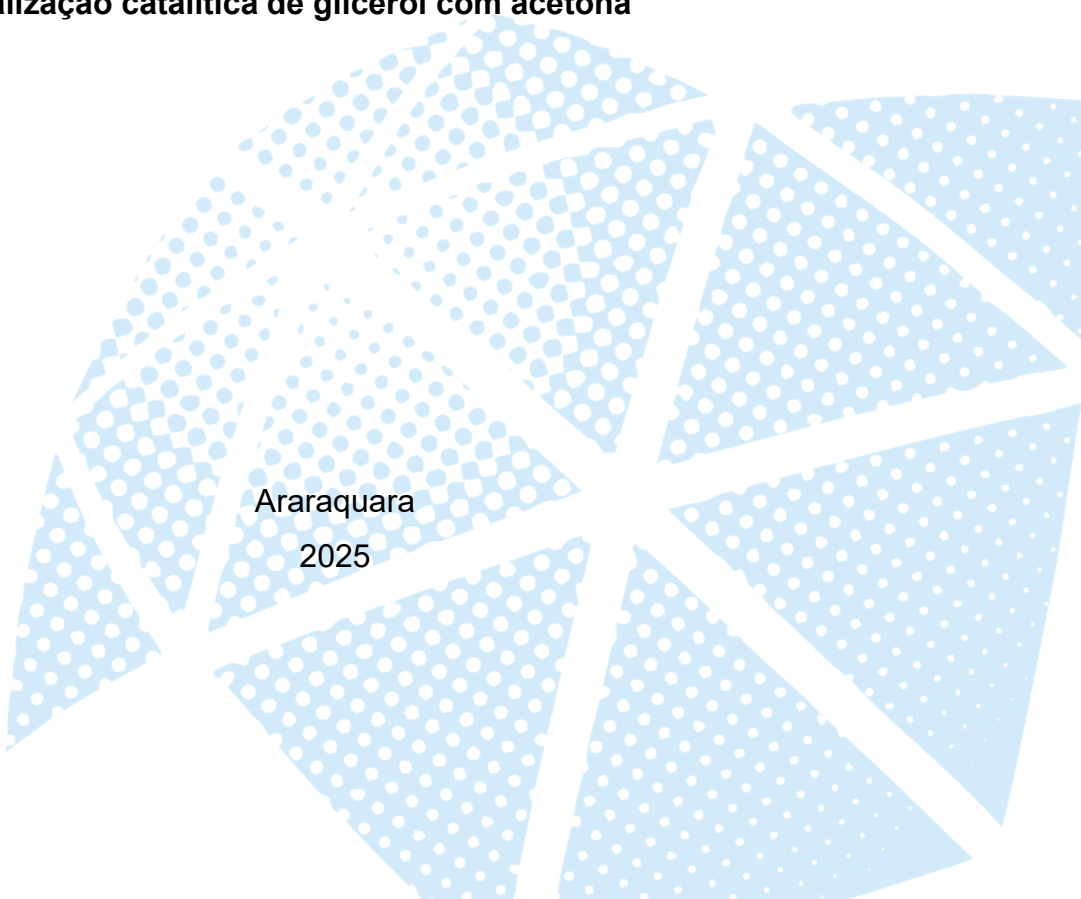


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Leonardo Henrique Pazin

**Hidrofobicidade ordinária de Faujasitas mesoporosas impulsionando a
cetalização catalítica de glicerol com acetona**

Araraquara
2025



Leonardo Henrique Pazin

**Hidrofobicidade ordinária de Faujasitas mesoporosas impulsionando a
cetalização catalítica de glicerol com acetona**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Química, Araraquara,
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Leandro Pierroni
Martins

Araraquara

2025

P348h

Pazin, Leonardo Henrique

Hidrofobicidade ordinária de Faujasitas mesoporosas
impulsionando a cetalização catalítica de glicerol com acetona /
Leonardo Henrique Pazin. -- Araraquara, 2025
36 p. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia
Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de
Química, Araraquara

Orientador: Leandro Pierroni Martins

1. Zeolitos. 2. Reações químicas. 3. Glicerina. 4. Acetona. 5.
Biodiesel. I. Título.

Leonardo Henrique Pazin

**Hidrofobicidade ordinária de Faujasitas mesoporosas impulsionando a
cetalização catalítica de glicerol com acetona**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Universidade Estadual Paulista (UNESP) Instituto
de Química, Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Data da defesa: 03/07/2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho

Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi

Dedico este trabalho aos meus pais, que viram em mim a realização do sonho de uma graduação.

AGRADECIMENTOS

Dedico uma profunda e imensa gratidão aos meus pais, Rogério e Josiane. Por conhecerem a dura realidade do trabalho convencional, eles sacrificaram prazeres diários para que eu tivesse um futuro diferente. Fizeram do meu futuro sua prioridade absoluta e, com muito sacrifício, me deram a oportunidade de colher em conhecimento os frutos do trabalho árduo que eles semearam. Mais do que um reflexo, sou a continuação de sua força e de seus valores. A minha jornada é a prova de que o sacrifício deles floresceu em oportunidade.

À minha parceira, Talita, com quem construo o presente e anseio por um futuro de casamento e cumplicidade. Você é muito mais do que minha companheira; é a melhor pessoa que tive a sorte de conhecer. Alguém que me apoiou, me apoia e, tenho certeza, continuará a me apoiar em todos os momentos de nossa trajetória. Em você, encontro não apenas apoio, mas também um abraço firme e aconchegante que me inspira a buscar sempre a minha melhor versão, pois sei que sou sempre recebido pela sua. Como na canção *'Simple Man'* de *Lynyrd Skynyrd*: *"You'll find a woman, yeah, and you'll find love"*. Tenho a certeza de que encontrei o amor, e ele tem o seu nome.

À minha irmã, Carol. Com sua força inspiradora, você me ensina todos os dias a não desistir dos meus sonhos, especialmente quando os caminhos se mostram difíceis. Foi com você que aprendi o significado de irmandade, e sou grato por cada risada e memória que compartilhamos, tornando minha infância inesquecível.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leandro Martins por todas as novas conversas e seus ensinamentos sábios, dos quais consegui compreender o que significa fazer algo por paixão.

Aos membros do grupo GPCat que, com todo seu conhecimento, me apoiaram em momentos de dúvidas e compartilharam ensinamentos valiosos.

À Dra. Cristina Padró e à Dra. María Eugenia Sad, agradeço por me receberem de forma tão calorosa na Argentina. Estendo meus agradecimentos aos membros do GICIC, que me fizeram sentir em casa. A experiência do estágio no exterior, sem dúvida, enriqueceu imensamente minha trajetória pessoal e acadêmica.

À FAPESP, pelo apoio financeiro, concedido por meio do Processo nº [2022/13453-2](#) e [2023/03158-6](#), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

*Ninguém pode entrar duas vezes no mesmo rio,
Pois quando nele se entra novamente,
Não se encontra as mesmas águas,
E o próprio ser já se modificou.*

- Heráclito de Éfeso

RESUMO

Uma série de zeólitas faujasitas foi utilizada na reação de cetalização de glicerol com acetona. Essa estrutura zeolítica é amplamente explorada em reações de craqueamento e possui mesoporosidade e hidrofobicidade conhecidas, resultantes dos tratamentos realizados para remover átomos de alumínio da rede e produzir uma estrutura estabilizada contendo diferentes razões de Si/Al. Tais propriedades, em combinação com a acidez típica das zeólitas, são extremamente adequadas para conduzir a reação de cetalização, uma reação bifásica que envolve compostos volumosos (em comparação com o tamanho dos poros zeolíticos) e que é reversível com a formação de água como subproduto. A presença de mesoporos nas zeólitas foi confirmada a partir da distribuição do tamanho dos poros usando isothermas de adsorção física de nitrogênio. A hidrofobicidade foi confirmada indiretamente por meio de medidas de termogravimetria, medindo a quantidade de água adsorvida e a temperatura de dessorção da água. As medidas do ângulo de contato das zeólitas com glicerol mostraram apenas um leve aumento com o aumento da razão Si/Al devido a um aumento nos grupos SiOH, defeitos que naturalmente surgiram da remoção de átomos de alumínio. Apesar da alta concentração de grupos SiOH hidrofílicos estruturais, a acessibilidade e hidrofobicidade dos sítios ácidos de Brønsted isolados (até Si/Al = 250) dentro dos poros zeolíticos foram importantes para garantir um desempenho melhorado na reação.

O seguinte trabalho foi publicado na íntegra. DOI: 10.1016/j.apcata.2024.119706

Palavras-chave: zeólitos, reações químicas, glicerina, acetona, biodiesel

ABSTRACT

A series of Faujasite zeolites were used in the glycerol ketalization reaction with acetone. This zeolitic structure is widely explored in cracking reactions and has known mesoporosity and hydrophobicity, resulting from the treatments conducted to remove aluminum atoms from the framework and produce a stabilized structure containing different Si/Al ratios. Such properties, in combination with the typical acidity of zeolites, are extremely suitable for driving the ketalization reaction, a two-phase reaction that involves bulky compounds (compared to the size of the zeolitic pores) and that is reversible with the formation of water as a byproduct. The presence of mesopores in the zeolites was confirmed from the pore size distribution using nitrogen physisorption isotherms. Hydrophobicity was confirmed indirectly by thermogravimetry measurements, measuring the amount of water adsorbed and the water desorption temperature. Measurements of the contact angle of zeolites with glycerol showed only a slight increase with the increase in the Si/Al ratio due to a rise in SiOH groups, defects that naturally arose from removing aluminum atoms. Despite the high concentration of structural hydrophilic SiOH groups, the accessibility and hydrophobicity of isolated Brønsted acid sites (up to Si/Al = 250) inside the zeolitic pores were important to guarantee an improved performance in the reaction.

The work presented was published in its entirety. DOI: 10.1016/j.apcata.2024.119706

Keywords: zeolites, chemical reactions, glycerin, acetone, biodiesel

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PROPOSTA DA REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM ACETONA.	16
FIGURA 2 - PROPOSTA DA REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM CICLOHEXANONA	16
FIGURA 3 - (A) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X, (B) ESPECTRO ^{27}Al MAS NMR, (C) CURVAS TGA DE AMOSTRAS HIDRATADAS (D) CURVAS DTG (EIXO-X EM ESCALA LOG PARA MOSTRAR O DESLOCAMENTO NA TEMPERATURA DE DESSORÇÃO DA ÁGUA).	20
FIGURA 4 - (A) ISOTERMAS DE FISISORÇÃO DE NITROGÊNIO; (B) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO BJH BASEADA NO RAMO DE ADSORÇÃO (CURVAS DAS AMOSTRAS FORAM DESLOCADAS VERTICALMENTE); E (C) IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS A E C, MOSTRANDO OS CRISTAIS OCTAÉDRICOS TÍPICOS E A POROSIDADE TEXTURAL SURGIDA EM C APÓS A REMOÇÃO DO ALUMÍNIO.	21
FIGURA 5 - ESQUEMA DE CRIAÇÃO DE POROS E DEFEITOS SiOH EM ZEÓLITAS FAU PELA REMOÇÃO DE ÁTOMOS DE ALUMÍNIO DO RETICULADO. (A) OCTAEDRO TÍPICO DE ZEÓLITAS FAU, (B) E (C) SÍTIO ÁCIDO DE BRØNSTED HIDRATADO, E (D) GRUPOS SiOH QUE APARECEM COMO DEFEITOS DURANTE A FORMAÇÃO DE MESOPOROS.	23
FIGURA 6 - ESPECTROS DE RMN DE ^{29}Si MAS DE ZEÓLITAS FAU SEM (ESPECTROS INFERIORES) E COM POLARIZAÇÃO CRUZADA DE HIDROGÊNIO (^1H - ^{29}Si CP-MAS, ESPECTROS SUPERIORES).	24
FIGURA 7 - PASSOS DA REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM ACETONA MOSTRANDO AS ROTAS DO SOLKETAL E DO DIOXANO.	25
FIGURA 8 - (A) CONVERSÃO DE GLICEROL EM FUNÇÃO DO TEMPO, (B) TOF_0 , E CORRELAÇÃO ENTRE O VOLUME DE MESOPOROS E A QUANTIDADE DE ÁGUA ADSORVIDA COM TOF_0 . * TOF_0 CALCULADO POR BAS MEDIDO COM PY NÃO É FORNECIDO PARA A AMOSTRA E, UMA VEZ QUE NÃO HÁ SINAL DE PY-H^+ NO ESPECTRO DE FTIR (FIGURA S3).	26
FIGURA 9 - (A) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ESPECTROS DE RMN CP-MAS, (B) CONVERSÃO DE GLICEROL REAGINDO COM CICLOEXANONA E (C) TOF_0 E ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL DAS AMOSTRAS C E C-FUNC.	28
FIGURA S1 IMAGENS DE MEV DAS ZEÓLITAS FAU (A, B, C, D E E).	33
FIGURA S2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DAS IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA FIGURA S1, CONSIDERANDO UMA MÉDIA DE 300 PARTÍCULAS.	33

FIGURA S3 ESPECTROS DE IR DE PIRIDINA QUIMISSORVIDA EM ZEÓLITAS FAU (BAS - SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E LAS - SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS) EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	34
FIGURA S4 DISTRIBUIÇÃO DE FORÇA ÁCIDA DA PIRIDINA QUIMISSORVIDA EM BAS E LAS (DADOS EXTRAÍDOS DOS ESPECTROS DA FIGURA S3).	34
FIGURA S5 - ÂNGULO DE CONTATO DO GLICEROL COM LÂMINAS DE ZEÓLITA.	35
FIGURA S6 - SELETIVIDADES DE SOLKETAL DURANTE A CETALIZAÇÃO DE GLICEROL COM ACETONA.	35
FIGURA S7- TGA (A) E DTG (B) DAS AMOSTRAS DE FAUJASITA C E DA SUA VERSÃO FUNCIONALIZADA COM TRIMETOXIOCTILSILANO.	36
FIGURA S8 – TESTE DE ESTABILIDADE DA ZEÓLITA C-FUNC EM QUATRO USOS CONSECUTIVOS NA CETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM CICLOEXANONA A 20 °C, POR 10 MINUTOS.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – A composição da célula unitária das zeólitas FAU com base na composição fornecida pelos fabricantes e nas análises de ^{27}Al -NMR e TGA.	19
Tabela 2 – Volume de poros, área superficial externa, e tamanho médio de partículas.	21
TABELA S1 - DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DAS AMOSTRAS FAU E DA RELAÇÃO BAS/LAS POR QUIMISSORÇÃO DE PIRIDINA.	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVO	13
3	MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	14
3.2	CETALIZAÇÃO DO GLICEROL	16
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1	CARACTERIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CATALISADOR.....	18
4.2	ATIVIDADE CATALÍTICA NA CETALIZAÇÃO DO GLICEROL	24
5	CONCLUSÃO	30
6	REFERÊNCIAS.....	31
7	APÊNDICE: MATERIAL SUPLEMENTAR	33

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos processos baseados na transformação de compostos provenientes da biomassa trouxe à luz alguns problemas operacionais de reatores que não são tão frequentes em reatores contínuos operados nas fases de vapor ou gás. Devido ao tamanho das moléculas e à presença de vários grupos oxigenados, os produtos químicos derivados da biomassa possuem baixa pressão de vapor e diferentes polaridades. Portanto, os reatores são operados na fase líquida, com a provável formação de fases imiscíveis e, conseqüentemente, o catalisador permanecendo a maior parte do tempo de reação na fase mais densa no fundo do reator ^{1,2,3}. A reação na fase líquida traz um segundo problema, a menor difusão dos produtos em comparação com as reações conduzidas na fase de vapor. Dessa forma, é importante encontrar catalisadores com anfifilicidade e porosidade adequadas que permitam um acesso mais fácil aos sítios ativos colocados mais internamente na partícula do catalisador.

A cetalização do glicerol com acetona se encaixa nesse contexto, já que o glicerol é um dos produtos da transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Na cetalização, o glicerol e a acetona formam duas fases imiscíveis [4, 5]. A reação é catalisada por sólidos ácidos, incluindo zeólitas, originalmente materiais com diâmetros de poros menores que 1 nm. Os reagentes e produtos da cetalização têm diâmetros cinéticos da ordem de 0,5 nm. Para o uso de zeólitas como catalisadores nesta reação, é comum gerar poros secundários maiores que 2 nm, o que ocorre após alguns tratamentos, como desaluminação, dessilicação e exfoliação.

A zeólita faujasita (FAU) foi provavelmente a primeira zeólita aplicada industrialmente a combinar micro (< 1 nm) e mesoporos (> 2 nm). Foi inicialmente utilizada na craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo. Essa zeólita é produzida por tratamentos ácidos e/ou de vapor d'água de um precursor puramente microporoso, removendo os átomos de alumínio menos estáveis da estrutura, com a conseqüente formação de poros maiores que 2 nm. A remoção de átomos de alumínio tem como objetivo tornar a estrutura FAU mais estável para aplicações em reações em fase gasosa em temperaturas elevadas. A zeólita FAU tratada dessa maneira é conhecida como zeólita USY (Ultra-Stable Y).

A acidez protônica em zeólitas (sítios ácidos de Brønsted - BAS) está associada aos átomos de alumínio da estrutura $-\text{SiOAl}(\text{H}^+)\text{OSi}-$. Quanto maior o número de átomos de alumínio, maior o número de prótons e, conseqüentemente, maior a

hidrofilicidade. Por outro lado, quanto menor a quantidade de alumínio, mais hidrofóbicas são as zeólitas. Esse equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico auxilia na regulação da solubilização de produtos químicos em sistemas de reação bifásicos, pois o catalisador se torna um regulador da concentração de produtos químicos na interface⁶. Em reações catalíticas reversíveis com a presença de água, como na cetalização do glicerol com acetona que forma água como subproduto, a hidrofobicidade desempenha um papel adicional na expulsão da água das proximidades dos sítios ácidos e na promoção da reação direta⁷. Portanto, com base na hidrofobicidade comum e mesoporosidade das zeólitas USY que naturalmente surgem de sua preparação, essas zeólitas parecem ser um potencial catalisador para a reação de cetalização, combinando poros maiores para a difusão de produtos químicos mais volumosos e sendo capazes de aproximá-los na região interfacial.

Neste trabalho, apresenta-se o uso como catalisador e caracterização da porosidade e equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico de uma série de zeólitas USY contendo diferentes quantidades de átomos de alumínio. O papel da anfifilicidade na reação de cetalização é revelado pela aplicação de uma cetona menos polar como reagente e pela incorporação de grupos octil hidrofóbicos na superfície dos mesoporos, demonstrando que os mesoporos fornecem tanto uma difusão aprimorada quanto uma superfície ajustável para o equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo investigar o papel da hidrofobicidade e da mesoporosidade ordinária de zeólitas da estrutura faujasita (FAU), preparadas com diferentes razões Si/Al, na reação de cetalização do glicerol com cetonas, especialmente acetona. Busca-se compreender como a modificação estrutural e superficial dessas zeólitas, por meio de tratamentos de desaluminação e funcionalização com grupos hidrofóbicos, influencia sua atividade catalítica em sistemas bifásicos. A intenção é correlacionar propriedades texturais, acidez e afinidade hidrofóbica dos materiais com a eficiência catalítica, visando otimizar o desempenho em reações típicas de valorização de biomassa, onde limitações difusionais e efeitos interfaciais são relevantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas cinco zeólitas de estrutura FAU adquiridas da Zeolyst e Tosoh contendo diferentes quantidades de átomos de alumínio tetra-coordenados (T_{Al}) e átomos de alumínio extra-estruturais (EF_{Al}). Antes de prosseguir com as caracterizações químicas e texturais e a aplicação catalítica, as amostras foram submetidas a duas trocas de íons consecutivas em soluções de NH_4Cl 1 mol L^{-1} para garantir que as amostras estivessem inicialmente na forma de amônio, NH_4^+ -FAU. Em seguida, as amostras de NH_4^+ -FAU foram convertidas para a forma protônica H^+ -FAU por calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas sob atmosfera de ar.

Uma amostra de Faujasita foi adicionalmente tratada com trimetoxioctilsilano (TMOS) para remover silanóis e ancorar grupos hidrofóbicos na superfície dos mesoporos. O procedimento foi realizado segundo descrito por Lima *et al* (2022)⁷, onde a zeólita reagiu com o silano ($83,2\text{ }\mu\text{mol}$ por grama de zeólita) sob refluxo de tolueno por 24 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$, foi lavada com etanol e seca em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1 Caracterização do catalisador

As medidas de difração de raios-X das amostras em pó foram realizadas no equipamento Rigaku Modelo SmartLab, utilizando radiação $Cu\text{ K}\alpha$ (40 kV , 15 mA) e intervalo de aquisição de 2θ de 5 a 40° , com incremento de $0,02^\circ$ e velocidade do goniômetro de 2° min^{-1} .

As ressonâncias magnéticas multinucleares (RMN) no estado sólido sob rotação de ângulo mágico (MAS) foram realizadas a $9,4\text{ T}$ utilizando um espectrômetro Bruker Avance III HD em uma sonda de 4 mm . Os espectros de ^{27}Al MAS NMR foram registrados sob velocidade de MAS de 14 kHz , utilizando um único pulso de $1\text{ }\mu\text{s}$ de duração e um intervalo de reciclagem de 3 s . Para núcleos de ^{29}Si , os experimentos foram registrados sob velocidade de MAS de 10 kHz . Espectros 1H - ^{29}Si CP-MAS foram registrados utilizando um tempo de contato de $4,0\text{ s}$ e um atraso de relaxamento de 3 s . Os experimentos de ^{29}Si MAS foram registrados utilizando um pulso de $3,4\text{ }\mu\text{s}$ de duração e um tempo de relaxamento de 300 s . Todos os espectros foram adquiridos com desacoplamento de próton TPPM durante a aquisição dos dados. Os deslocamentos químicos são relatados em relação a uma solução aquosa de $Al(NO_3)_3$ 1 mol.L^{-1} e ao padrão TMS para ^{27}Al e ^{29}Si , respectivamente.

Medições termogravimétricas, usadas para quantificar a água de hidratação e determinar a estabilidade das amostras de H⁺-FAU contra a desidroxilação, foram realizadas em um instrumento TA, modelo SDT-Q600, sob uma atmosfera oxidante com um fluxo de 30 ml min⁻¹ de ar. Antes da análise, as amostras foram mantidas por pelo menos 24 horas em uma dessecadora contendo uma atmosfera equilibrada com uma solução saturada de CaCl₂ para hidratação. A quantidade de água foi determinada na faixa de temperatura de 25 a 600 °C.

As isotermas de fisisorção de nitrogênio foram medidas a 77 K utilizando um equipamento ASAP 2420 Micromeritics. Amostras de H⁺-FAU calcinadas (~0,20 g) foram tratadas a 350 °C sob vácuo por 12 h antes das medições. A área específica externa e o volume de microporos foram calculados usando o método do t-plot e a equação de Harkins-Jura ⁸. A curva de adsorção foi utilizada para calcular a distribuição do tamanho dos poros pelo método de BJH, visto que o efeito da tensão superficial do adsorbato causa um artefato em cerca de 4 nm quando a curva de dessorção é usada para calcular a distribuição do tamanho dos poros.

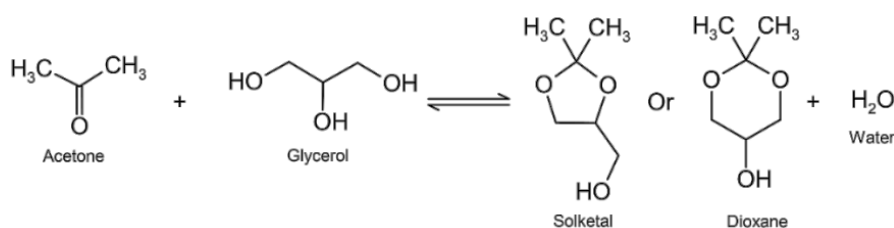
A quantidade de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e Lewis (LAS) foi determinada por espectroscopia FTIR usando piridina como molécula sonda. Os espectros infravermelhos foram registrados com um instrumento Shimadzu Prestige IR 21 utilizando uma célula de vidro para amostras. O disco foi preparado pressionando 0,02 g da amostra sob uma pressão de 1,5 ton/cm². O disco foi transferido para uma célula e então tratado a vácuo a 300 °C e 0,013 Pa por 30 minutos. Posteriormente, o espectro de fundo foi registrado após o resfriamento da amostra a 25 °C. Em seguida, a amostra foi saturada com 2 µL de piridina. Depois de 15 minutos de vácuo, um espectro da piridina quimicamente absorvida foi registrado à temperatura ambiente. Todos os espectros foram obtidos como a soma de 40 acumulações. Espectros adicionais foram coletados após evacuação a 150, 300 e 450 °C. As concentrações de BAS e LAS são fornecidas conforme medidas após a dessorção da piridina a 150 °C, utilizando os coeficientes molares absorventes para Py-H⁺ e Py-L relatados por Emeis ⁹. O tamanho e a forma das partículas foram examinados por microscopia eletrônica de varredura utilizando um instrumento MAGELAN FEG equipado com um detector de elétrons secundários. As amostras foram depositadas em fita de carbono, colocadas em um suporte de amostra de alumínio e metalizadas com uma mistura de ouro e paládio. O tamanho médio das partículas foi estimado medindo pelo menos 300 partículas para cada amostra usando o *software ImageJ*.

O caráter hidrofílico-hidrofóbico dos catalisadores H^+ -FAU em pó compactado também foi avaliado através dos ângulos de contato estáticos de gotas de glicerol usando um instrumento OCA-15+ (DataPhysics) acoplado a uma câmera CCD. Cada ângulo de contato foi estimado utilizando uma média de 3 medições de gotas contendo 7 μ L de glicerol e uma seringa com agulha de 7 mm.

3.2 Cetalização do glicerol

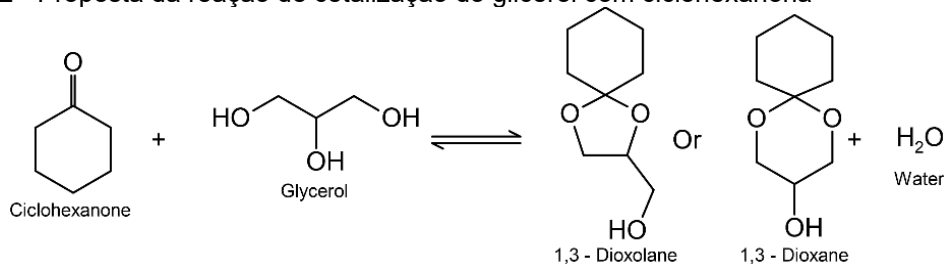
A cetalização do glicerol com acetona (Figura 1) e ciclohexanona (Figura 2) foram realizadas a 20 °C em um reator de vidro borossilicato encamisado, com capacidade de 40 ml. A mistura de reação era composta por 5,00 g de glicerol e 15,77 g de acetona ou 26,65 g de ciclohexanona, resultando em uma relação molar de cetona/glicerol de 5 e 1% em peso de catalisador. As reações foram conduzidas por 120 minutos, com a retirada de alíquotas de 1 ml, seguida de filtração rápida e adição de uma massa conhecida de n-butanol como padrão de calibração interno. Os produtos e o glicerol não convertidos foram quantificados em um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2014 contendo um detector de ionização de chama e uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m x 0,32 mm x 1 μ m).

Figura 1 - Proposta da reação de cetalização do glicerol com acetona.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 2 - Proposta da reação de cetalização do glicerol com ciclohexanona



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As curvas de conversão de glicerol em função do tempo foram ajustadas aos pontos experimentais usando a Equação 1. O método dos mínimos quadrados foi

utilizado, e a origem da curva foi considerada a partir da interseção zero dos eixos x e y. A frequência inicial de virada da reação (TOF_0) foi determinada a partir da equação 2, onde " N_0 " representa a quantidade inicial de glicerol em mol e " $mol H^+$ " a quantidade total de prótons presentes em 0,20 g de catalisador adicionado ao reator⁷.

$$X_R(\%) = \frac{a \cdot t}{b + t} \quad (1)$$

$$TOF_0 = \frac{N_0 \cdot \left(\frac{dX_R(\%)}{dt} \right)_{t=0}}{100 \cdot mol H^+} \quad (2)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização e composição química do catalisador

Inicialmente, as zeólitas H⁺-FAU foram analisadas e suas composições químicas, propriedades estruturais e texturais foram determinadas. A Tabela 1 mostra a composição química da célula unitária seguindo a relação estequiométrica da estrutura FAU, que é composta por 192 tetraedros de silício e alumínio por célula unitária, [(SiO₂)_{192-n}(AlO₂)_n], apresentada entre colchetes. Os átomos de alumínio extra-reticulares são agregados oligoméricos de oxihidróxidos de alumínio (catiônicos ou neutros), de diferentes tamanhos, dispersos nos poros e superfícies dos catalisadores, interagindo ou não com os sítios ácidos de próton. Devido à dificuldade em determinar sua estrutura e composição exatas, a quantidade de alumínio extra-reticular foi apresentada como (Al₂O₃)_y, considerando sua presença nas zeólitas como óxidos de alumínio. As amostras na Tabela 1 foram nomeadas como A, B, C, D e E para facilitar a identificação.

Todas as amostras calcinadas e na forma de próton mantiveram a estrutura FAU típica e a ausência de contaminantes (Figura 3a). A proporção de átomos de alumínio da rede para átomos extra-rede foi determinada integrando os sinais de ressonância magnética nuclear de ²⁷Al (Figura 3b). Os sinais em 55 ppm representam os átomos de alumínio tetraédricos presentes na estrutura cristalina (T_{Al}) e o sinal em 0 ppm representa os átomos extra-rede (EF_{Al}). Todos os átomos de alumínio estavam inicialmente presentes na rede cristalina para a amostra amoniacal A (Figura 3b, A – NH₄⁺). No entanto, após a calcinação, a amostra apresentou certa instabilidade estrutural devido à alta concentração de prótons associados aos átomos de alumínio, causando um pequeno colapso estrutural (640 °C na curva TGA, Figura 3c), possivelmente devido aos prótons associados à menor cavidade de prisma hexagonal. Devido a essa pequena instabilidade, as amostras foram calcinadas apenas até 500 °C para preservar suas estruturas. Por fim, no espectro de RMN de ²⁷Al da amostra E, a relação sinal/ruído é baixa, pois é um material com concentração muito baixa de alumínio.

A água de hidratação das amostras foi quantificada usando termogravimetria (TGA, Figura 3c e DTG, 3d), utilizando amostras na forma protônica H⁺-FAU. Considerou-se a perda de peso entre a temperatura ambiente e 600 °C. As amostras

contendo mais átomos de alumínio eram hidrofílicas, com a maior quantidade de água de hidratação sendo dessorvida a temperaturas mais altas. A amostra A teve máxima dessorção a 120 °C, enquanto a amostra E a 50 °C. Entre as amostras B, C e D, a quantidade de água aumentou quando a quantidade de alumínio extra-rede diminuiu, indicando que algumas dessas espécies estavam localizadas nos microporos do material. Finalmente, na curva DTG (Figura 3d), em torno de 164 °C, foi observado um sinal de dessorção de água apenas na amostra A, indicando a alta hidrofilicidade da zeólita. A decomposição dos sinais das curvas DTG revelou três sinais. O de menor afinidade com a estrutura zeolítica (em torno de 40 °C) deve ser de moléculas de água solvatando sítios externos ao cristal.

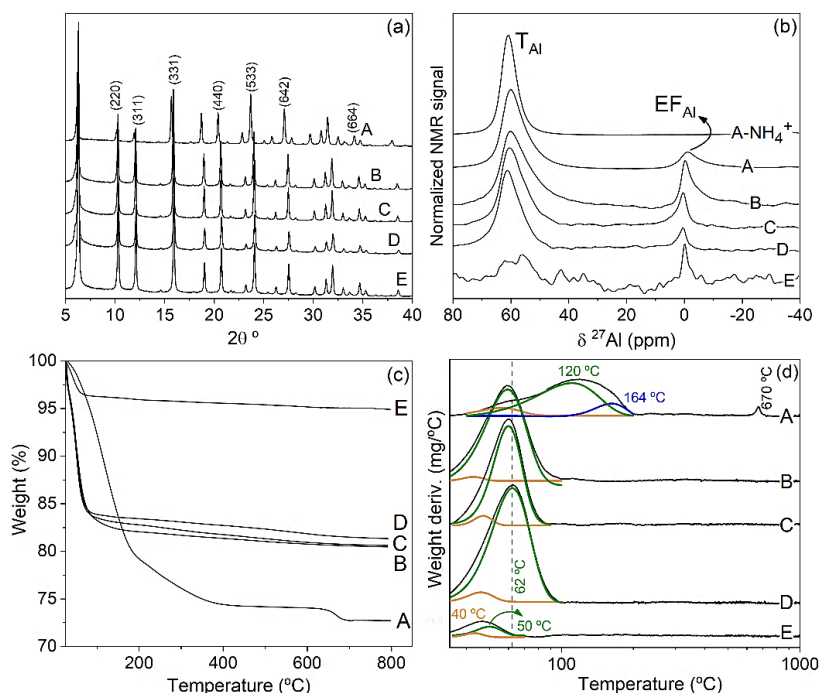
Tabela 1 – A composição da célula unitária das zeólitas FAU com base na composição fornecida pelos fabricantes e nas análises de ^{27}Al -NMR e TGA.

Amostra	Si/Al _G ^a	Si/Al _F ^b	% T _{Al} ^c	% EF _{Al} ^c	Composição da célula unitária
A	2,5	2,8	88	12	$[(\text{H}_2\text{O})_{239.1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}] \text{H}^{+}_{37.0}\text{Na}^{+}_{13.0}[(\text{SiO}_2)_{142.0}(\text{AlO}_2)_{50.0}]$
B	15	20,0	75	25	$[(\text{H}_2\text{O})_{158.0}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.5}] \text{H}^{+}_{9.0}\text{Na}^{+}_{0.1}[(\text{SiO}_2)_{182.9}(\text{AlO}_2)_{9.1}]$
C	30	36,6	82	18	$[(\text{H}_2\text{O})_{152.1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.6}] \text{H}^{+}_{5.0}\text{Na}^{+}_{0.1}[(\text{SiO}_2)_{186.9}(\text{AlO}_2)_{5.1}]$
D	40	44,4	90	10	$[(\text{H}_2\text{O})_{142.3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.2}] \text{H}^{+}_{4.1}\text{Na}^{+}_{0.1}[(\text{SiO}_2)_{187.8}(\text{AlO}_2)_{4.2}]$
E	250	342,5	73	27	$[(\text{H}_2\text{O})_{25.0}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1}] \text{H}^{+}_{0.6}\text{Na}^{+}_0[(\text{SiO}_2)_{191.4}(\text{AlO}_2)_{0.6}]$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

a. Razão molar Si/Al global, **b.** Razão molar Si/Al de rede, **c.** Distribuição de alumínio tetraédrico (T_{Al}) e extra-rede (EF_{Al}) considerando os sinais ^{27}Al -NMR a 55 e 0 ppm; **d.** Calculado considerando a composição de célula unitária da zeólita FAU $[(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y] \text{H}^{+}_z\text{Na}^{+}_w[(\text{SiO}_2)_{192-n}(\text{AlO}_2)_n]$ (TGA determinou x em amostra hidratadas, and $z + w = n$).

Figura 3 - (a) Difratomogramas de raios-X, (b) espectro ^{27}Al MAS NMR, (c) Curvas TGA de amostras hidratadas (d) Curvas DTG (eixo-x em escala log para mostrar o deslocamento na temperatura de dessorção da água).



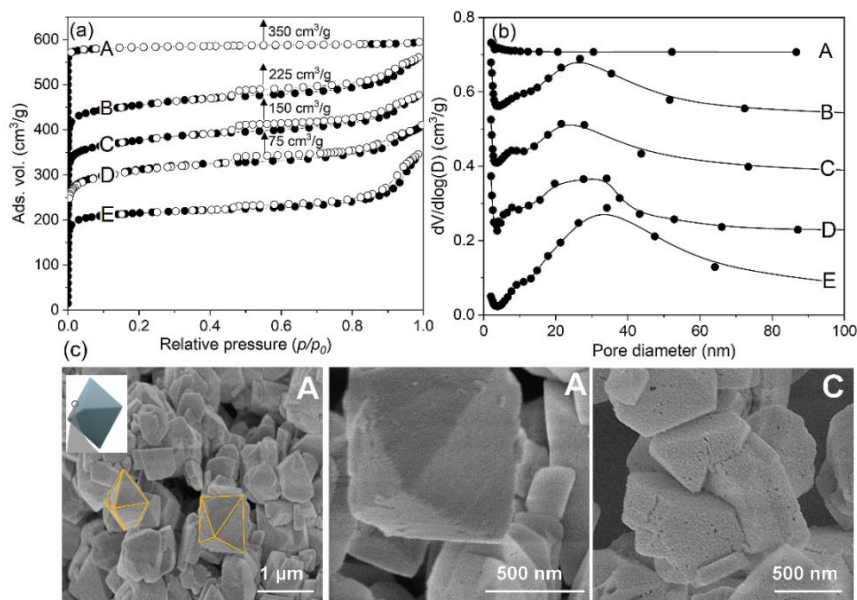
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As medidas de fisorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que, ao remover átomos de alumínio para a formação de zeólitas USY, foram formados poros maiores que 2 nm na faixa de mesoporos (Figura 4) ¹⁰. As isotermas de fisorção foram típicas de sólidos microporosos. A amostra A apresentou um *plateau* horizontal na faixa de p/p_0 entre 0,2 e 0,8, típico de um sólido puramente microporoso. No entanto, para as outras amostras, essa região teve uma inclinação proporcional à área externa (Figura 4a). A criação de mesoporos (Figura 4b) levou a um incremento na área externa (Tabela 2). Nas imagens de MEV, comparando as amostras A e C, é possível observar texturização da superfície. Na distribuição do tamanho de poros, a amostra A apresentou ausência de mesoporos, enquanto as outras apresentaram poros na faixa de 20 a 40 nm.

As amostras A, B, C e D apresentaram um tamanho médio de partícula de 0,80 μm , enquanto a amostra E teve um tamanho de 0,48 μm (Figura S1 e S2). Foi tomado cuidado para medir cerca de 300 partículas para cada amostra, permitindo o cálculo do desvio padrão, que não foi maior do que 0,19 μm . Houve essa preocupação, pois o tamanho das partículas poderia interferir nas medições da atividade catalítica devido à dificuldade dos produtos em difundir para dentro dos poros pequenos dentro das

partículas. No entanto, isso não deve interferir significativamente na análise do desempenho catalítico, uma vez que as partículas têm tamanhos semelhantes.

Figura 4 - (a) Isotermas de fisiorção de nitrogênio; **(b)** Distribuição de tamanho de poro BJH baseada no ramo de adsorção (curvas das amostras foram deslocadas verticalmente); e **(c)** Imagens de MEV das amostras A e C, mostrando os cristais octaédricos típicos e a porosidade textural surgida em C após a remoção do alumínio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2025).

Tabela 2 – Volume de poros, área superficial externa, e tamanho médio de partículas.

Amostras	Vol. de microporo (cm ³ g ⁻¹)	Vol. de mesoporo (cm ³ g ⁻¹)	Área superficial ext. (m ² g ⁻¹)	Tamanho de partícula (μm)
A	0,35	0,04	32	0,83 ± 0,19
B	0,28	0,25	183	0,83 ± 0,17
C	0,27	0,26	185	0,80 ± 0,18
D	0,28	0,24	156	0,77 ± 0,18
E	0,30	0,23	83	0,48 ± 0,09

Fonte: Elaborada pelo próprio autor (2025).

Além disso, foram realizadas medidas de espectroscopia infravermelha com piridina para quantificar os sítios ácidos das amostras (Figura S3, S4 e Tabela S1). Isso permitiu distinguir os sítios ácidos de Brønsted e Lewis, com a piridina atuando como uma base de Lewis forte devido ao par eletrônico no átomo de nitrogênio interagindo com os sítios ácidos. Na quantificação, a zona de estiramento dos grupos OH (entre 1700 e 1400 cm⁻¹) foi utilizada. A banda em 1540 cm⁻¹ refere-se aos sítios ácidos de Brønsted, e a banda em 1445 cm⁻¹, aos sítios ácidos de Lewis. Como esperado, a concentração de sítios de Brønsted diminuiu com o aumento da razão de

rede Si/Al. A Tabela S1 mostra que a quantidade adsorvida de piridina é muito menor do que a quantidade esperada, considerando a composição química da célula unitária. Isso ocorre porque a piridina é uma molécula planar com dimensões de 0,665 x 0,334 x 0,648 nm, resultando em um diâmetro cinético de 0,54 nm, que só acessa os sítios ácidos compatíveis com suas dimensões. A acidez medida é mais confiável, pois é mais compatível com o diâmetro cinético do produto de reação estudado aqui, o solketal, com um diâmetro cinético de 0,61 nm ⁷.

A remoção dos átomos de alumínio da estrutura FAU levou à formação de mesoporos, o que é importante para aumentar a capacidade difusiva do catalisador, ao mesmo tempo em que leva a um aumento na hidrofobicidade. Infelizmente, a remoção dos átomos de alumínio para formar zeólitas USY mais estáveis também leva à formação de defeitos nos grupos silanóis SiOH ¹¹. Grupos silanóis podem agir negativamente na direção oposta, aumentando a hidrofilicidade. De fato, as medições de ângulo de contato de zeólitas com uma gota de glicerol na Figura S5 aumentaram apenas de 16° para 21° da amostra A (Si/Al = 2,5) para a amostra E (Si/Al = 250), enquanto o mesmo experimento realizado com amostras de ZSM-5 original mostrou que a variação é de 63° (Si/Al = 15) para 73° (Si/Al = 140), ou seja, os grupos SiOH parecem minimizar a hidrofobicidade que foi obtida com a remoção dos átomos de alumínio do reticulado. O diagrama na Figura 3 exemplifica esse processo.

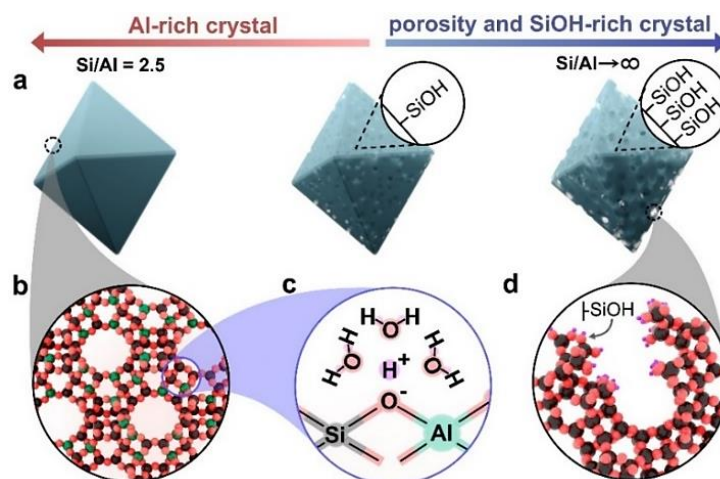
A medida de RMN de ²⁹Si MAS foi utilizada para determinar a formação de defeitos SiOH nas amostras de zeólita (Figura 6). Duas características nos espectros de RMN de ²⁹Si determinam os deslocamentos químicos: (1) o número de átomos de Si ou Al na segunda esfera de coordenação de um átomo de Si central (representado como Q⁴(mAl), com m variando entre 0 e 4) e (2) o número de ligações formadas por tetraedros de Si (representado como Qⁿ, com n variando entre 0 e 4) ¹².

A substituição de um ou mais átomos de Si por Al resulta em deslocamentos significativos para o campo baixo de aproximadamente 5 ppm para cada substituição SiOSi → SiOAl. Como mostrado na Figura 6, esses deslocamentos podem ser facilmente resolvidos nos espectros da amostra A, rica em alumínio e com defeitos, onde quatro picos bem separados de unidades Q⁴(mAl) aparecem no espectro, ou seja, [Si(OSi)_{4-m}(OAl)_m], com m entre 0 e 3. Por outro lado, em relação a uma amostra puramente silicosa, cinco picos bem separados de Qⁿ devem ser rastreados, ou seja, [Si(OSi)_n(OH)_{4-n}], em que um valor de n igual a 4 significa o mais alto grau de polimerização de Si em uma amostra livre de defeitos. Infelizmente, os deslocamentos

de $Q^4(mAl)$ e Q^n se sobrepõem parcialmente em amostras defeituosas e ricas em silício, tornando a análise detalhada de grupos $Q^n(mAl)$ complicada¹³.

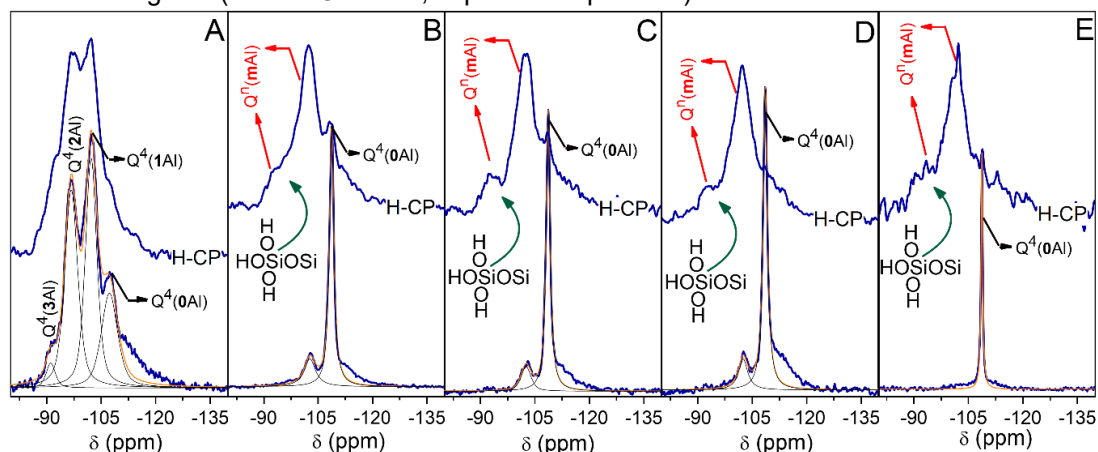
Felizmente, os grupos terminais SiOH nas lacunas criadas pela remoção do alumínio da estrutura podem ser detectados pela técnica de ^{29}Si -H-CP (*hydrogen cross polarization*, polarização cruzada de hidrogênio). A amostra inicial A não apresentou diferenças significativas entre os espectros correspondentes medidos com e sem H-CP. Esse resultado indica que a estrutura inicial é mantida, uma vez que são formados poucos locais defeituosos contendo grupos SiOH. O aumento das intensidades dos picos de Si(0Al) e a diminuição dos picos de Si(2Al) e Si(3Al) para as amostras B, C, D e E demonstram que os átomos de alumínio foram removidos da estrutura. Além disso, a intensidade aumentada do pico em torno de -100 ppm nos espectros de CP de hidrogênio dessas amostras confirma a presença de grupos $Si(OSi)_n(OH)_{4-n}$ defeituosos. O alargamento do pico sugere que ele engloba diferentes espécies de n sobrepostas com vários grupos SiOH.

Figura 5 - Esquema de criação de poros e defeitos SiOH em zeólitas FAU pela remoção de átomos de alumínio do reticulado. (a) Octaedro típico de zeólitas FAU, (b) e (c) sítio ácido de Brønsted hidratado, e (d) grupos SiOH que aparecem como defeitos durante a formação de mesoporos.



Fonte: Desenho original do Prof. L. H. Vieira, comunicação pessoal (2023)

Figura 6 - Espectros de RMN de ^{29}Si MAS de zeólitas FAU sem (espectros inferiores) e com polarização cruzada de hidrogênio (^1H - ^{29}Si CP-MAS, espectros superiores).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2025).

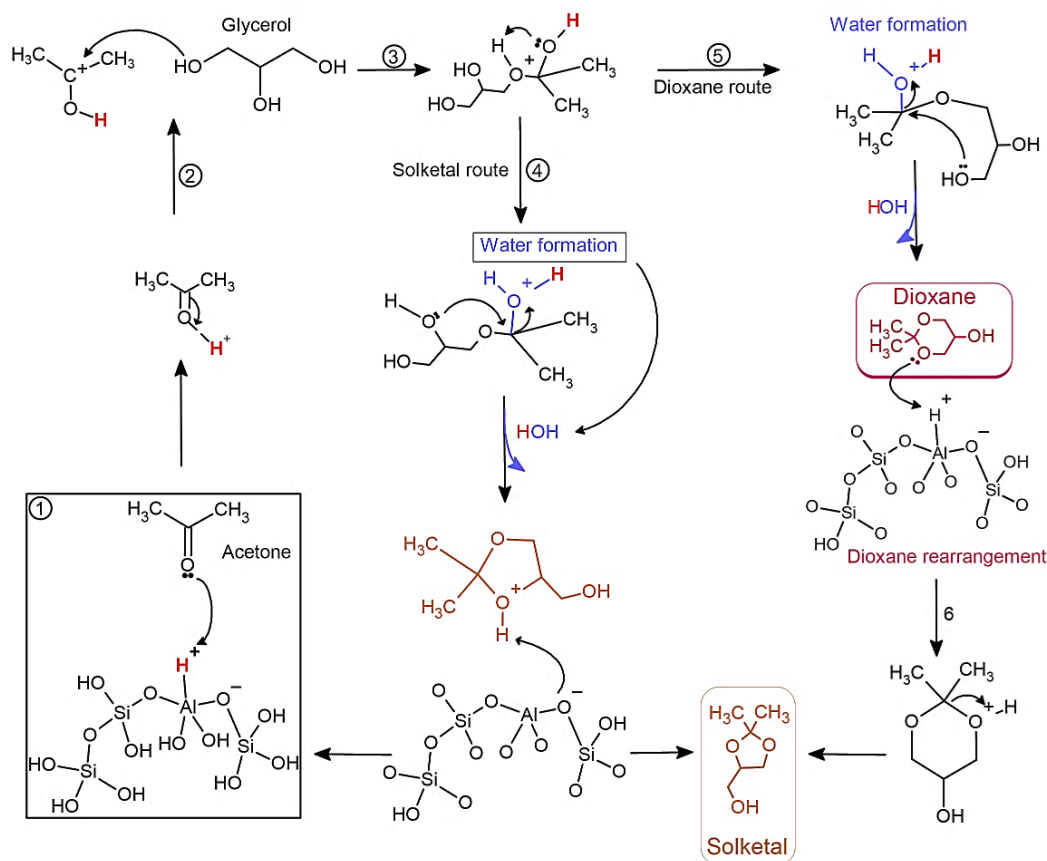
4.2 Atividade catalítica na cetalização do glicerol

As medidas das reações de cetalização do glicerol foram realizadas a 20 °C, uma temperatura significativamente mais baixa quando realizadas sob condições similares de peso do catalisador e concentração química, o que indica que as zeólitas FAU são mais ativas, possivelmente devido à maior acessibilidade causada pelos mesoporos e maior hidrofobicidade.

A reação pode ocorrer tanto via rotas do solketal quanto do dioxano (Figura 7). A primeira é a mais favorecida ¹⁴. Adicionalmente, ao final da segunda rota, o dioxano pode isomerizar-se de modo que a seletividade da reação será deslocada para a formação do solketal, especialmente para conversões elevadas e tempos de reação longos. O esquema de reação na Figura 7 mostra que a reação começa com o acesso de uma molécula de acetona ao sítio ácido das zeólitas (passo 1), formando um cátion oxônio após protonação (passo 2). A espécie, mais suscetível do que a acetona original, sofre um ataque nucleofílico pelo glicerol, resultando em um hemiacetal (passo 3). A maioria dos hemiacetais de cadeia aberta é instável, e ocorre a ciclização para formar compostos com anéis de cinco ou seis membros, sendo o solketal o mais estável. Após o ataque intramolecular do grupo hidroxila secundário, a água é eliminada, levando à formação de um cetal cíclico. Por fim, a zeólita desprotonada abstrai um H^+ , resultando na formação do solketal. Todos esses passos de reação devem ocorrer nos poros das zeólitas, então as zeólitas mesoporosas parecem ser mais adequadas para acomodar os estados de transição das espécies intermediárias. A reação é reversível com formação de água, e a conversão de equilíbrio esperada é

de 85%. Dessa forma, as zeólitas hidrofóbicas fornecem um ambiente reacional que favorece a reação direta em detrimento da reversa ¹⁵.

Figura 7 - Passos da reação de cetalização do glicerol com acetona mostrando as rotas do solketal e do dioxano.



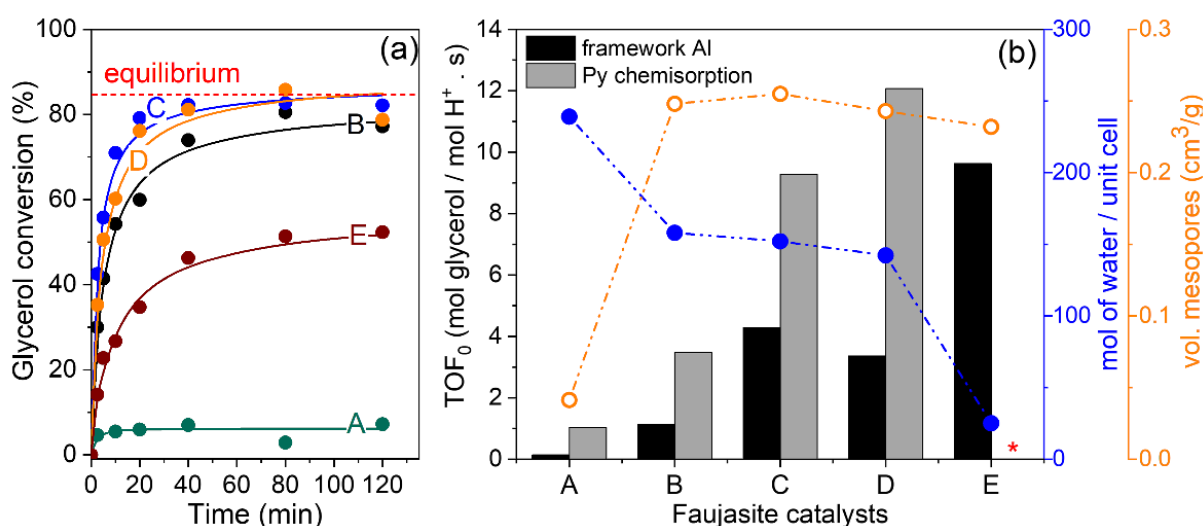
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2025).

A Figura 8a mostra os resultados da cetalização do glicerol na presença de zeólitas FAU, em que a conversão de equilíbrio é alcançada apenas para os catalisadores C e D. O catalisador A teve o pior desempenho geral, apesar do maior número de sítios ácidos. Esse efeito é devido a duas propriedades combinadas: baixa acessibilidade de produtos químicos e intermediários em um catalisador puramente microporoso e maior hidrofilicidade. Ao contrário do catalisador A, o catalisador E apresentou uma conversão de glicerol razoável, em torno de 50% em 120 minutos, apesar de ser a amostra com a menor quantidade de sítios ácidos. Naturalmente, o processo de desaluminação causou um aumento no diâmetro dos poros do catalisador, assim, a acessibilidade foi melhorada. Além disso, como tinha uma quantidade muito baixa de sítios H^+ , tornou-se mais hidrofóbico, dificultando a interação das moléculas de água com o sítio ativo, desfavorecendo a reação reversa.

As amostras B, C e D de alguma forma mostraram comportamento relativamente semelhante apesar das diferentes quantidades de espécies de alumínio extrarreticulares entre as amostras, indicando que os sítios de Lewis teriam um papel pequeno na reação. As seletividades iniciais foram superiores a 90% com todos os catalisadores (Figura S6), aumentando sistematicamente com o progresso da reação, confirmando que a rota do solketal é a principal rota na via da reação.

A Figura 8b mostra que a criação de mesoporos da amostra A para a amostra B afeta positivamente o TOF_0 . No entanto, para as amostras B, C, D e E, o volume de mesoporos permanece praticamente invariável enquanto o TOF_0 aumenta consideravelmente, indicando que a hidrofobicidade desempenha um papel mais importante na atividade catalítica, associado à tendência de repelir as moléculas de água da vizinhança dos sítios ativos, apesar da quantidade aumentada de grupos SiOH. Adicionalmente, parece que a quantidade diminuída de alumínio extra-reticular das amostras B, C para a D favoreceu a conversão do glicerol, possivelmente pelo desbloqueio do acesso de reagentes mais volumosos nos poros, favorecendo sua difusão.

Figura 8 - (a) Conversão de glicerol em função do tempo, (b) TOF_0 , e correlação entre o volume de mesoporos e a quantidade de água adsorvida com TOF_0 . * TOF_0 calculado por BAS medido com Py não é fornecido para a amostra E, uma vez que não há sinal de Py-H⁺ no espectro de FTIR (Figura S3).



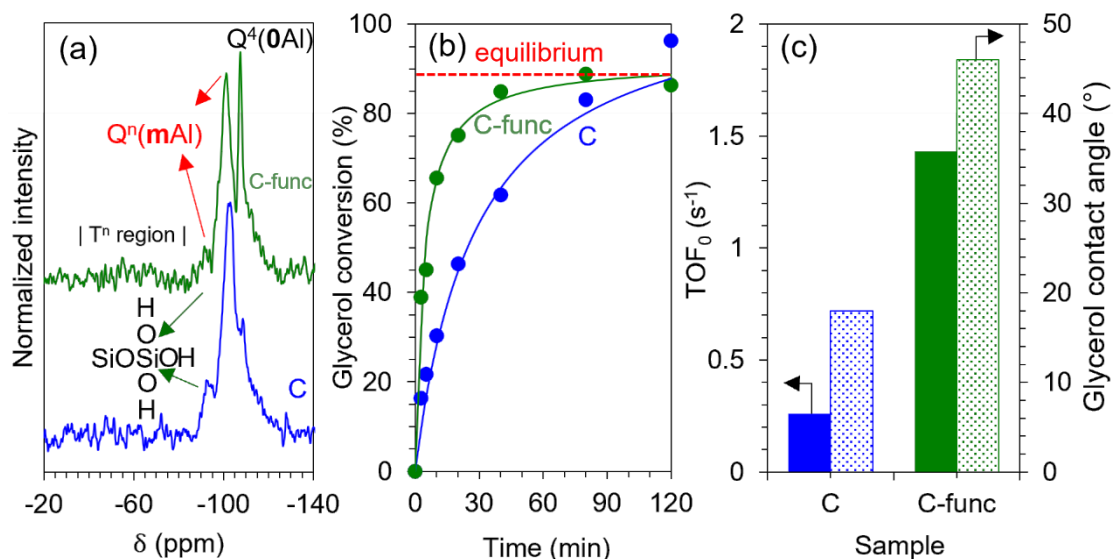
Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2025).

Embora glicerol e acetona sejam substâncias polares, a reação de cetalização inicialmente ocorre em duas fases imiscíveis, reduzindo significativamente a taxa de reação porque os reagentes estão principalmente em contato na interface. Conforme

a reação avança, até atingir aproximadamente 25% de conversão de glicerol, o solketal formado atua como solvente, tornando o sistema de reação monofásico. Glicerol e acetona são incolores, e verificar esta interface no início da reação requer atenção, pois a visualização torna-se um tanto turva após a adição do catalisador. O glicerol é mais denso e tende a permanecer na fase inferior com o catalisador. O catalisador hidrofóbico desempenha um papel importante na regulação do contato entre os reagentes, pois repele o glicerol da fase mais densa, regulando o contato com a acetona. Aqui, o papel do catalisador como regulador de fase de um sistema de duas fases estava incerto, pois os efeitos de acessibilidade e hidrofobicidade dos sítios $-\text{SiOAl}-(\text{H}^+)\text{OSi}-$ se destacaram. A cicatrização de defeitos estruturais de SiOH poderia regular as fases, resultando em atividade catalítica aprimorada das zeólitas USY.

O papel da hidrofobicidade na cetalização do glicerol foi ainda mais confirmado realizando a reação com ciclo-hexanona (Figura 2), que é mais polar do que a acetona. Primeiro, uma amostra hidrofílica contendo grupos octil enxertados foi preparada por meio do tratamento da amostra C com trimetoxioctilsilano. Após a etapa de silanização, foram observadas grandes diferenças nos espectros $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR das amostras C e C-func (Figura 9a). Embora os sinais T^n não sejam claros nos espectros de C-func ¹⁶, ocorreu uma grande mudança na distribuição de espécies Q: o sinal de ressonância dos grupos silanóis diminuiu, e o sinal Q^4 tornou-se mais nítido e intenso, resultado das transformações sucessivas de $\text{Q}^2 \rightarrow \text{Q}^3$ e $\text{Q}^3 \rightarrow \text{Q}^4$ devido à reação dos silanóis com a umidade do TMOS ¹⁷. Além disso, o ângulo de contato do glicerol com a pastilha C-func foi 2,5 vezes maior do que com a amostra C (Figura S5 e 9c), confirmando assim a incorporação de grupos pendentes hidrofóbicos na superfície ⁷. A funcionalização da amostra C resultou em uma quantidade muito pequena de TMOS ancorado ($\equiv\text{SiC}_8\text{H}_{17}$), apenas 0,73% em massa (TGA na Fig. S7a), correspondendo a 2 mol por célula unitária. Apesar disso, a ancoragem reduziu a quantidade de água de 152,1 para 125,3 e causou um deslocamento na temperatura de máxima dessorção de água nas curvas de DTG (Fig. S7b), de 60 para 54 °C. A composição química da célula unitária da amostra C-func resultou em $(\text{H}_2\text{O})_{125.3}(\equiv\text{SiC}_3\text{H}_{17})_{2.0}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.6}[\text{H}^{+5.0}\text{Na}^{+0.1}[(\text{SiO}_2)_{186.9}(\text{AlO}_2)_{5.1}]]$.

Figura 9 - (a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ Espectros de RMN CP-MAS, (b) Conversão de glicerol reagindo com ciclohexanona e (c) TOF_0 e ângulo de contato do glicerol das amostras C e C-func.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2025).

O desempenho catalítico da amostra C antes da funcionalização é mostrado na Figura 9b. Houve uma grande queda no TOF_0 ao trocar a cetona (de 4,4 para 0,26 mol de glicerol consumido / mol de H^+ .s). Dois principais fatores reduziram a atividade: características difusionais, devido ao tamanho da ciclo-hexanona e produtos de condensação, e características de miscibilidade, devido à maior hidrofobicidade da nova cetona que dificulta sua interação com a fase de glicerol e com a superfície hidrofílica da zeólita. A aplicação da amostra C-func na reação permitiu separar os dois efeitos. Como os grupos octil estão posicionados na superfície dos mesoporos, é esperada uma leve redução do volume de mesoporos livres, uma vez que apenas um pequeno número de grupos orgânicos foi incorporado. Apesar disso, o TOF_0 do catalisador C-func foi 5,5 vezes maior que o do catalisador C, provando que uma superfície mais hidrofóbica impulsiona a reação ao aumentar a miscibilidade da ciclohexanona e do glicerol e afastar o glicerol e a água da superfície, permitindo que a ciclohexanona alcance os BAS catalíticos. Neste ponto, demonstra-se que a mesoporosidade ordinária da faujasita Y desaluminado, além de reduzir as restrições de difusão na cetalização do glicerol, fornece uma superfície modificável rica em silanol onde a hidrofobicidade pode ser ajustada. Além disso, a amostra C-func mostrou-se um catalisador estável após 4 usos consecutivos de 10 min na reação, sob as mesmas condições (Figura S8).

Por outro lado, uma zeólita FAU altamente hidrofóbica poderia ser obtida tratando-se uma zeólita FAU puramente microporosa, original e rica em alumínio com vapor de SiCl_4 em altas temperaturas. Isso leva à substituição isomórfica de Al por Si e à subsequente formação de complexos de cloro-alumínio¹⁸, que poderiam ser posteriormente lavados das amostras. Uma zeólita puramente microporosa, mais rica em silício, seria obtida. O tratamento criaria um catalisador extremamente hidrofóbico com poucos defeitos de SiOH . No entanto, os sítios ativos seriam menos acessíveis aos reagentes químicos.

5 CONCLUSÃO

As caracterizações estruturais, texturais e químicas dos zeólitas FAU mostraram que os catalisadores tinham características distintas de volume de mesoporos e afinidade com a água, propriedades resultantes dos processos de desaluminação aos quais as amostras foram submetidas para aumentar a estabilização estrutural (resultando em zeólitas ácidas conhecidos como USY). Essas diferenças são evidentes na intensidade da interação desses catalisadores com a água, o que impactou sua interação com os produtos químicos durante a reação de cetalização em duas fases do glicerol com acetona. Catalisadores com maiores volumes de mesoporos também mostraram maior acessibilidade aos reagentes e difusão dos produtos, que têm diâmetros cinéticos comparáveis aos diâmetros dos poros do zeólita. Portanto, as zeólitas USY são adequados para reações em duas fases com moléculas volumosas, aumentando o rendimento geral da reação. Além disso, a mesoporosidade comum fornece defeitos de silanol modificáveis, que são aplicáveis para aumentar a hidrofobicidade do zeólita matriz por ancoragem de cadeias alquilas hidrofóbicas para impulsionar a atividade catalítica na cetalização do glicerol. Esses resultados destacam a aplicação de zeólitas hierárquicas FAU além da abordagem difusional.

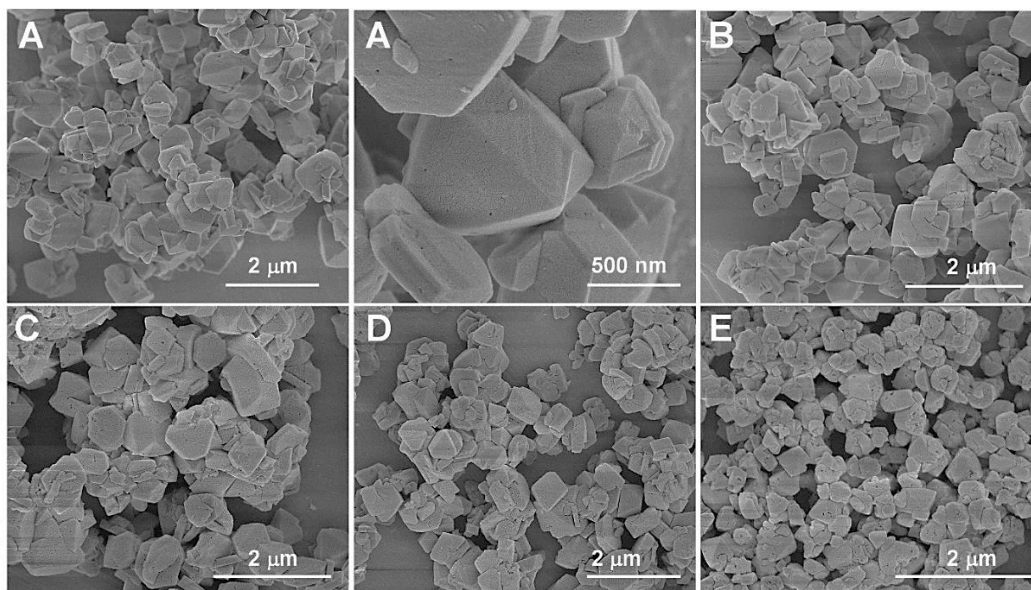
6 REFERÊNCIAS

- ¹PERA-TITUS, M. et al. **Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: From emulsion design to green reactions.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, p. 2006–2021, 2015.
- ²ZHANG, Y.; ZHANG, M.; YANG, H. **Tuning biphasic catalysis reaction with a Pickering emulsion strategy exemplified by selective hydrogenation of benzene.** *ChemCatChem*, v. 10, p. 5224–5230, 2018.
- ³ZAPATA, P. A. et al. **Hydrophobic zeolites for biofuel upgrading reactions at the liquid-liquid interface in water/oil emulsions.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, p. 8570–8578, 2012.
- ⁴CATUZO, G. L.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. **Hydrophobic-hydrophilic balance of ZSM-5 zeolites on the two-phase ketalization of glycerol with acetone.** *Catalysis Today*, v. 381, p. 215–223, 2021.
- ⁵MOREIRA, M. N. et al. **Solketal production from glycerol ketalization with acetone: Catalyst selection and thermodynamic and kinetic reaction study.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 58, p. 17746–17759, 2019.
- ⁶PINO, N. et al. **Hydrophobic zeolites for the upgrading of biomass-derived short oxygenated compounds in water/oil emulsions.** *Applied Catalysis A: General*, v. 559, p. 94–101, 2018.
- ⁷LIMA, D. S. D. et al. **Tailoring the accessibility and amphiphilicity of MWW zeolites for two-phase glycerol ketalization.** *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 10, p. 5649–5661, 2023.
- ⁸DE BOER, J. H. et al. **The t-curve of multimolecular N₂-adsorption.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 21, p. 405–414, 1966.
- ⁹EMEIS, C. A. **Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 141, p. 347–354, 1993.
- ¹⁰OSATIASHTIANI, A. et al. **On the influence of Si:Al ratio and hierarchical porosity of FAU zeolites in solid acid catalysed esterification pretreatment of bio-oil.** *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 7, p. 331–342, 2017.
- ¹¹KORÁNYI, T. I.; NAGY, J. B. **Distribution of aluminum in the periodical building units of Faujasites.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 2520–2524, 2007.

- ¹²VAN AELST, J. et al. **Hierarchization of USY zeolite by NH₄OH: A postsynthetic process investigated by NMR and XRD.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 22573–22582, 2014.
- ¹³KORÁNYI, T. I.; NAGY, J. B. **Calculating the concentration of SiOHAl species in Ferrierites by ²⁹Si and ²⁷Al NMR spectroscopy.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 907–913, 2008.
- ¹⁴RAHAMAN, M. S. et al. **Hydrophobic functionalization of HY zeolites for efficient conversion of glycerol to solketal.** *Applied Catalysis A: General*, v. 592, p. 117369, 2020.
- ¹⁵RODRIGUES, M. V. et al. **Organosilane-assisted synthesis of hierarchical MCM-22 zeolites for condensation of glycerol into bulky products.** *Crystal Growth and Design*, v. 19, p. 231–241, 2019.
- ¹⁶ZAPELINI, I. W. et al. **Amine-grafted H-MFI zeolite precursors as acidic-basic catalysts for deacetalization-Knoevenagel condensation.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 362, p. 112776, 2023.
- ¹⁷LIMA, E. T. L. et al. **Effect of water on the organofunctionalization of SAPO-5 to form an efficient oleic acid esterification catalyst.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 334, p. 111774, 2022.
- ¹⁸MARTENS, J. A. et al. **Dealumination of zeolite Y with SiCl₄: a two-step reaction.** *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 20, p. 1418-1419, 1990.

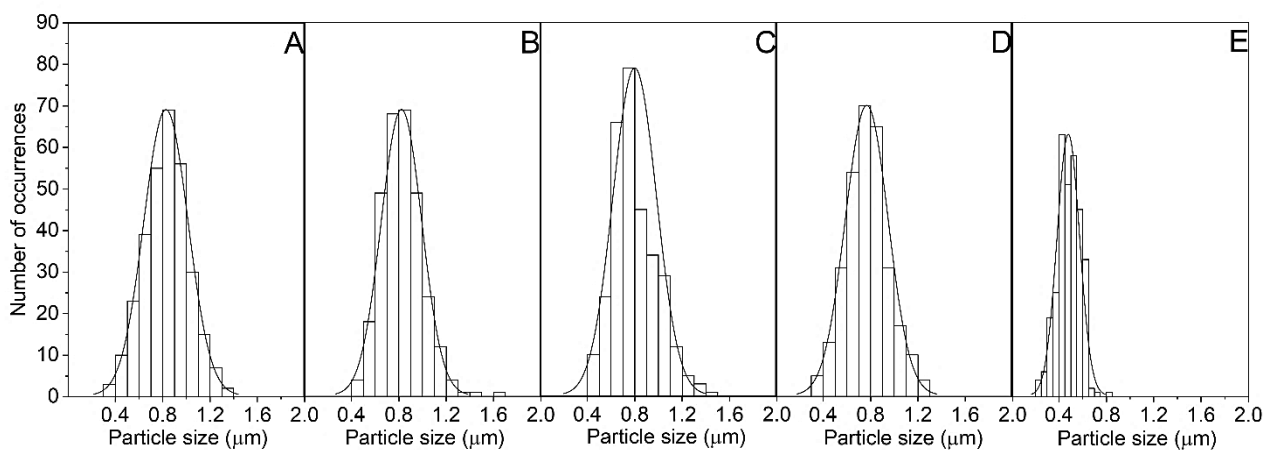
7 APÊNDICE: MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura S1 Imagens de MEV das zeólitas FAU (A, B, C, D e E).



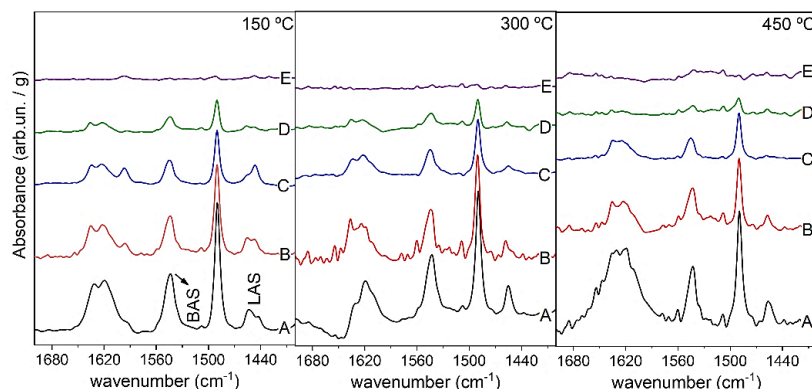
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura S2 Distribuição do tamanho de partículas das imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura S1, considerando uma média de 300 partículas.



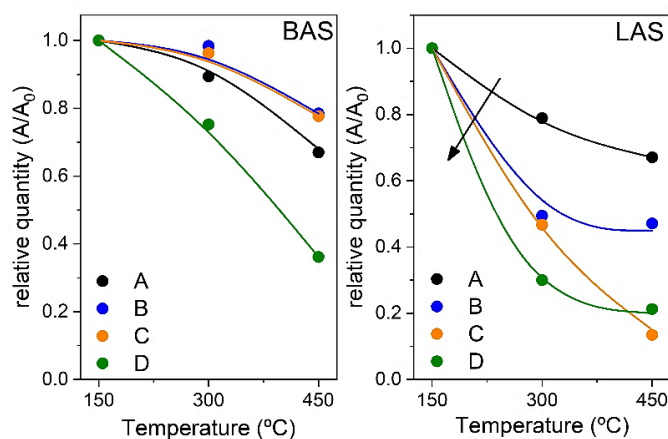
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura S3 Espectros de IR de piridina quimissorvida em zeólitas FAU (BAS - Sítios Ácidos de Brønsted e LAS - Sítios Ácidos de Lewis) em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura S4 Distribuição de força ácida da piridina quimissorvida em BAS e LAS (dados extraídos dos espectros da Figura S3).



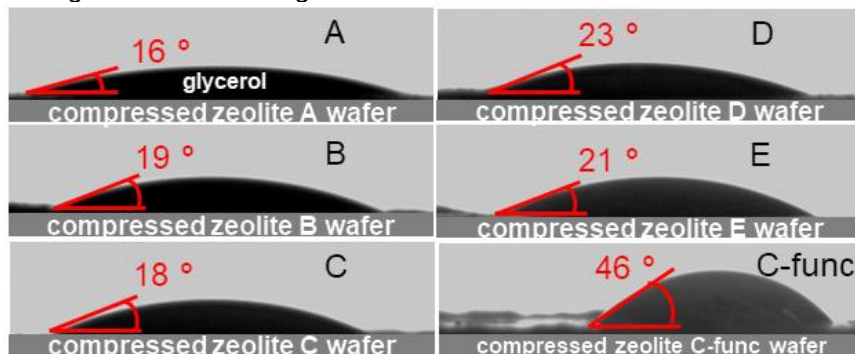
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela S1 - Determinação da acidez das amostras FAU e da relação BAS/LAS por quimissorção de piridina.

Amostra	$\mu\text{mol Al g}^{-1}$	BAS - 150 °C ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	LAS - 150 °C ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	BAS/LAS
A	3735	422	118	3,6
B	853,0	209	90	2,3
C	426,6	160	93	1,7
D	309,3	79	50	1,6
E	65,9	-	-	-

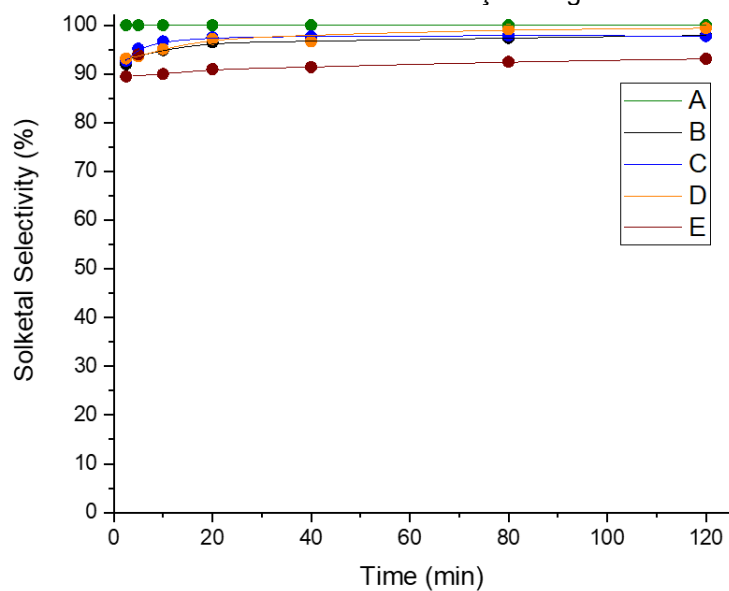
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura S5 - Ângulo de contato do glicerol com lâminas de zeólita.



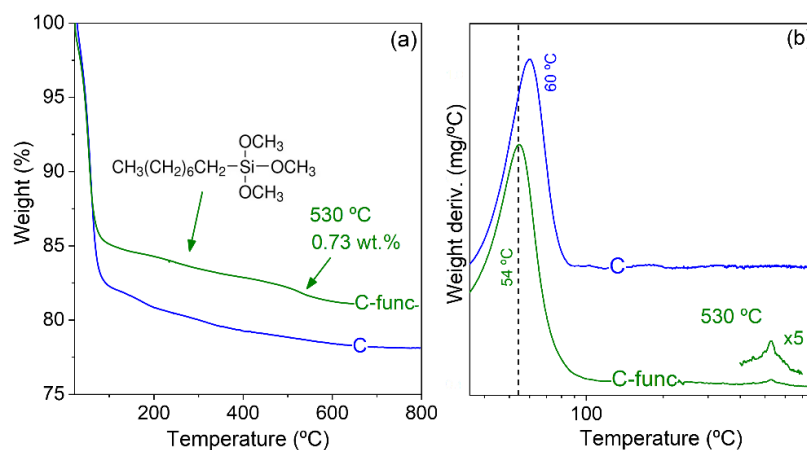
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura S6 - Seletividades de solketal durante a cetalização de glicerol com acetona.



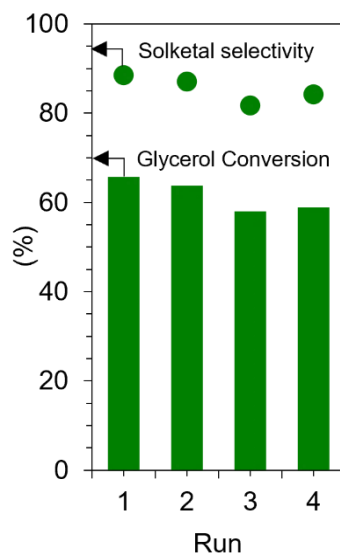
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura S7- TGA (a) e DTG (b) das amostras de Faujasita C e da sua versão funcionalizada com trimetoxioctilsilano.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura S8 – Teste de estabilidade da zeólita C-func em quatro usos consecutivos na catalização do glicerol com cicloexanona a 20 °C, por 10 minutos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.