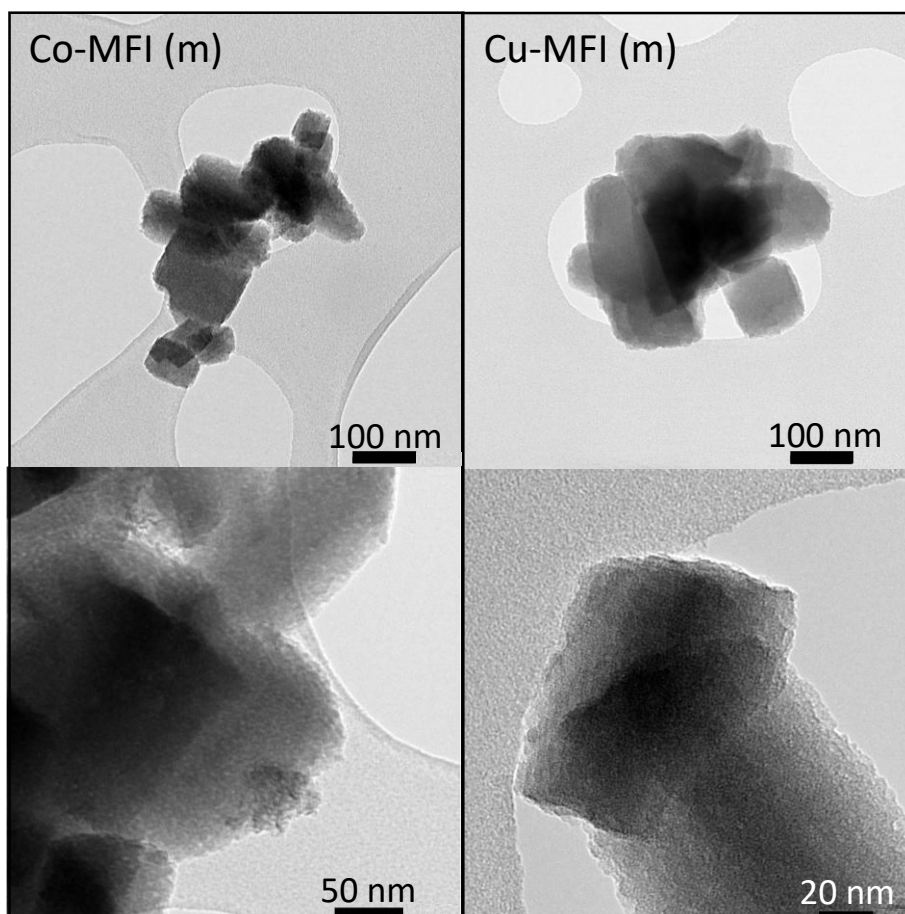


Figura A4.1. Imagens de TEM das amostras zeolíticas dMFI(m) e Cu-MFI(m).

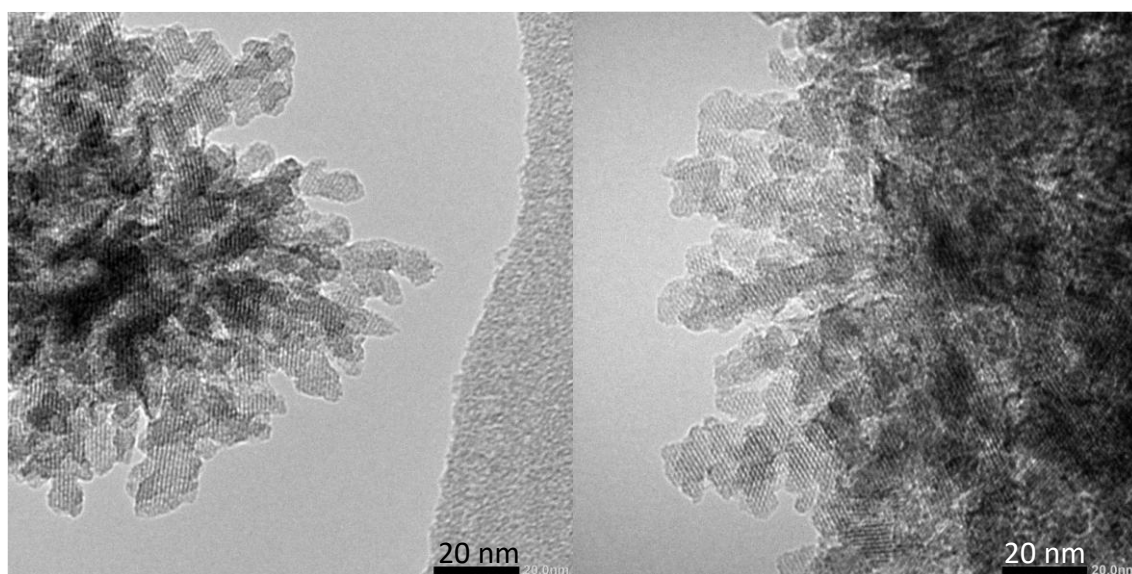


Figura A4.2. Imagem de HR-TEM images da amostra Al-MFI(d2).

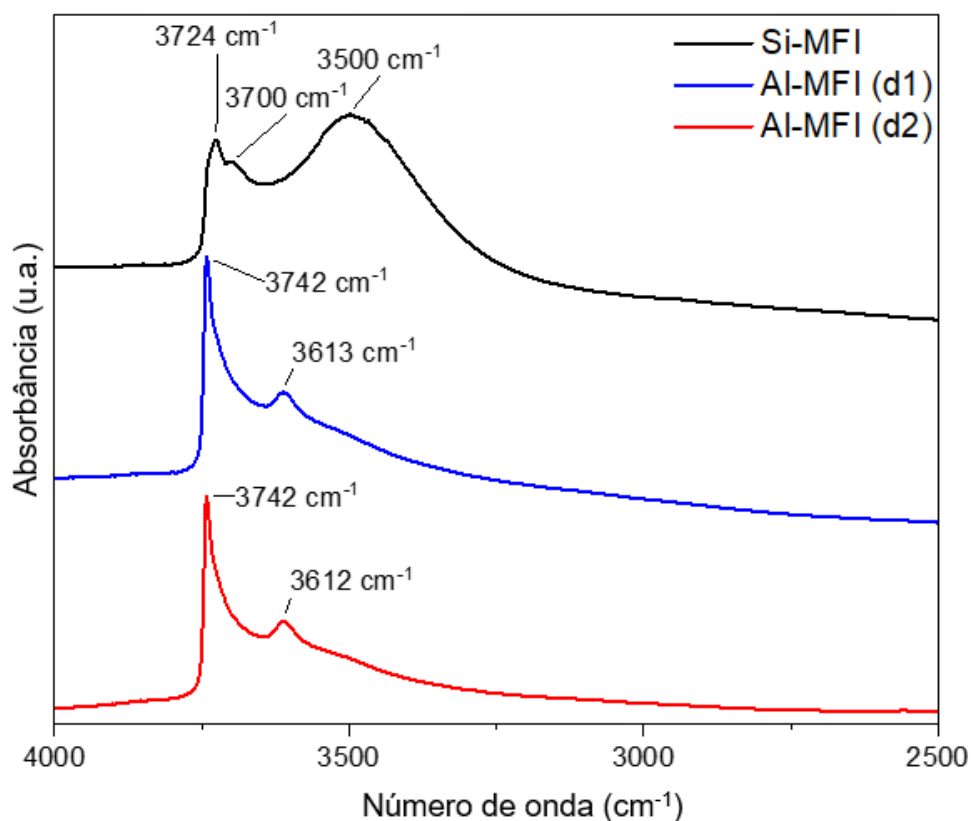


Figura A4.3. Espectros de FTIR na região das hidroxilas das zeólitas Al-MFI(d1), Al-MFI(d2) e Si-MFI.

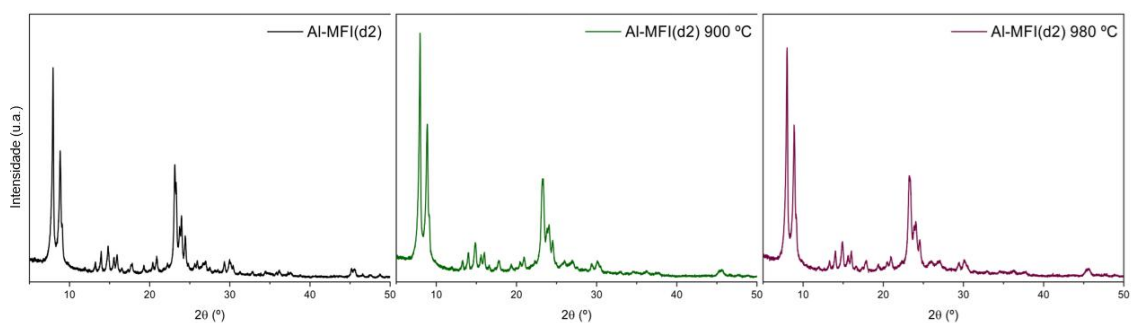


Figura A4.4. Padrões de difração de raios X da amostra Al-MFI(d2) antes da reação e após tratamentos térmicos a 900 °C e 980 °C sob atmosfera de nitrogênio.

II. Testes Catalíticos

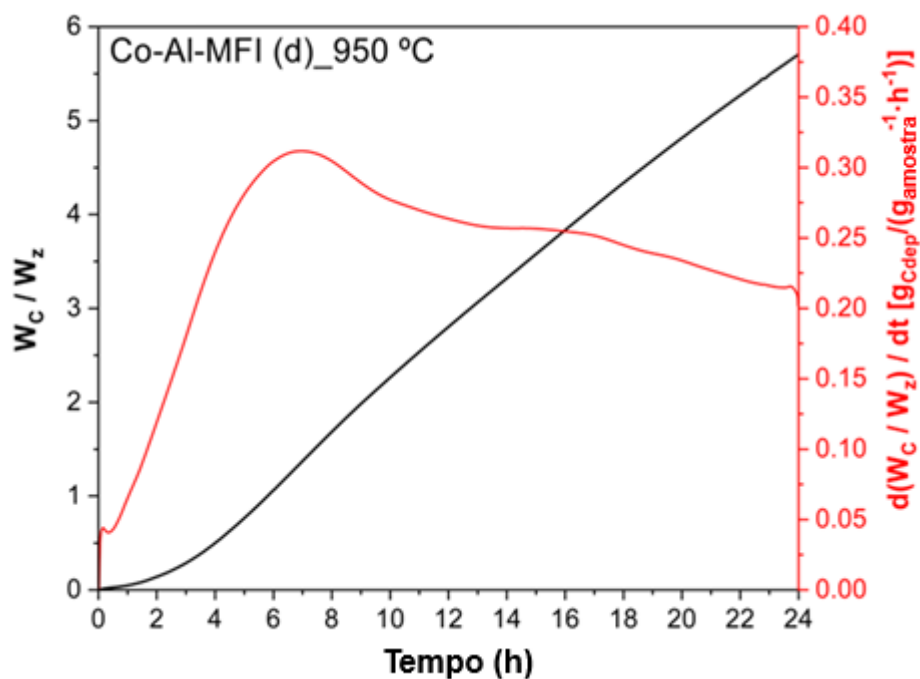


Figura A4.5. Decomposição catalítica do metano a 950 °C por 24 h sobre a amostra Co-Al-MFI(d): aumento de massa na análise TG (à esquerda) e curvas DTG (à direita).