DIEGO SARMENTO DUNCAN LIMA

# CATALISADORES ZEOLÍTICOS ANFIFÍLICOS E TRATADOS MECANOQUIMICAMENTE PARA REAÇÕES COM MOLÉCULAS VOLUMOSAS EM SISTEMAS IMISCÍVEIS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins.
Coorientadora: Dra. Laura Lorena da Silva.

Araraquara

2023

L732c

Lima, Diego Sarmento Duncan
Catalisadores zeolíticos anfifílicos e tratados mecanoquimicamente para reações com moléculas volumosas em sistemas imiscíveis / Diego Sarmento Duncan Lima. -- Araraquara, 2023
103 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Leandro Pierroni Martins
Coorientadora: Laura Lorena Silva

1. Zeolites. 2. Catálise heterogenea. 3. Biocombustiveis. 4. Glicerina. 5. Silicatos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**Câmpus de Araraquara**

## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Catalisadores zeolíticos anfifílicos e tratados mecanoquimicamente para reações com moléculas volumosas em sistemas imiscíveis"

**AUTOR: DIEGO SARMENTO DUNCAN LIMA**
**ORIENTADOR: LEANDRO PIERRONI MARTINS**
**COORIENTADORA: LAURA LORENA DA SILVA**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
LEANDRO PIERRONI MARTINS
Data: 15/12/2023 09:08:47-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. LEANDRO PIERRONI MARTINS (Participaçao Virtual)
Departamento de Engenharia, Fisica e Matematica / Instituto de Quimica - UNESP - Araraquara

gov.br Documento assinado digitalmente
ANDERSON JOEL SCHWANKE
Data: 15/12/2023 11:41:46-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. ANDERSON JOEL SCHWANKE (Participaçao Virtual)
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UFRGS - Porto Alegre/RS

gov.br Documento assinado digitalmente
ADRIANA PAULA FERREIRA PALHARES
Data: 15/12/2023 11:30:20-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. ADRIANA PAULA FERREIRA (Participaçao Virtual)
Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Araraquara, 15 de dezembro de 2023

## Impacto potencial desta pesquisa

O atual trabalho apresenta impactos potenciais tanto científicos quanto econômicos relacionados à aplicação das zeólitas nos processos de valorização da biomassa. Sabe-se que a transposição dos catalisadores zeolíticos da indústria petroquímica para o campo da biomassa enfrenta importantes desafios, os quais podem ser remediados parcialmente pela funcionalização com organossilano na superfície do catalisador e por meio da construção de um nível mesoporoso no material. Ambas estratégias foram avaliadas quanto aos impactos sobre o material e às implicações na catálise utilizando uma reação bifásica modelo. Assim, ampliou-se as compreensões dos benefícios e desafios de tais modificações. Ademais, foi abordado o tratamento mecanoquímico de catalisadores zeolíticos para o aumento da eficiência em reações da biomassa, tópico ainda pouco abordado na literatura. Desta maneira, foi levantada e discutida as implicações deste tipo de tratamamento para o material, possibilitando novas abordagens da aplicação zeolítica na valorização da biomassa.

## Potential impact of this research

The current work presents potential scientific and economic impacts related to the application of zeolites in biomass valorization processes. It is known that the transposition of zeolitic catalysts from the petrochemical industry to the biomass field faces important challenges, which can be partially remedied by functionalization with organosilane on the surface of the catalyst and through the construction of a mesoporous level in the material. Both strategies were evaluated for their impacts on the material and implications for catalysis using a model biphasic reaction. Thus, understanding of the benefits and challenges of such modifications was expanded. Furthermore, the mechanochemical treatment of zeolitic catalysts was addressed to increase the efficiency of biomass reactions, a topic that is still little covered in the literature. In this way, the implications of this type of treatment for the material were raised and discussed, enabling new approaches to zeolitic application in the valorization of biomass.

# DADOS CURRICULARES

## IDENTIFICAÇÃO

**Nome:** Diego Sarmento Duncan Lima

**Nome em citações bibliográficas:** Lima, D. S. D.

## ENDEREÇO PROFISSIONAL

Rua Prof. Francisco Degni, 55; Bairro: Quitandinha - Araraquara, SP

## FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

**- Ensino Fundamental**

Colégio Ativo, Macaé-RJ, no período de 2004 a 2012.

**- Ensino Médio**

Colégio Professor Clóvis Tavares/Pro-Uni, Campos dos Goytacazes-RJ, no período de 2013 a 2015.

**- Ensino Superior**

Graduação no curso de Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa-MG, no período de 2016 a 2021.

Graduação no curso de Bacharelado em Química pela Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa-MG, no período de 2016 a 2021.

**- Atuação Profissional**

Diretor de estudos físico-químicos na empresa SCI-Agro Estudos Analíticos, Piracicaba-SP, no período de agosto/2023 – atual.

**- Prêmio**

“Medalha de Prata Presidente Bernardes” por ter concluído a graduação em Química com o maior coeficiente de rendimento acumulado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2021.

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

**Artigo completo publicado em periódico**

1. LIMA, DIEGO S. D.; SILVA, LAURA L.; ZAPELINI, IAGO W.; MINTOVA, SVETLANA; MARTINS, LEANDRO. Tailoring the accessibility and amphiphilicity of MWW zeolites for two-phase glycerol ketalization. Inorganic Chemistry Frontiers, 23 ago. 2023.

2. LIMA, DIEGO S.D.; CRUZ, JEAN C.; LUCIANO, VIVIAN A.; NASCIMENTO, MAYRA A.; TEIXEIRA, ANA PAULA C.; LOPES, RENATA P. Enhanced photocatalytic activity of cobalt-doped titanate nanotube heterostructures decorated with $Cu_2O$-CuO nanoparticles for organic pollutant degradation under UV and visible irradiation. Applied Surface Science, v. 563, out. 2021.

3. CRUZ, JEAN C.; NASCIMENTO, MAYRA A.; AMARAL, HÉRYCA A. V.; LIMA, DIEGO S. D.; TEIXEIRA, ANA PAULA C.; LOPES, RENATA P. Synthesis and characterization of cobalt nanoparticles for application in the removal of textile dye. Journal of Environmental Management, v. 242, p. 220–228, jul. 2019.

**Patente**

1. MARTINS, L.; LIMA, D. S. D.; PEREIRA, E. M. F.; MARQUES, J. H. Processo para produção de olefinas leves (eteno e propeno) e aromáticos a partir do metanol e etanol utilizando CO2 como gás auxiliar. Brasil, 26 out. 2022.

**Apresentação de trabalhos em congressos**

1. LIMA, D. S. D.; SILVA, L. L.; ZAPELINI, IAGO W.; MARTINS, L. Funcionalização dos catalisadores MCM-22 e ITQ-2 com organossilano e aplicação à reação de acetalização do glicerol. Trabalho apresentado na forma de painel no 22º Congresso Brasileiro de Catálise, 2023, Bento Gonçalves.

2. LIMA, D. S. D.; SILVA, L. L.; MARTINS, L. Ajuste da hidrofilicidade zeolítica a partir da presença de organossilano para uso catalítico em reações bifásicas. Trabalho apresentado em forma oral no 28º Congresso Ibero-Americano de Catálise, 2022, *online*.

3. LIMA, D. S. D.; SILVA, L. L.; MARTINS, L. Catalytic application of ball milled MFI and MWW zeolites. Trabalho apresentado na forma de painel no International Sirius Workshop on Heterogeneous and Hierarchical Materials (H2Mat), 2022, *online*.

4. LIMA, D. S. D.; SILVA, L. L.; MARTINS, L. Synthesis of MWW and hierarchical lamellar zeolites by mechanical treatment for application in the Methanol to Olefins (MTO) reaction. Trabalho apresentado na forma de painel no Energy Transition Research & Innovation – ETRI 2022, 2022, São Paulo.

5. LIMA, DIEGO S. D.; BORGES, EMILIO. Determinação das constantes de velocidade do mecanismo de formação do ozônio troposférico a partir de reações fotoquímicas do benzeno. Trabalho apresentado na forma de painel no XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2021, *online*.

6. LIMA, D. S. D.; CRUZ, J. C.; LUCIANO, V. A.; NASCIMENTO, M. A.; TEIXEIRA, A. P. C.; LOPES, R. P. Síntese e caracterização de nanotubos de titânio dopados com cobalto e impregnados com cobre. Trabalho apresentado na forma de painel no XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - XXXII ERSBQ. 2018.

**Participação em eventos científicos**

1. XLIII Escola de Verão em Química da UFSCar, 2023.
2. Minicurso: Sustainable Materials Obtained from Biomass Valorization with Conventional and Alternative Solvents, 2023.
3. Workshop: Energy Transition Research & Innovation (ETRI), 2022.
3. Workshop: Heterogeneous and Hierarchical Materials (H2Mat), 2022.
4. Congresso: 28º Congresso Ibero-Americano de Catálise (CICat), 2022.
5. Escola de Catálise, 2022.
6. Congresso: XXXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - XXXII ERSBQ. 2018.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rita de Cássia e Herval, por serem a base de toda minha construção como ser humano, por serem minha referência de amor, dedicação e empatia, por sempre me apoiarem e me acolherem em momentos de dificuldades, por serem quem são.

Ao professor Leandro por todo o tempo e conhecimento compartilhado, por apostar e acreditar em mim.

À minha coorientadora, Laura, pela paciência e auxílio nas atividades laboratoriais, pelos ensinamentos desses 2 anos.

Ao Jean Castro, por ser minha primeira referência de pesquisador e orientador, por sempre me apoiar na carreira acadêmica.

Aos meus amigos e companheiros do Grupo de Pesquisa em Catálise, Elen, Iago, José e Letícia, por serem leveza em dias de peso, pelas conversas científicas e outras não tão científicas.

À Laura, minha amiga que muitas vezes foi irmã, pelos cuidados, apoio, risadas e parceria.

Ao Instituto de Química de Araraquara, que forneceu toda a infraestrutura necessária para a realização do trabalho.

Ao grupo GFQM pelo suporte oferecido em muitas das análises desse trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro de processo nº 2022/01789-6, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

A todas as pessoas que pude encontrar por esses caminhos e descaminhos da vida e que hoje fazem parte da minha trajetória.

*“Tudo no mundo começou com um sim. Uma molécula disse sim a outra molécula e nasceu a vida. Mas antes da pré-história havia a pré-história da pré-história e havia o nunca e havia o sim. Sempre houve. Não sei o quê, mas sei que o universo jamais começou.”*

*(Clarice Lispector)*

## RESUMO

A aplicação zeolítica em processos de valorização da biomassa enfrenta alguns desafios. Entre eles está a dificuldade do acesso de moléculas volumosas ao interior dos microporos e o impacto do meio aquoso sobre a estrutura e reatividade dos catalisadores. Ademais, numa perspectiva *solvent-free*, é incentivada a redução de solventes aplicados nas reações bifásicas, as quais são recorrentes nas rotas de aprimoramento de moléculas-plataforma. Posto isso, catalisadores microporosos MCM-22 e ZSM-5 e o catalisador hierárquico ITQ-2 foram funcionalizados com dodeciltrietoxissilano e aplicados à reação de cetalização do glicerol com acetona a fim de avaliar os efeitos catalíticos promovidos a partir do ajuste de propriedades, como acessibilidade, acidez e hidrofilicidade/hidrofobicidade. Além disso, os catalisadores ZSM-5 e MCM-22(P) foram aplicados ao tratamento com moinho de bolas e/ou vibratório com o objetivo de avaliar os efeitos mecanoquímicos sobre as suas propriedades e seu desempenho catalítico. Os resultados indicaram que os catalisadores funcionalizados apresentaram maior desempenho catalítico, principalmente, durante o estado bifásico da reação, do que os não-funcionalizados em virtude da anfifilicidade promovida. Assim, minimizou-se a solvatação de sítios ácidos por moléculas de água e garantiu o maior contato entre moléculas do reagente. Quanto ao tratamento mecânico, os catalisadores de estrutura MWW apresentaram desprezíveis efeitos sobre a catálise. No entanto, mudanças estruturais e texturais foram perceptíveis no catalisador. Em relação ao material ZSM-5, este apresentou atividade catalítica ótima após 1 h de tratamento mecânico, o que levou a uma diminuição do tamanho de partícula e aumento da área externa, tornando seus sítios ácidos mais acessíveis aos reagentes. Já o catalisador tratado por mais tempo, 8 h, teve sua atividade catalítica reduzida em virtude do processo de amorfização do catalisador. Aplicaram-se diversas técnicas de caracterização a fim de acompanhar a evolução das propriedades zeolíticas, entre elas se encontram: análise termogravimétrica, difração de raios-X, espalhamento de raios-X a baixo ângulo, espectroscopia no infravermelho, fisissorção de nitrogênio, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e ressonância magnética nuclear de $^{27}$Al.



**Palavras-chave:** zeólitas, funcionalização, *solvent-free*, mecanoquímica.

## ABSTRACT

The application of zeolites in biomass valorization processes faces some challenges. Among them is the difficulty in accessing bulky molecules into the micropores and the impact of the aqueous environment on the structure and reactivity of the catalysts. Furthermore, in a solvent-free perspective, the reduction of solvents applied in biphasic reactions, which are recurrent in the improvement routes for platform molecules, is encouraged. In view of this, microporous catalysts MCM-22 and ZSM-5, and the hierarchical catalyst ITQ-2 were functionalized with dodecyltriethoxysilane and applied to the glycerol ketalization reaction with acetone in order to evaluate the catalytic effects promoted by adjusting properties, such as accessibility, acidity and hydrophilicity/hydrophobicity. Furthermore, the ZSM-5 and MCM-22(P) catalysts were applied to ball and/or vibrating mill treatment with the aim of evaluating the mechanochemical effects on the properties of the catalysts and their catalytic performance. The results despite functionalization indicated that the functionalized catalysts presented greater catalytic performance, mainly during the biphasic state of the reaction, than the non-functionalized ones due to the amphiphilicity promoted. Thus, the solvation of acidic sites by water molecules was minimized and greater contact between reagent molecules was guaranteed. As for mechanical treatment, the MWW structure catalysts applied to the mills showed negligible effects on catalysis. However, structural and textural changes were noticeable in the catalyst. Regarding the ZSM-5 material, it showed optimal catalytic activity after 1 h of mechanical treatment, which led to a decrease in particle size and an increase in the external area, making its acid sites more accessible to reagents. The catalyst treated for longer, 8 h, had its catalytic activity reduced due to the catalyst amorphization process. Various characterization techniques were applied in order to monitor the evolution of zeolitic properties, including: thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, infrared spectroscopy, nitrogen physisorption, X-rays fluorescence, scanning electron microscopy and nuclear magnetic resonance of $^{27}Al$.



**Keywords:** zeolites, functionalization, solvent-free, mechanochemistry.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** - Sistema de poros da estrutura bidimensional da zeólita precursora MCM-22(P) (à esquerda) e da zeólita tridimensional MCM-22 (à direita). .....20
**Figura 2** - Representação esquemática de alguns processos pós-síntese do material precursor MCM-22(P) para obtenção da MCM-22, MCM-36 e ITQ-2. .....21
**Figura 3** - Constituição da estrutura MFI: a) unidade pentasil, b) pentasil em cadeia c) camadas de tetraedro e d) sistemas de poros. .....23
**Figura 4** - Rotas de conversão de bioderivados e sítios ativos para transformação química.....26
**Figura 5** - Números de artigos publicados relacionados à conversão de biomassa e tópicos hierárquicos de zeólita indexados pela Scopus em 20 de março de 2021....27
**Figura 6** - Representação da ação dos organossilanos no impedimento da solvatação de seus sítios ácidos em sistema bifásico.....30
**Figura 7** - Dois mecanismos possíveis pelos quais os organossilanos reagem com superfícies inorgânicas.....32
**Figura 8** - Reação de cetalização do glicerol com acetona. .....33
**Figura 9** - a) Mecanismo extrativo de Starks para catalisadores solúveis b) Mecanismo de Svec para catalisadores insolúveis. .....36
**Figura 10** - Tipos de moinhos. .....39
**Figura 11** - a) Difração de raios-X a baixo ângulo com 2Ɵ variando de 0,0° - 5,5° obtido por SAXS, b) Difração de raios-X com 2Ɵ de 4,0° – 35,0° e c) Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras MCM-22 e ITQ-2. .....51
**Figura 12** - a) Isotermas de fisissorção de nitrogênio e b) Distribuição do volume de poros por meio do método BJH para as amostras de MWW.....52
**Figura 13** - Espectros na região do infravermelho 3400 a 3900 $cm^{-1}$ e b) Espectros de ressonância magnética nuclear de $^{27}Al$ das amostras MCM-22 e ITQ-2.....55
**Figura 14** - a) Curvas de dessorção a temperatura programada de amônia, e Espectros na região do infravermelho com adsorção de b) piridina (Pi) e c) 2,6-di-tert-butilpiridina (DTBPi). .....57
**Figura 15** - Espectros na região do infravermelho 2650 a 3950 $cm^{-1}$ dos catalisadores, b) Análise termogravimétrica do organossilano de 100 a 500 °C e c) Análises termogravimétricas dos catalisadores de 100 a 850 °C. .....60

**Figura 16** - a) Isotermas de fisissorção de nitrogênio dos catalisadores e b) Esquema de ancoramento dos organossilanos e obstrução dos poros na zeólita. .....62
**Figura 17** - Mecanismo de cetalização do glicerol com acetona em sítios ácidos de Brønsted e de Lewis baseado nos estudos de Calvino-Casilda et al. (2014) e Venkatesha et al. (2016)**.** .....63
**Figura 18** - Curvas de conversão do glicerol até 80 min promovidas pelos catalisadores, b) Ângulos de contato entre o glicerol e a superfície dos catalisadores, c) Fotografias do sistema de reacional após 10 s de agitação e 30 s de repouso e d) Representação esquemática para a distribuição dos catalisadores entre as fases acetona e glicerol. .....66
**Figura 19** - a) Valores de $TOF_0$ para os catalisadores, b) Valores de TOF em 25% de formação de 25% do solketal e c) Curvas de seletividade do solketal. .....68
**Figura 20** - Conversão do glicerol em 10 min de reação a partir da aplicação de catalisadores MWW a) tratados no moinho de bolas (MB) e b) moinho vibratório (MV). .....69
**Figura 21** - Difratogramas dos catalisadores MWW tratados no a) moinho de bolas (MB) e b) moinho vibratório (MV). .....70
**Figura 22** - Isotermas de fisissorção de nitrogênio e distribuição de poros pelo método BJH. .....72
**Figura 23** - a) Espectros na região do infravermelho de 2650 a 4000 $cm^{-1}$, b) Análise termogravimétrica do organossilano, c) Análise termogravimétrica dos catalisadores MFI e d) Isotermas de fisissorção de nitrogênio. .....74
**Figura 24** - Curvas de conversão do glicerol promovidas pelos catalisadores, b) Fotografias do sistema reacional após 10 s de agitação e 30 s em repouso, c) Valores de $TOF_0$ e $TOF_{25\%}$ e d) Curvas de seletividade do solketal. .....77
**Figura 25** - Difração de raios-X dos catalisadores MB, b) Volume de cela, c) Tamanho de cristalito e d) Área externa, volume de microporos e cristalinidade relativa variando com o tempo de tratamento mecânico. .....79
**Figura 26** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material e distribuição de tamanho de partícula (via Image J): a) MB-0h, b) MB-1h e c) MB-8h. .....81
**Figura 27** - a) Espectros de ressonância magnética nuclear de $^{27}Al$ e b) Espectros na região do infravermelho de 3400 a 3850 $cm^{-1}$. .....83

**Figura 28** - a) Curvas de dessorção a temperatura programada de amônia, e Espectros na região do infravermelho com adsorção de b) piridina e c) 2,6-di-tert-butilpiridina. .....85
**Figura 29** - Conversão do glicerol em 10 min de reação, b) Conversão do glicerol até 80 min de reação, c) $TOF_0$ dos catalisadores e d) ângulo de contato entre o glicerol e o catalisador MB-xh.....87

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** - Aspectos texturais dos catalisadores. .....53
**Tabela 2** - Composição química e coordenação do alumínio nos catalisadores. .....55
**Tabela 3** - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-$NH_3$, FTIR-Pi e FTIR-DTBPi ....57
**Tabela 4** – Aspectos texturais dos catalisadores funcionalizados e não-funcionalizados .....61
**Tabela 5** – Diâmetro cinético das moléculas da reação de cetalização do glicerol e diâmetro de poros dos catalisadores. .....66
**Tabela 6** - Resultados de seletividade do solketal na literatura. .....69
**Tabela 7** – Aspectos texturais dos catalisadores tratados mecanicamente pelos moinhos. .....71
**Tabela 8** - Volume de microporos e área externa dos catalisadores obtidos através das isotermas de fisissorção de $N_2$. .....74
**Tabela 9** – Quantificação dos sítios ácidos por dessorção de amônia a temperatura programada, espectroscopia na região do infravermelho com moléculas sonda piridina e 2,6-di-tert-butilpiridina. .....84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BAS - *Brønsted acid sites* (sítios ácidos de Brønsted).

BJH - Barret-Joyner-Halenda.

CIF - C*rystallographic information file*.

CTABr - Brometo de hexadeciltrimetil amônio.

DRX – Difração de raios-X.

DTBPi - 2,6-di-tert-butilpiridina.

FER – Ferrerita.

FRX – Fluorescência de raios-X

FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*).

ITQ-2 - Instituto de Tecnologia Química 2.

IZA – *International Zeolite Association* (Associação internacional de zeólitas).

LAS - *Lewis acid sites* (sítios ácidos de Lewis)

MAS - *Magic-angle spinning.*

MCM-22 - Mobil Crystalline Material 22.

MCM-36 - Mobil Crystalline Material 36

MCM-41 - *Mobil Composition of Matter 41*

MCM-49 - Mobil Crystalline Material 49

MCM-56 - Mobil Crystalline Material 56

MFI – Topologia da zeólita ZSM-5.

MOR - Topologia da zeólita mordenita, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA.

MWW - *Mobil twenty two.*

Pi – Piridina

RMN - Ressonância magnética nuclear

TOF -*Turnover frequency* (Taxa de reação).

TPAOH - Hidróxido de tetrapropil amônio

TPD-$NH_3$ – *Temperature programmed desorption of ammonia* (Dessorção de amônia a temperatura programada).

ZSM-5 - *Zeolite Socony Mobil-5*.

**SUMÁRIO**

**1 INTRODUÇÃO ..... 17**

**2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 19**

2.1 AS ZEÓLITAS ..... 19

*2.1.1 MCM-22 e ITQ-2 ..... 19*

*2.1.2 ZSM-5 ..... 22*

2.2 ZEÓLITAS NA BIOMASSA: DESAFIOS E POTENCIALIDADES ..... 24

*2.2.1 A questão da microporosidade e zeólitas hierarquicas ..... 26*

*2.2.2 A questão da estabilidade/reatividade e a funcionalização ..... 28*

*2.2.3 Cetalização do glicerol com acetona ..... 33*

*2.2.4 Catálise em sistemas bifásicos líquido-líquido ..... 34*

2.3 MECANOQUÍMICA ..... 37

**3 OBJETIVOS ..... 41**

**4 MATERIAL E MÉTODOS ..... 42**

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES ..... 42

*4.1.1 Preparação das zeólitas ZSM-5 protônica ..... 42*

*4.1.2 Síntese da zeólita MCM-22(P) e MCM-22 na forma protônica ..... 42*

*4.1.3 Síntese da zeólita ITQ-2 na forma protônica ..... 43*

*4.1.4 Tratamento mecânico em moinho de bolas ..... 43*

*4.1.5 Tratamento químico por funcionalização com organossilano ..... 44*

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES ..... 44

4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA ..... 47

**5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 49**

5.1 ESTRUTURA MWW ..... 49

*5.1.1 Síntese da MCM-22(P) e a esfoliação química ..... 49*

*5.1.2 Funcionalização dos materiais MCM-22 e ITQ-2 com organossilano ..... 57*

*5.1.3 Estudo catalítico ..... 62*

*5.1.4 Tratamento mecânico da zeólita MWW ..... 69*

5.2 ESTRUTURA MFI ..... 72

*5.2.1 Funcionalização do material ZSM-5 comercial (Zeolyst - CBV5524G) ..... 72*

*5.2.2 Estudo catalítico das amostras ZSM-5 e ZSM-5F ..... 75*
*5.2.3 Tratamento mecânico ..... 77*
*5.2.4 Estudo catalítico das amostras tratadas mecanicamente ..... 85*
**6 CONCLUSÕES ..... 89**
**7 PERSPECTIVAS FUTURAS ..... 91**
**REFERÊNCIAS ..... 92**
**APÊNDICE ..... 101**

# 1 INTRODUÇÃO

A biomassa é a principal fonte de carbono sustentável que promete substituir as reservas fósseis para produção de combustíveis e produtos químicos. Para isso, uma série de rotas catalíticas são necessárias para a produção dos produtos comercialmente desejados. As zeólitas, que são catalisadores aluminossilicatos e microporsos, são largamente aplicadas na indústria petroquímica, mas que tem ganhado destaque no contexto da valorização da biomassa. Todavia, aspectos inerentes à química dos biocompostos desafia a aplicação desses catalisadores.

A maioria dos processos de valorização da biomassa acontece em fase líquida e seus constituintes apresentam polaridade variada, levando à necessidade de solventes para garantir a solubilização de todos os reagentes. No entanto, a presença de solventes polares restringe a atividade dos catalisadores zeolíticos em virtude da solvatação de seus sítios ácidos. Além disso, a utilização de solventes tem sido alvo de possíveis críticas diante da perspectiva da Química Verde e das aplicações industriais. Isso porque a adição de terceiros integrantes ao meio reacional leva a uma maior complexidade nos processos de separação e purificação dos produtos, somado a isso há risco ambiental causado pelo descarte do solvente. Desta maneira, é aconselhável que se proponham processos químicos sem a presença de solventes. Assim, tem-se investido na preparação de catalisadores inteligentes que sejam capazes suprir a necessidade de solventes por meio da catálise de transferência de fase.

Um dos principais desafios enfrentados na inserção das zeólitas no campo da biomassa é o elevado volume de seus bioderivados que dificilmente acessam os sítios ácidos ou os produtos ficam presos no interior dos poros, desativando o catalisador por formação de coque. Visto isso, muitas estratégias para criação de um segundo nível de poros (meso- ou macroporos) são desenvolvidas. No entanto, uma alternativa ainda pouco explorada no desenvolvimento de zeólitas voltadas para o campo da biomassa é o tratamento mecanoquímico, que tem chamado atenção em virtude de seu baixo custo de operação, praticidade e escalonável para a indústria.

Em vista dos apontamentos levantados acima, a modificação química de zeólitas por funcionalização com organossilnao tem se tornado uma das principais estratégias para o aumento de eficiência catalítica das zeólitas em sistemas reacionais

bifásicos e dentro de uma perspectiva *solvent-free*. Todavia, aprofundamentos a despeito de suas implicações catalíticas e limitações são necessárias para melhor compreensão e aplicação crítica desse recurso. Paralelamente, a utilização de moinhos de bolas para a modificação de zeólitas na perspectiva mecanoquímica pode possibilitar uma maior eficiência desses catalisadores na reação com moléculas volumosas e, consequentemente, ganhar mais destaque dentre as alternativas verdes na modificação dos catalisadores zeolíticos para aplicação na biomassa.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

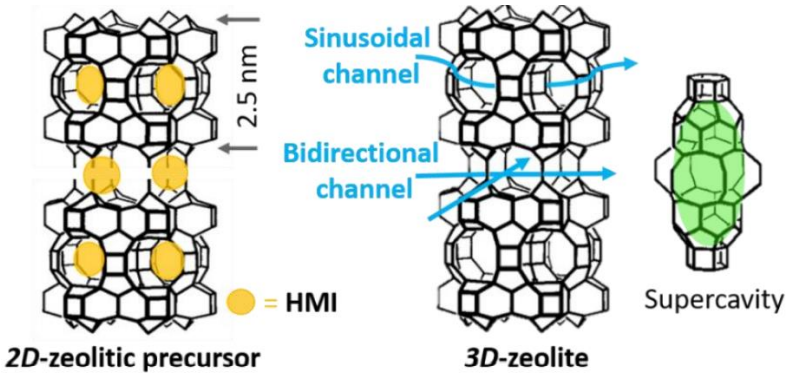
## 2.1 As zeólitas

### *2.1.1 MCM-22 e ITQ-2*

A família MWW tem sua origem marcada pela criação do catalisador MCM-22 por meio da patente da *Mobil Oil Corporation* em 1990 (RUBIN; CHU, 1990). Nela e no artigo de 1994 (LEONOWICZ et al., 1994), os inventores relatam a síntese do material que apresenta uma estrutura topológica peculiar. Isso porque a MCM-22 apresenta dois sistemas de canais de poros independentes, isto é, sem comunicação entre si (Figura 1). O primeiro seria constituído por anéis sinuosos de 10 membros com dimensão de 0,4 x 0,5 nm, enquanto o segundo é formado por supercavidades formadas por anéis de 12 membros e conectadas entre si por meio de janelas duplas de 6 membros, apresentando diâmetro interno de 0,71 nm e altura interna de 1,82 nm. No entanto, tais supercavidades só seriam acessíveis por meio de aberturas de 10 membros.

O material MCM-22 é obtido por meio da calcinação do material precursor laminar e bidimensional chamado de MCM-22(P). Este é constituído por lâminas com espessura de 2,5 nm e distanciadas entre si por 0,2 nm. A região interlaminar é estabilizada por meio de ligações de hidrogênio entre os silanois terminais das lâminas em paralelo e pela presença do direcionador orgânico hexametilenoimina (HMI) (SCHWANKE; PERGHER, 2018), que também é responsável por preencher os poros sinusoidais. Quando o precursor é calcinado, o direcionador é decomposto e os silanois das lâminas vizinhas são condensados, formando as supercavidades de 12 membros. A Figura 1 apresenta o sistema de poros da MCM-22 e a estrutura do precursor MCM-22(P).

**Figura 1** - Sistema de poros da estrutura bidimensional da zeólita precursora MCM-22(P) (à esquerda) e da zeólita tridimensional MCM-22 (à direita).

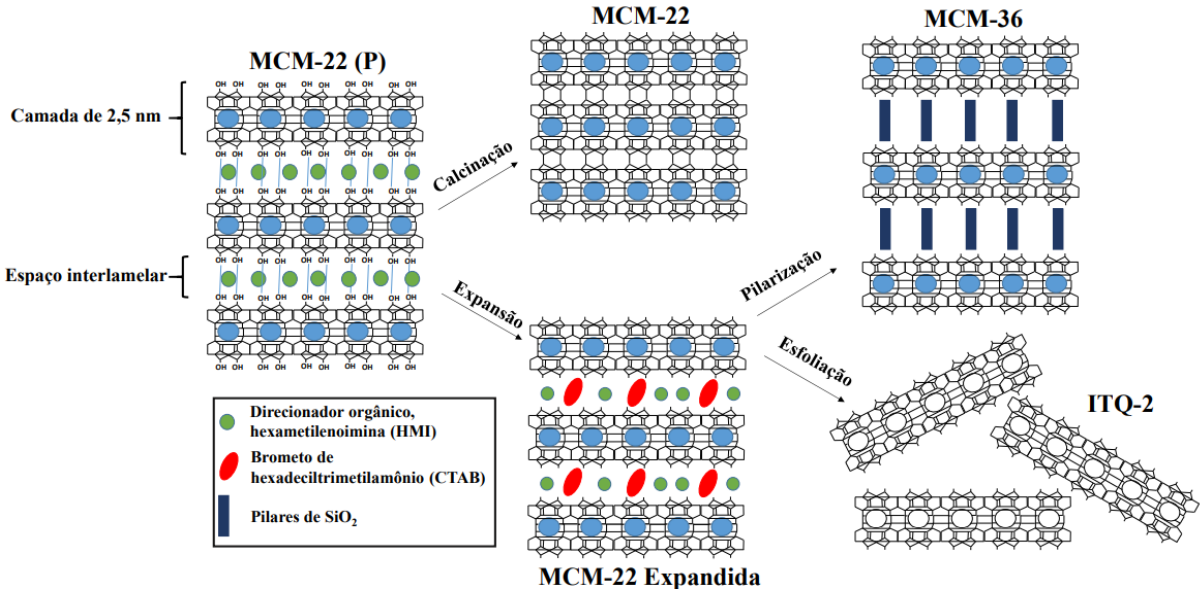



**Fonte:** (SCHWANKE; PERGHER, 2018).

A estrutura bidimensional da MCM-22(P) possibilita que este material possa ser modificado para além da estrutura microporosa MCM-22 (ROTH; CEJKA, 2011; SHAMZHY et al., 2021). Para isso, são necessários procedimentos pós-síntese que auxiliem na reconfiguração estrutural do material. Desta forma, a versatilidade do precursor bidimensional possibilita produzir materiais com potencialidades catalíticas diferentes a serem aplicados a depender do contexto de interesse.

Um dos possíveis procedimentos pós-síntese aplicados à MCM-22(P) na perspectiva da preparação de diferentes materiais é a expansão. Este consiste no aumento da distância interlaminar por meio da adição da solução do tensoativo brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) em meio básico (pH = 13,5). O CTABr, assim como o HMI, se direciona à região entre as lâminas MWW, com a diferença que este proporciona o maior afastamento interlaminar, pelo fato de apresentar volume superior ao do HMI. Obtido o material expandido, este poderá passar por dois procedimentos: (i) pilarização por meio da formação de pilares de sílica entre as camadas da estrutura MWW (CHLUBNA et al., 2012), que resultará na formação da zeólita laminar pilarizada, MCM-36; (ii) esfoliação por meio da sonicação promovida pelo banho de ultrassom, formando o material esfoliado, ITQ-2 (CORMA et al., 1998). A Figura 2 abaixo representa os procedimentos mais comuns aplicados pós-síntese da MCM-22(P).

**Figura 2** - Representação esquemática de alguns processos pós-síntese do material precursor MCM-22(P) para obtenção da MCM-22, MCM-36 e ITQ-2.




**Fonte:** Adaptado de (RAMOS; DE PIETRE; PASTORE, 2013).

Ao analisar os materiais hierárquicos ITQ-2 e a MCM-36 por técnicas de caracterização pode-se destacar a perda de cristalinidade por ambos os materiais (CHLUBNA et al., 2012; CORMA et al., 1999). Tal efeito é notado principalmente no material esfoliado, uma vez que a disposição randômica de suas lâminas, similar a um "castelo de cartas", impossibilita o aparecimento de um padrão de difração de raios-X a longas distâncias, assim, o difratograma confere um material de baixa cristalinidade, como citado por Corma et al. (1999). No que diz respeito à caracterização da acidez dos materiais laminares, é perceptível uma perda significativa da quantidade de sítios ácidos, a qual está relacionada com o efeito de desaluminização durante o processo de expansão, pilarização e esfoliação (CORMA et al., 1998, 1999; KALDSTROM et al., 2011).

Devido à aleatoriedade lamelar, a cristalinidade da ITQ-2 é severamente comprometida. Por outro lado, chamou a atenção o seu elevado desempenho catalítico. Corma et al. (1998) compararam a atividade da estrutura hierárquica com o da microporosa MCM-22 na reação de craqueamento do gasóleo e do 1,3 diisopropilbenzeno. A presença de mesoporos favoreceu a difusão das moléculas volumosas pelo catalisador, possibilitando sua conversão em produtos, enquanto para a MCM-22 a limitação difusional comprometeu o desempenho catalítico de forma contundente. Já em artigos posteriores, a atividade catalítica do material esfoliado em

reações de craqueamento, alquilação de aromáticos e cetalização também foi comparada com a de catalisadores que apresentavam mesoporos, como a MCM-41 (CORMA; GARCIA; MIRALLES, 2001; RODRIGUEZ et al., 2000), e zeólitas hierárquicas pilarizadas da mesma família MWW, a MCM-36 (SONG et al., 2005) e MCM-56 (CORMA et al., 2000a). Ainda assim, a ITQ-2 apresentou atividade catalítica superior devido ao maior número de sítios ácidos e a menor deposição de coque no material.

Em síntese, temos que a ITQ-2 combina as características de zeólitas, como estabilidade e acidez, com a acessibilidade para moléculas volumosas, comuns em materiais mesoporosos (RAMOS; DE PIETRE; PASTORE, 2013). Desta maneira, o material esfoliado apresenta uma estrutura de elevado potencial para aplicação industrial. Todavia, desvantagens inerentes às estruturas bidimensionais tornam a transposição da escala laboratorial para industrial bastante desafiadora. Shamzhy et al. (2021) e Roth et al. (2014; 2011) apontam que as etapas pós-síntese dos materiais laminados consistem em processos custosos e trabalhosos, inviabilizando sua aplicação industrial. Por isso, a tendência que os autores relatam observar no campo dos materiais bidimensionais é a de tornar sua preparação mais prática e de baixo custo.

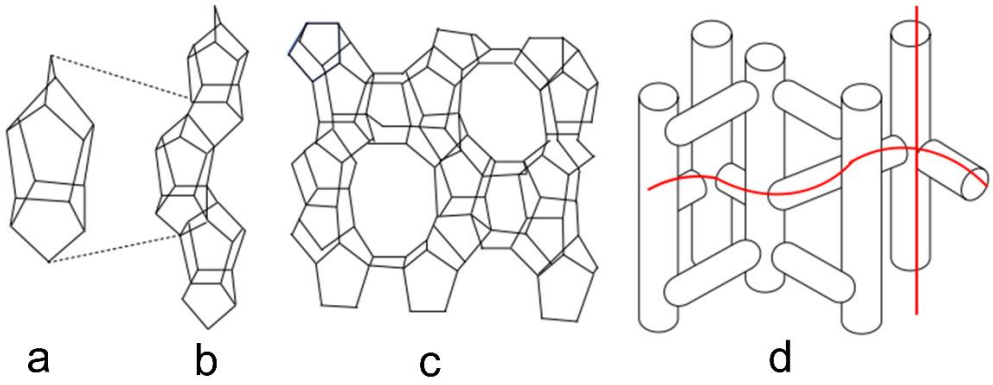
### *2.1.2 ZSM-5*

Sintetizada pela primeira vez em 1972 e patenteada pela *Mobil Oil Corporation*, a ZSM-5 se tornou a zeólita mais pesquisada no mundo em virtude de sua importância para a indústria petroquímica. Algumas características, como elevada estabilidade térmica (~1000 ºC), ótima seletividade de forma, alta acidez e estrutura de poros única possibilitam com que esse material seja aplicado em processos de craqueamento, isomerização, aromatização e alquilação (VERMEIREN; GILSON, 2009; ZOUBIDA; HICHEM, 2018).

A zeólita ZSM-5 faz parte da família MFI (Figura 3), cuja unidade estrutural é conhecida como pentasil (a). O arranjo dessas unidades leva à formação de cadeias de pentasil (b), que por conseguinte estruturam as camadas de tetraedro (c), que representam a porosidade dessa família zeolítica (ZOUBIDA; HICHEM, 2018). A estrutura microporosa é constituída de dois sistemas de poros interconectados (d): canais retos (0,54 x 0,56 nm) e canais sinuosodais (0,51 x 0,55 nm), em que ambos apresentam abertura de anel de 10 membros. No encontro desses canais são

formadas cavidades de 0,9 nm (BENSAFI; CHOUAT; DJAFRI, 2023; LIANG et al., 2016).

**Figura 3** - Constituição da estrutura MFI: a) unidade pentasil, b) pentasil em cadeia c) camadas de tetraedro e d) sistemas de poros.




**Fonte:** Adaptado de (CATUZO, 2020).

Muito do sucesso comercial da ZSM-5 é atribuída a sua versatilidade. Este catalisador pode ter muitas de suas propriedades modificadas a depender do contexto industrial a ser aplicado (VERMEIREN; GILSON, 2009), aprimorando seu desempenho catalítico. Assim, é extensa a literatura que explora modificações e ajustes de suas propriedades, como hidrofilicidade/hidrofobicidade (CATUZO; SANTILLI V; MARTINS, 2021; XU et al., 2016), tamanho de poros (SILVA et al., 2022c), tamanho de cristal (MENG et al., 2012; MOHAMMADPARAST; HALLADJ; ASKARI, 2015), quantidade e força de sítios ácidos (FURUMOTO et al., 2011).

Para além do contexto petroquímico, o catalisador ZSM-5 tem apresentado promissora aplicação no campo da biomassa (NISHU et al., 2020), como em processos termoquímicos e de valorização do glicerol (CATUZO; SANTILLI V; MARTINS, 2021), a somar os processos de conversão do metanol a compostos de maior interesse comercial, como olefinas, gasolina e aromáticos, em reações genericamente conhecidas como *methanol-to-hydrocarbons* (LIANG et al., 2016; SANO, 2017).

## 2.2 Zeólitas na biomassa: desafios e potencialidades

As zeólitas são catalisadores bastante estabelecidos no processo de refino do petróleo devido a suas características já bem conhecidas, como acidez ajustável, estabilidade térmica (> 400-800 °C), caráter não-corrosivo, elevada área de superfície e sistemas de poros que possibilitam alta difusão e seletividade molecular (VERMEIREN; GILSON, 2009). Embora muitas dessas características também sejam interessantes no tratamento da biomassa, o que faz das zeólitas materiais atraentes no processo de valorização dos biocompostos, certos aspectos tornam desafiadora a sua transposição. É diante desse contexto que Vennestrom et al. (2010) afirmam que a transposição da catálise heterogênea do campo petroquímico para o da biomassa é um dos maiores desafios da catálise moderna. Algumas dessas potencialidades e desafios serão levantados a seguir.

A biomassa é constituída em sua maior parte por compostos de massa molar elevada ($10^3$ a $10^7$ $g.mol^{-1}$), como celulose, hemi-celulose, lignina e triglicerídeos. Além disso, esses compostos são ricos em átomos de oxigênio, apresentando elevada razão O/C e baixa pressão de vapor. Essas características tornam a classe dos compostos da biomassa bastante divergente quimicamente da matéria de origem fóssil, o que por sua vez impacta no seu processo de refino (ENNAERT et al., 2016; RINALDI; SCHÜTH, 2009; SERRANO et al., 2018).

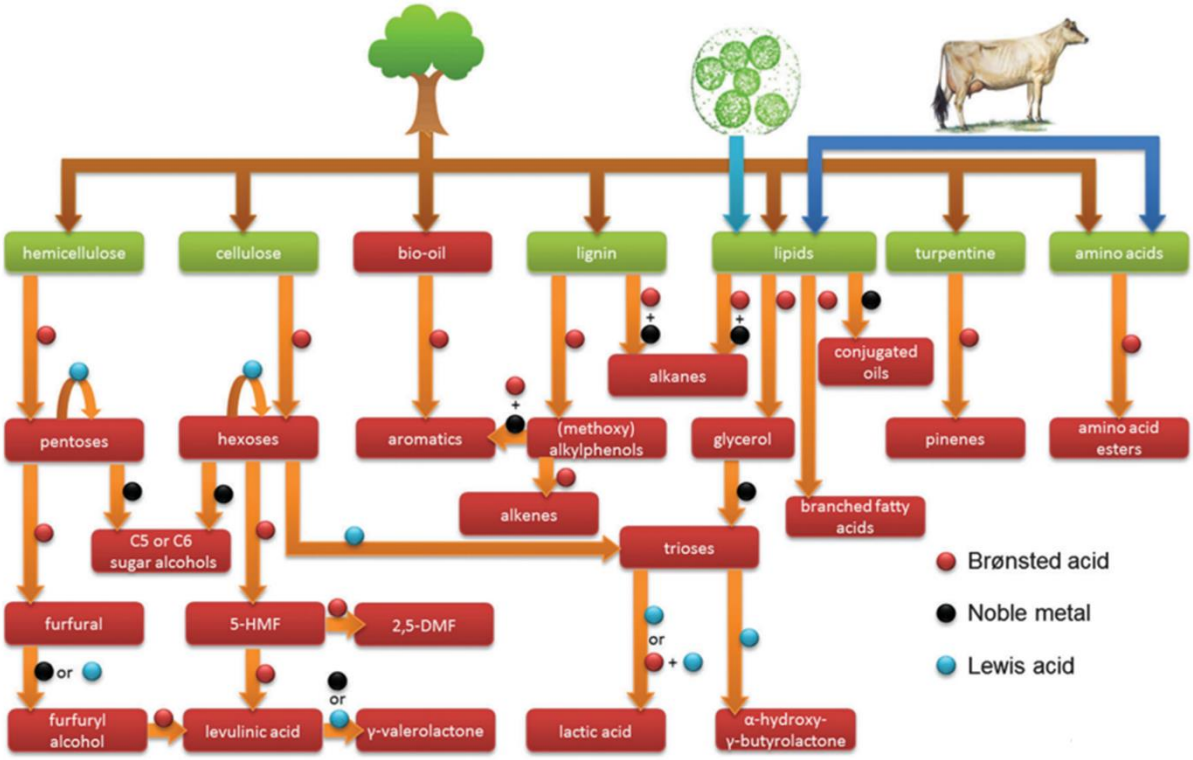
Diante disso, no processo de valorização da biomassa duas estratégias principais são elencadas: (i) quebra da cadeia molecular em frações menores e (ii) redução do teor de oxigênio. Partindo desse princípio, o processamento por pirólise se torna fundamental para o alcance dos objetivos citados. Os compostos são submetidos a temperaturas de 400-600°C na ausência de oxigênio levando a um complexo processo de degradação. O resultado desse processo é uma mistura complexa de mais de 300 compostos que podem ser gasosos, líquidos e sólidos, que incluem desde hidrocarbonetos pesados a substâncias orgânicas solúveis em água e gases, como $CO_2$, CO e hidrocarbonetos leves (ENNAERT et al., 2016; SERRANO et al., 2018). Estudos têm reportado resultados interessantes na aplicação de zeólitas nesse tipo de tratamento termoquímico, visto que os sítios de Brønsted auxiliam no processo craqueamento das macromoléculas, além de reduzir o teor de oxigênio devido a reações de desidratação, condensação, descarbonilação e descarboxilação

(HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; MAGYAROVÁ; KRÁLIK; SOTÁK, 2023; SERRANO et al., 2018). Desta maneira, a fração de biomassa após tratamento se torna mais interessante economicamente, como observado por Buzetzki *et al*. (BUZETZKI et al., 2011). Os autores aplicaram a zeólita ZSM-5 no craqueamento de óleo vegetal entre 350 e 400 °C, cujos resultados apontaram uma maior concentração de parafinas, olefinas e ácidos graxos.

Embora a utilização das zeólitas na pirólise catalítica tenha ganhado destaque nos últimos tempos, a maior aplicação dessa classe de catalisadores ocorre no aprimoramento de moléculas-plataforma em substâncias de maior valor agregado, como combustíveis, compostos químicos e materiais (ENNAERT et al., 2016). Exemplos de moléculas-plataforma passíveis a essas transformações catalisadas por zeólitas são o glicerol, furfural, hidroximetilfurano (HMF), ácido levulínico, xilitol e ácido lático (MAGYAROVÁ; KRÁLIK; SOTÁK, 2023; MARDIANA et al., 2022).

O emprego dos catalisadores zeolíticos nesse campo de valorização da biomassa é justificado, em grande parte, pela alta dependência de sítios ácidos para as transformações químicas dos bioderivados. A Figura 4, apresenta rotas de conversão química das moléculas, cuja maioria das etapas de reação é intermediada por sítios ácidos de Brønsted. Notam-se também certas transformações químicas catalisadas exclusivamente de sítios ácidos de Lewis, o que dá mais destaque a esse tipo de acidez. Ademais, vale notar a presença de rotas que dependem de centros metálicos e sítios ácidos, o que abre portas para catalisadores zeolíticos bi- ou multifuncionais (ENNAERT et al., 2016).

**Figura 4** - Rotas de conversão de bioderivados e sítios ativos para transformação química.




**Fonte:** (ENNAERT et al., 2016).

### *2.2.1 A questão da microporosidade e zeólitas hierarquicas*

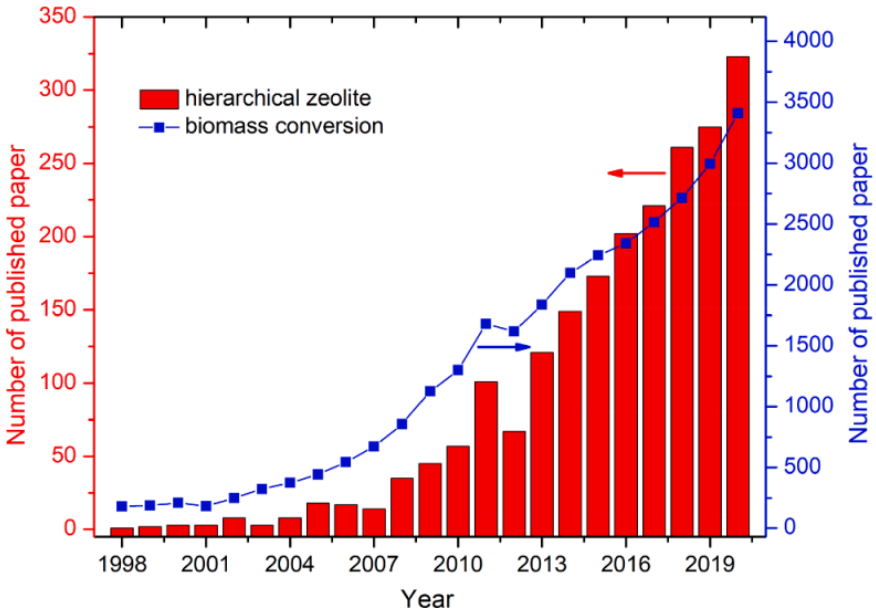
Apesar da favorável utilização de zeólitas em processos da pirólise catalítica e aprimoramento de moléculas-plataforma, ambas as aplicações têm como obstáculo a microporosidade zeolítica. Tal aspecto se torna problemático no campo da biomassa em virtude de dois motivos principais: (i) a rápida desativação do catalisador por coque gerado pelos substratos volumosos e de alto teor de oxigênio (ENNAERT et al., 2016; SERRANO et al., 2018) e (ii) a inacessibilidade dos sítios ácidos por reagentes de maior diâmetro cinético do que os poros zeolíticos. Dessa maneira, é possível afirmar que a microporosidade é um dos principais desafios da zeólita na valorização da biomassa (ENNAERT et al., 2016; MARDIANA et al., 2022; RINALDI; SCHÜTH, 2009; SERRANO et al., 2018).

Em vista disso, muito se tem estudado nos últimos anos sobre a aplicação de zeólitas hierárquicas como solução a essa problemática. A Figura 5 traz a tendência crescente do número de artigos publicados com os tópicos “zeólita hierárquica” e

“conversão de biomassa”, o que ressalta a relevância do tema no contexto da biomassa atualmente.

A formação de um segundo nível de porosidade (meso- ou macroporos) no catalisador possibilita uma interação entre os diferentes níveis de poros, o que facilita a difusão molecular e o alcance de moléculas volumosas a sítios ácidos internos, antes inacessíveis (MARDIANA et al., 2022; PEREZ-RAMIREZ et al., 2008). Tal efeito pode ser obtido tanto pela diminuição do tamanho dos cristais zeolíticos (meso- ou macroporos intercristalinos) quanto pela formação de um segundo nível de porosidade no interior do cristal (meso- ou macroporos intracristalinos).

**Figura 5** - Números de artigos publicados relacionados à conversão de biomassa e tópicos hierárquicos de zeólita indexados pela Scopus em 20 de março de 2021.




**Fonte:** (MARDIANA et al., 2022)

Ani, Freitas e Zholobenko (AL-ANI; FREITAS; ZHOLOBENKO, 2020), promoveram a criação de mesoporos em zeólitas Y, ZSM-5, Beta, mordenita e LTL por meio de um tratamento *top-down*, no qual foi utilizado o surfactante CTABr em pH ácido ou básico para geração de mesoporos intracristalinos (AL-ANI et al., 2019). Ao aplicarem as zeólitas originais e as hierárquicas na reação de condensação aldólica do furfural com acetona, os autores identificaram uma maior conversão do furfural atribuído à superior acessibilidade aos sítios ácidos fortes e menor limitação de transporte de massa. Todavia, em contrapartida às demais estruturas, a zeólita LTL

apresentou uma diminuição da atividade catalítica após o tratamento *top-down*, o que é justificado pela perda de acidez do material.

Além do favorecimento ao acesso de sítios ácidos por moléculas volumosas, é reportado que os materiais hierárquicos alcançam maior tempo de vida em comparação aos materiais estritamente microporosos. Isso porque o aumento da difusão das moléculas pelo interior dos cristais reduz as chances de ocorrência de reações paralelas e a consequente formação de coque (ENNAERT et al., 2016).

Esse caso pode ser exemplificado no estudo de Rodrigues *et al.* (2015b).Os autores identificaram duas espécies de coque presentes nos catalisadores MCM-22 e ITQ-2 a partir da reação de desidratação do glicerol pela análise de ressonância magnética nuclear de $^{13}C$ (RMN $^{13}C$). O primeiro tipo de coque foi identificado como do tipo aromático localizado no interior dos microporos e formado a partir do intenso processo de oligomerização dos anéis aromáticos. Quanto ao segundo, foi identificado como poliglicois gerados pelo sucessivo processo de acoplamento das hidroxilas do glicerol e localizado na superfície externa do material devido à sua incapacidade de acessar os microporos. Os resultados de RMN $^{13}C$ apontaram que o coque aromático foi encontrado em maior abundância na zeólita microporosa, MCM-22, e foi responsável pelo rápido desativação do catalisador. Enquanto o coque poliglicol foi identificado em maior abundância sobre as lâminas da zeólita hierárquica, ITQ-2, e resultou baixo impacto em sua atividade catalítica.

Devido ao favorecimento do transporte de massa de moléculas gerado pelo segundo nível de porosidade, a classe dos catalisadores hierárquicos tem sido altamente estudada e aplicada nas transformações químicas da biomassa.

### *2.2.2 A questão da estabilidade/reatividade e a funcionalização*

O tratamento térmico da biomassa leva à formação de bioderivados de alto grau de oxigenação e baixa pressão de vapor. Portanto, a maioria dos processos de transformação química dessas substâncias ocorre em fase líquida e na presença de solventes polares, a fim de solubilizar todos os reagentes. Dentre os solventes utilizados, como álcoois de cadeia curta e cetonas, a água é uma das opções mais interessantes por ser ambientalmente seguro e de baixo-custo (ZAPATA et al., 2012)**(**. No entanto, a ocorrência de reações em fase condensada na presença de solventes polares, com destaque para a água, levanta dois principais desafios na aplicação das

zeólitas: (i) mudança da reatividade do catalisador e (ii) baixa estabilidade em temperaturas altas e moderadas (ENNAERT et al., 2016; RINALDI; SCHÜTH, 2009; ZAPATA et al., 2013).

Os solventes polares oxigenados podem se coordenar facilmente a sítios ácidos de Lewis ou se ionizarem na presença de sítios ácidos de Brønsted (RINALDI; SCHÜTH, 2009). Desta maneira, um complexo equilíbrio é estabelecido entre os solventes e grupos da superfície da zeólita, levando a uma diminuição do número efetivo de sítios ácidos disponíveis (MAGYAROVÁ; KRÁLIK; SOTÁK, 2023). Outro ponto a se considerar, é a capacidade da água em desativar irreversivelmente o catalisador zeolítico. Ligações Si-O-Si e Si-Al-O sofrem extensivo processo de hidrólise em temperaturas acima de 150ºC, podendo levar a um colapso estrutural (RAVENELLE et al., 2010).

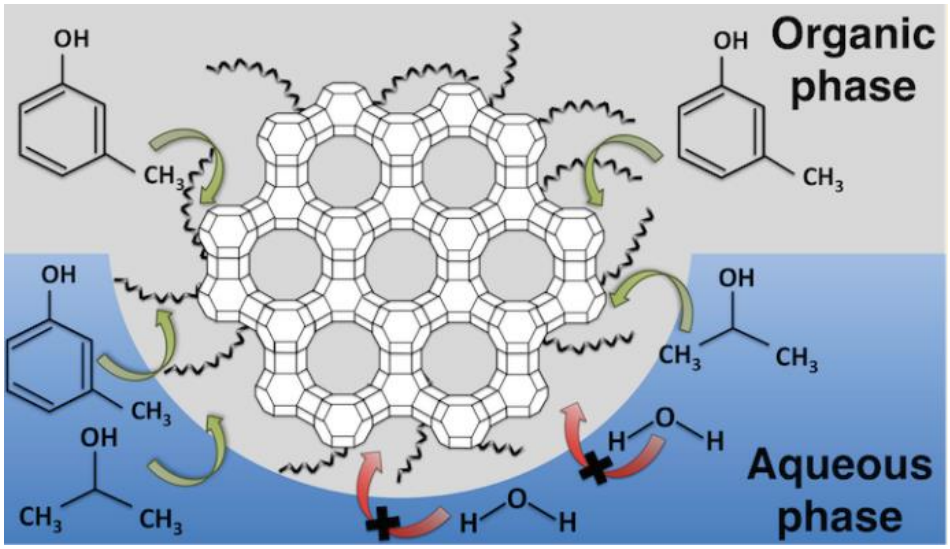
Em vista dessa problemática, o aumento da hidrofobicidade do catalisador tem se tornado uma estratégia promissora para contornar os impactos negativos de solventes polares sobre a zeólita. O preparo de zeólitas com maiores razões Si/Al e funcionalização por organossilano são alguns tratamentos mais comuns que elevam o caráter hidrofóbico do catalisador, evitando a adsorção de água e outros solvente polares sobre a superfície zeolítica (LIU et al., 2018; ZAPATA et al., 2012).

A funcionalização por organossilanos em zeólitas tem sido uma estratégia bastante utilizada para o aumento da hidrofobicidade do aluminossilicato, uma vez que as longas cadeias orgânicas ancoradas na estrutura zeolíticas minimizam o contato da água com o material. Desta maneira, impede-se a solvatação dos sítios ácidos, garantindo maior disponibilidade para moléculas do reagente (XU et al., 2016). Em vista do caráter anfifílico ou hidrofóbico que é desenvolvido no material, esse recurso tem sido largamente aplicado em reações bifásicas com o objetivo de favorecer reações de sistemas bifásicos, cuja transferência de massa é comprometida (LIU et al., 2018; PERA-TITUS et al., 2015; ZAPATA et al., 2012). Alguns exemplos de reações são: hidratação do 1,2-epoxioctano (NUR; IKEDA; OHTANI, 2004a), esterificação de ácido oleico e glicerol (AKGUL; KARABAKAN, 2010), epoxidação do oct-1-eno (NUR; IKEDA; OHTANI, 2000), alquilação do m-cresol com 2-propanol (ZAPATA et al., 2012) e cetalização do glicerol com acetona (RAHAMAN et al., 2020).

Zapata et al. (2012) prepararam zeólitas HY hidrofóbicas a partir da funcionalização do catalisador com octadeciltriclorossilano. O material foi aplicado na reação de alquilação do m-cresol com 2-propanol em um ambiente monofásico

aquoso e em ambiente bifásico de água/decalina. Os autores notaram que em ambos os ambientes o catalisador funcionalizado apresentou maior desempenho catalítico do que o material não-tratado, mas com destaque ao sistema bifásico, onde seu desempenho se fez ainda mais notório. Desse modo, os autores atribuem à hidrofobicidade do material funcionalizado a razão pela superior atividade, vista sua capacidade de repelir moléculas de água de seus sítios ácidos (esquema representado na Figura 6). A destacar que no sistema bifásico uma emulsão foi formada com a presença dos catalisadores, resultando em uma ampliação da área de contato e, consequentemente, aumento na conversão dos reagentes.

**Figura 6** - Representação da ação dos organossilanos no impedimento da solvatação de seus sítios ácidos em sistema bifásico.



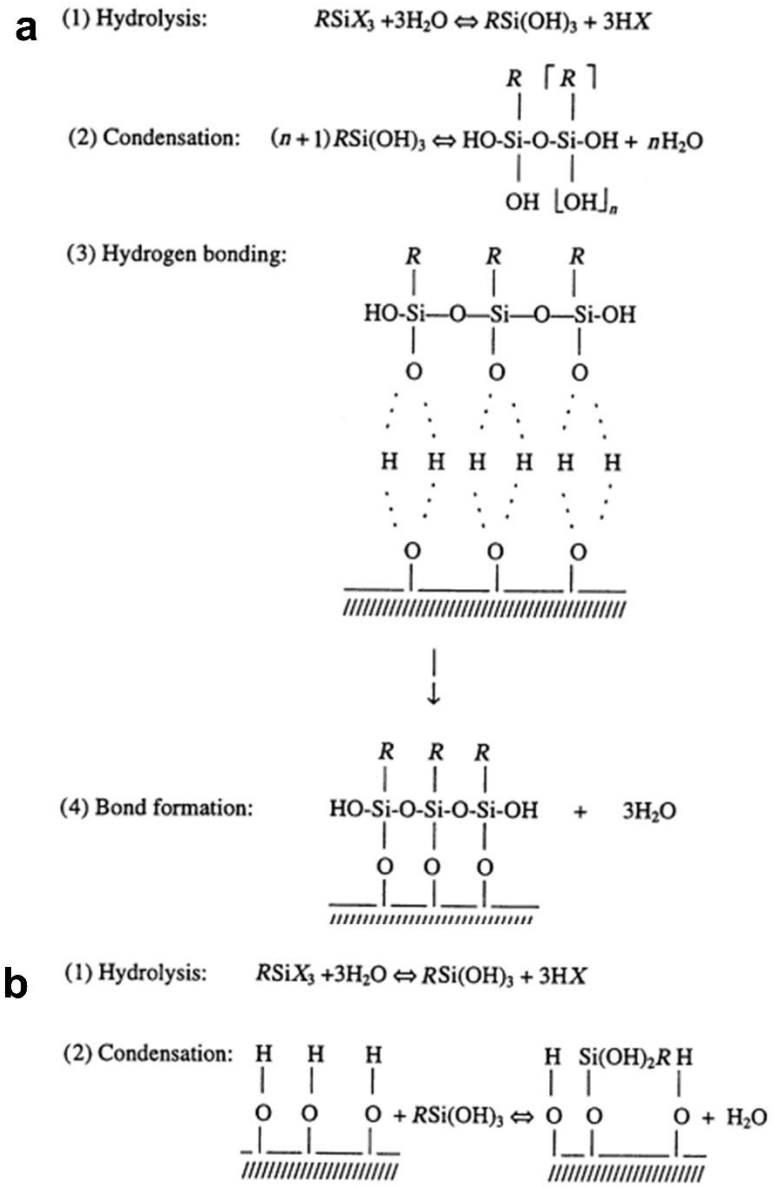

**Fonte:** (ZAPATA et al., 2012)

Ademais, vale ressaltar a capacidade dos organossilanos em conservarem a estrutura zeolítica em meios aquosos à temperatura moderada (100-200°C), impedindo que a água promova hidrólise no catalisador (ZAPATA et al., 2013).

O preparo dos materiais funcionalizados normalmente acontece a partir da adição do organossilano e zeólita no solvente tolueno em constante agitação, sob refluxo por 24 h, podendo o sistema estar sob temperatura de 80-120°C ou a temperatura ambiente (XU et al., 2016; ZAPATA et al., 2012; ZAPELINI; CARDOSO, 2021). De acordo com Johansson et al. (1999), o ancoramento do organossilano à estrutura zeolítica ocorre a partir de uma série etapas reacionais, como representado na Figura 7. Considerando um meio aquoso (Figura 7a), inicialmente o organossilano

sofre hidrólise (1), cujos grupos alcóxidos ou halogênios, identificados como “X” na figura, são eliminados. Posteriormente, oligômeros são formados a partir da condensação entre organossilanos (2), que por sua vez interagem por ligação de hidrogênio com os silanois superficiais da zeólita (3). Como última etapa, as espécies orgânicas se ligam aos silanois (4). Importante ressaltar que embora os organossilanos possam oligomerizar, esta não é uma etapa imprescindível, visto que os monômeros podem diretamente se ligarem aos silanois da zeólita, como representado pela Figura 7b. Outros autores reportam esse mecanismo de funcionalização, como (SINGH; DUTTA, 1999), (BONACCORSI et al., 2016) e (BUILES et al., 2012). Já em um ambiente sem a presença de água, (MONTANARI et al., 2005) sugerem uma reação entre os silanois da zeólita e o organossilano não-hidrolisado, liberando os alcóxidos na forma de álcoois.

**Figura 7** - Dois mecanismos possíveis pelos quais os organossilanos reagem com superfícies inorgânicas.




**Fonte:** (JOHANSSON et al., 1999)

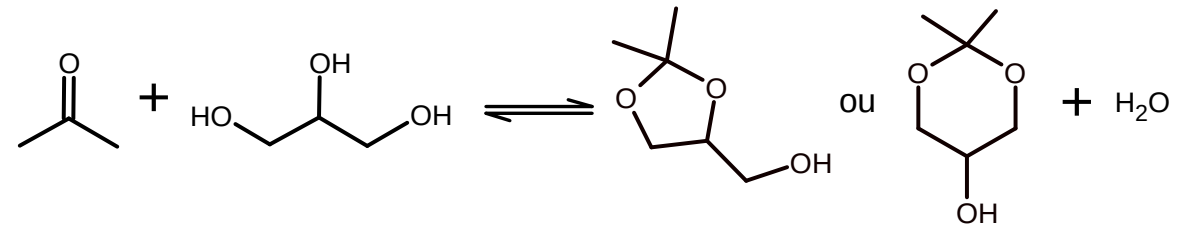
É recorrente na literatura relatos de perda do volume de microporos da zeólita após a funcionalização (BUILES et al., 2012; CAUVEL et al., 1995; RAHAMAN et al., 2020; ZAPELINI; CARDOSO, 2021). Isso ocorre devido à obstrução dos poros a partir da ancoragem das espécies orgânicas próxima à entrada dos poros (CAUVEL et al., 1995). Builes *et al.* (BUILES et al., 2012) sugerem, ainda, que o bloqueio pode ocorrer de duas maneiras principais: (i) pela à formação de oligômeros na região de entrada dos poros ou (ii) pela formação de barreiras dos alcóxidos laterais de monômeros nas

proximidades dos poros. Esse efeito em algumas circunstâncias pode ser negativo no desempenho catalítico do catalisador funcionalizado (ZAPELINI; CARDOSO, 2021).

### *2.2.3 Cetalização do glicerol com acetona*

A busca da conversão da molécula-plataforma glicerol a moléculas de maior valor agregado levou ao desenvolvimento de diversas rotas catalíticas. Entre elas se encontra a cetalização do glicerol com acetona (Figura 8), cujo produto principal solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol). Essa molécula é um importante aditivo de combustível, uma vez que diminui a emissão de partículas e formação de goma, quando misturada à gasolina, e aumentar o número de octanagem (MOTA et al., 2010; SMIRNOV; SELISHCHEVA; YAKOVLEV, 2018). Um subproduto possível da reação é o isômero dioxano (2,2-dimetil-dioxan-5-ol). Essa espécie é formada em menor quantidade devido à inferior estabilidade termodinâmica quando comparada ao solketal (MOREIRA et al., 2019).

**Figura 8** - Reação de cetalização do glicerol com acetona.




**Fonte:** O Autor.

Tradicionalmente a reação de cetalização do glicerol ocorre na presença de catalisadores homogêneos, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fluorídrico e ácido p-toluenosulfônico. Todavia, dificuldades de separação do catalisador do meio reacional e a corrosão provocada pelos ácidos levam à procura da aplicação de catalisadores heterogêneos (CATUZO; SANTILLI V; MARTINS, 2021; SMIRNOV; SELISHCHEVA; YAKOVLEV, 2018). Assim, variadas classes de catalisadores são exploradas, como materiais mesoporosos, resinas, zeólitas e óxidos metálicos (LI et al., 2012; MANJUNATHAN et al., 2015; NANDA et al., 2014; SMIRNOV; SELISHCHEVA; YAKOVLEV, 2018).

Nanda *et al.* (NANDA et al., 2014) avaliou aspectos termodinâmicos da reação, cujos resultados apontaram uma diminuição da constante de equilíbrio da reação para temperaturas mais elevadas de reação, o que ressalta seu caráter exotérmico. Desta maneira, maiores conversões de equilíbrio são possíveis em temperatura baixas (~25 °C), proporcionando maior rendimento de solketal. Ademais, a elevação de temperatura favorece a evaporação da acetona. Em virtude disso, a reação é normalmente promovida entre 70 e 80 °C (CALVINO-CASILDA et al., 2014). Uma estratégia também empregada para aumentar o rendimento do solketal é proporcionar uma elevada razão acetona/glicerol, direcionando o equilíbrio em direção aos produtos.

Vale destacar que a água é subproduto da cetalização e tende adsorver na superfície de catalisadores heterogêneos, reduzindo sua atividade e propiciando a reação inversa (CATUZO; SANTILLI V; MARTINS, 2021; NANDA et al., 2014; SMIRNOV; SELISHCHEVA; YAKOVLEV, 2018). Portanto, um dos desafios é minimizar o impacto da água sobre os catalisadores.

A baixa solubilidade do glicerol em acetona é também um dos desafios dessa reação, pois limita a transferência de massa dos reagentes, reduzindo a conversão dos reagentes. Por isso, autores reportam adição de solvente ao sistema a fim de eliminar a segregação de fases (MOREIRA et al., 2019). Importante notar que o produto solketal, por apresentar caráter anfifílico, atua como cossolvente e garante a homogeneização do sistema quando sua formação ultrapassa 25%, como determinado por (RAHAMAN et al., 2020). Portanto, mesmo na ausência de solventes, o sistema transiciona de bifásico a monofásico após a obtenção da concentração mínima do produto.

### *2.2.4 Catálise em sistemas bifásicos líquido-líquido*

Reações que ocorrem entre substâncias imiscíveis apresentam baixo rendimento devido ao limitado contato entre os reagentes. Por isso a adição de solventes é o principal recurso utilizado para garantir a formação de uma única fase e máxima interação entre os reagentes. Não obstante, o aumento das preocupações ambientais leva ao incentivo da aplicação de solventes menos tóxicos e, se possível, não utilizar. Essa problemática se faz pertinente no contexto da valorização da biomassa, visto que muitos de seus compostos são pouco miscíveis em solventes

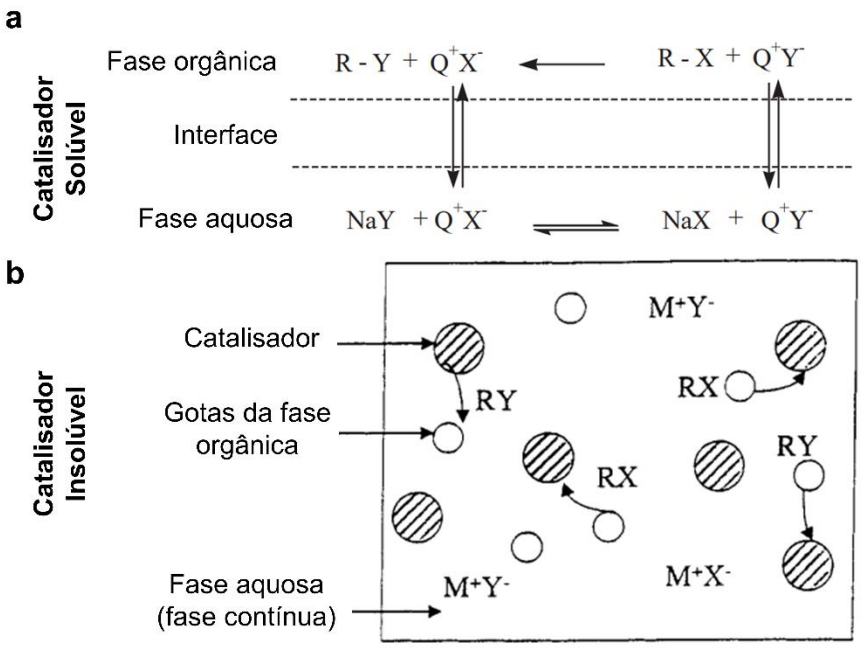
convencionais, como o caso dos bioderivados da lignina (FISCHMEISTER et al., 2012). Aliás, a utilização de solventes, mesmo os menos danosos, aumenta a complexidade do sistema reacional e exige etapas adicionais de extração e purificação. Assim, o processamento industrial se torna mais custosa e trabalhosa.

Diante desse contexto, a catálise tem evoluído no desenvolvimento de catalisadores para aplicação em sistemas bifásicos numa perspectiva *solvent-free*. A grande variedade de tipos de catalisadores, as diferentes composições dos sistemas imiscíveis e as maneiras com que podem ser promovidas a reação abrem uma vasta possibilidade interpretações e propostas de modelos catalíticos que são dificilmente categorizados (PERA-TITUS et al., 2015). Por isso, essa literatura está longe de ser concluída.

O início da catálise voltada a sistemas imiscíveis se dá em 1971 por Starks (STARKS, 1971) através da elaboração do conceito Catálise de Transferência de Fase. Este é definido como processo cuja reação é promovida por meio da transferência de um reagente de uma fase para outra por meio de um catalisador. Assim, o autor propôs um mecanismo aplicado inicialmente a catalisadores solúveis, como sais de amônio quaternário e fosfônio ou éteres de coroa, em que estes estão na presença de uma fase aquosa e outra orgânica (Figura 9a). No mecanismo em questão, o catalisador ($Q^+X^-$) teria o papel de veículo para transferir o ânion ($Y^-$), proveniente do sal ($M^+Y^-$), da fase aquosa para a fase orgânica, onde ocorreria a reação com o substrato (RX), formando o produto desejado (RY) e regenerando o catalisador ($Q^+Y^-$) (LUCCHESE; MARZORATI, 2000; NAIK; DORAISWAMY, 1998).

O conceito foi posteriormente ampliado para catalisadores insolúveis (heterogêneos), como no mecanismo proposto por Svec (SVEC, 1988). Nesse modelo (Figura 9b), o catalisador sofre colisões com gotículas da fase dispersa na fase contínua, possibilitando o encontro dos reagentes com os sítios ativos. A natureza hidrofílica/hidrofóbica do catalisador determinará em qual fase ele se encontrará (NAIK; DORAISWAMY, 1998).

**Figura 9** - a) Mecanismo extrativo de Starks para catalisadores solúveis b) Mecanismo de Svec para catalisadores insolúveis.




**Fonte:** Adaptado de (LUCCHESE; MARZORATI, 2000) e (NAIK; DORAISWAMY, 1998)

Nur Ikeda e Ohtani (2000) realizaram um estudo que os levaram a propor um novo modelo de catálise em sistemas bifásicos: "*Phase-Boundary Catalysis*". Nesse estudo os pesquisadores prepararam catalisadores NaY impregnados com $TiO_2$ e funcionalizados com n-octadeciltriclorossilano. A funcionalização foi realizada com diferentes concentrações do organossilano a fim de obter um catalisador hidrofílico, anfifílico e hidrofóbico. Após essa etapa, os catalisadores foram aplicados na reação de epoxidação do oct-1-eno, cujo meio reacional consistiu na mistura de uma fase orgânica e uma fase aquosa imiscíveis. A reação foi realizada sob agitação e em repouso. Os resultados apontaram que o catalisador anfifílico promoveu uma conversão do reagente cerca de cinco vezes superior aos catalisadores hidrofílico e hidrofóbico. Em vista disso os autores propuseram que a reação ocorre a partir do posicionamento do catalisador anfifílico na região de interface do sistema, tornando seus sítios ativos acessíveis aos reagentes, os quais se encontram misturados nessa região. Enquanto os catalisadores puramente hidrofílicos e hidrofóbicos são segregados em uma das fases inviabilizando a reação. Foi ressaltado ainda pelos autores que este modelo se diferencia do modelo da Catálise de Transferência de Fase, uma vez que a reação não necessita de agitação para acontecer, não havendo

transferência de reagente entre as fases (NUR; IKEDA; OHTANI, 2001, 2004b, 2004a).

Por outro lado, catalisadores puramente hidrofóbicos são capazes formar emulsões estáveis em sistemas bifásicos, o que ficou conhecida como Catálise de Pickering. Nesse modelo, gotas de diâmetro entre 0,5 e 200 μm da fase dispersa são recobertas e estabilizadas pelo catalisador hidrofóbico na fase dispersante. A formação das gotículas leva a uma maximização da área de contato entre os reagentes, possibilitando maior rendimento da reação. Zapata et al. (ZAPATA et al., 2012) funcionalizaram zeólitas HY com organossilano e aplicaram no sistema de água e decalin, resultando na formação de uma emulsão com gotas da água na fase orgânica, possibilitando a obtenção de maiores conversão de alquilação do m-cresol. Da mesma forma, Rahaman et al. (2020) obtiveram altos rendimentos do produto solketal na reação de cetalização do glicerol após a formação da emulsão com catalisador funcionalizado HY.

## 2.3 Mecanoquímica

A Mecanoquímica é definida como o campo de estudo das reações químicas induzidas por energia mecânica. Embora seja uma área com marco inicial datado em 315 a.c., tem ganhado grande destaque atualmente na preparação e síntese de materiais que variam desde catalisadores a baterias e células solares (LIU et al., 2022; RAINER; MORRIS, 2021). O principal diferencial deste método consiste no seu aspecto *solvent-free*, o que o torna mais seguro e ambientalmente amigável.

Gil-González *et al.* (2021) consideram a mecanoquímica como um campo ainda pouco compreendido, em vista do pouco entendimento que se tem sobre o processo de conversão da energia mecânica para energia química. Sabe-se que tal transferência ocorre por uma série de etapas que levam a modificações estruturais e energéticas do material tratado (MOMCILO M. RISTIC; SINISA DJ. MILOSEVIC, 1998). Assim, surge um dos principais conceitos relacionados ao campo da mecanoquímica: a ativação mecânica. Este conceito passou por diversas atualizações

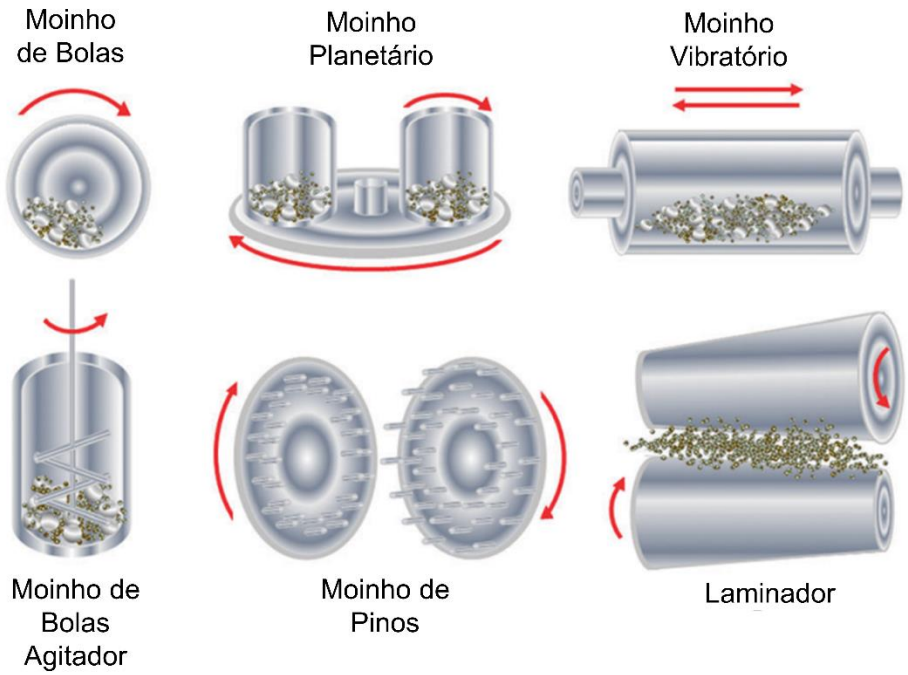
ao longo da história, mas é atualmente definido como o processo de múltiplas-etapas que promove mudanças nos parâmetros energéticos e na quantidade de energia acumulada do material (BALÁŽ et al., 2013).

Com o objetivo de melhor sistematizar os processos da ativação mecânica, Juász e Opoczky (1990) os dividiram em primários e secundários. Os processos de ativação mecânica primária são aqueles relacionados, geralmente, com o aumento da reatividade do material, estes são: aumento da energia interna e de superfície, aumento de área e diminuição do tamanho de partículas (BALÁŽ et al., 2013). Enquanto os processos secundários estariam relacionados com a diminuição da reatividade, como a reagregação das partículas e diminuição de área (MOMCILO M. RISTIC; SINISA DJ. MILOSEVIC, 1998).

As mudanças cristalográficas e termodinâmicas da ativação mecânica são ocasionadas devido à formação de defeitos na estrutura cristalina do material a partir da movimentação atômica de posições estáveis para posições metaestáveis. Desta maneira, a criação e o acúmulo de defeitos geram um aumento da reatividade do material (BALÁŽ et al., 2013; MOMCILO M. RISTIC; SINISA DJ. MILOSEVIC, 1998).

A ativação mecânica pode ocorrer de diferentes maneiras, a mais utilizada é por meio da moagem do material em um volume pequeno com bolas ou corpos pesados, comumente conhecidos como moinhos. Estes podem variar quanto à forma, tamanho, densidade e tamanho das bolas, o que pode influenciar na maneira com que a energia mecânica pode ser transferida para o material, resultando em diferentes efeitos sobre o este (MOMCILO M. RISTIC; SINISA DJ. MILOSEVIC, 1998). A Figura 10 apresenta os principais tipos de moinhos utilizados. Devido essa variedade torna-se desafiadora a extrapolação das condições ideais de moagem para outros ambientes laboratoriais e industriais (MAJANO et al., 2014).

**Figura 10** - Tipos de moinhos.




**Fonte:** Adaptado de (BALÁŽ et al., 2013)

O cenário abrangente da mecanoquímica também é percebida no campo dos catalisadores zeolíticos, mas ainda é preciso avançar nas compreensões dos fenômenos mecanoquímicos aplicados a essa classe.

Uma das maiores intersecções entre ambos os campos é a síntese das zeólitas na perspectiva mecanoquímica (MAJANO et al., 2014; RAINER; MORRIS, 2021). Sabe-se que em muitos casos a síntese de zeólitas envolve reagentes tóxicos e de alto impacto ambiental, além de longos períodos de cristalização em condições hidrotérmicas. Todavia, estudos recentemente tem aplicado o de moinho de bolas no processo de síntese, por meio da moagem do gel previamente ao tratamento hidrotérmico, ou sementes de zeólitas (RAINER; MORRIS, 2021; RODRIGUES et al., 2018). Assim, promove-se um aumento da reatividade dos precursores, alcançando resultados promissores, como redução do tempo de tratamento hidrotérmico devido ao aumento da cinética de cristalização (VALTCHEV et al., 1995), diminuição da quantidade direcionador orgânico aplicado, e em alguns casos a síntese ocorre completamente ausente do direcionador (MAJANO et al., 2014).

Vale destacar que recentemente, Silva et al. (2022a) realizaram a preparação de um catalisador zeolítico MWW lamelar, análogo à ITQ-2. Nesse estudo, os autores aplicaram a zeólita precursora (MCM-22(P)) em um moinho vibratório por 30 min

levando à esfoliação do material de forma mecânica. Por meio dessa estratégia mecanoquímica, evitou-se a utilização dos reagentes TPAOH e CTABr e possibilitou uma maior concentração de sítios ácidos do que pelo método tradicional de esfoliação química. Aplicados à reação de craqueamento do 4-n-propilfenol, o material esfoliado mecanicamente obteve resultados de conversão superiores à ITQ-2.

Numa perspectiva pós-sintética, o tratamento mecanoquímico ainda encontra aplicações. Estudos têm aplicado zeólitas em diferentes tipos de moinho para alcançar a diminuição do tamanho de partículas (AKÇAY et al., 2004; WAKIHARA et al., 2011). Nesse sentido, essa estratégia tem como objetivo tornar mais expostos os sítios ácidos do catalisador para reação com moléculas volumosas que não acessam o interior dos poros.

Zielinski *et al.* (1995) realizaram um tratamento mecânico em zeólitas HY, NaA, CaA, KL e HZSM-5 em um moinho planetário e, posteriormente, as aplicou na reação de craqueamento de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos cinéticos. Os resultados apontaram que as zeólitas tratadas mecanicamente, e de menor tamanho de poro, foram as mais beneficiadas na catálise com moléculas volumosa, o que foi atribuído à maior exposição de seus sítios ácidos, antes inacessíveis aos hidrocarbonetos de elevado diâmetro cinético. Enquanto a zeólita HY, de diâmetro de poro largo, teve diminuição em sua atividade após o tratamento, em virtude do processo de amorfização.

Importante notar que o acúmulo de defeitos no catalisador, a partir da quebra de ligações Si-O-Si ou Si-O-Al pode levar a um alto grau de amorfização, ocasionando obstrução de poros e perda de acidez (KHARITONOV et al., 1995). Portanto, torna-se fundamental encontrar as condições ótimas do tratamento mecanoquímico por meio dos moinhos a fim de alcançar a máxima atividade do catalisador.

Vale ressaltar, ainda, que a aplicação mecanoquímica tem se apresentado uma alternativa mais eficiente em processos substituição isomórficas de zeólitas para inclusão de heteroátomos, como Fe, Ga e B, do que métodos tradicionais, e também na realização da troca iônica em fase sólida (MAJANO et al., 2014).

# 3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver, investigar e avaliar as particularidades e potencialidades de catalisadores zeolíticos microporosos e hierárquico modificados quimicamente e mecanoquimicamente para aplicação em reações bifásicas de valorização da biomassa. As zeólitas em estudo são a MCM-22, ITQ-2 e ZSM-5, enquanto as modificações química e mecânica são a funcionalização por organossilano e tratamento em moinho, respectivamente. A reação modelo investigada é a cetalização do glicerol com acetona.

Os objetivos específicos são:

1) Sintetizar e caracterizar zeólitas MCM-22 e ITQ-2.
2) Modificar quimicamente por funcionalização com organossilano as zeólitas ZSM-5, MCM-22 e ITQ-2 e avaliar os efeitos promovidos sobre o material após a modificação.
3) Modificar mecanicamente por tratamento em moinho as zeólitas MCM-22(P) e ZSM-5 e avaliar os efeitos sobre o material após a modificação.
4) Avaliar e comparar o desempenho catalítico entre catalisadores microporosos e hierárquico.
5) Avaliar as implicações catalíticas da funcionalização e do tratamento mecânico dos materiais perante à reação de cetalização do glicerol com acetona. Assim, busca-se relacionar propriedades zeolíticas, como acessibilidade, hidrofilicidade/hidrofobicidade e acidez, com as particularidades da reação bifásica em estudo.

# 4 MATERIAL E MÉTODOS

## 4.1 Preparação dos catalisadores

### *4.1.1 Preparação das zeólitas ZSM-5 protônica*

A zeólita utilizada foi a ZSM-5 de razão Si/Al = 25 (CBV5524G), na forma amoniacal fornecida pela Zeolyst. Primeiramente, foram realizadas 3 trocas iônicas consecutivas do material com 0,1 mol.$L^{-1}$ de $NH_4NO_3$ durante 1 h cada, a fim de garantir seu completo estado amoniacal. O material foi então calcinado a 500 °C por 2 h sob taxa de aquecimento de 5 ºC.$min^{-1}$ para obtenção da sua forma ácida.

### *4.1.2 Síntese da zeólita MCM-22(P) e MCM-22 na forma protônica*

A precursora MCM-22(P) foi sintetizada com base no procedimento descrito por Rodrigues *et al*. (RODRIGUES et al., 2015). Para isto, 0,531 g de hidróxido de sódio (NaOH, > 98% anidro) foram adicionados a 35,8 g de $H_2O$ deionizada sob agitação magnética até a dissolução total e seguido por 0,425 g de aluminato de sódio ($NaAl_2O_3$, > 99%). A mistura de síntese foi aquecida a 50 °C e, em seguida, 6,58 g de hexametilenoimina (HMI, > 99%) foram adicionados gota a gota sob agitação mecânica vigorosa constante e foi misturado por 30 min. Sob as mesmas condições de temperatura e agitação, 6,65 g de sílica pirolisada ($SiO_2$, 200 $m^2.g^{-1}$) foram adicionados lentamente (entre 28 e 32 min), seguidos por 30 min de agitação sob as mesmas condições para homogeneização completa. A composição molar da pasta de síntese era 50 $SiO_2$: 1 $NaAl_2O_3$: 6 NaOH: 30 HMI: 900 $H_2O$. A mistura final foi transferida para uma autoclave revestida de teflon e mantida a 150 °C por 9 dias sob condições estáticas e autógenas. O material resultante foi lavado com água deionizada até atingir pH 10, seguido de centrifugação a 6000 rpm por 10 min.

Para obter a MCM-22 microporosa, como referência, a precursora foi seca a 60 °C por 24 h. A zeólita MCM-22(P) seca foi então calcinada em atmosfera de ar a 550 °C com uma rampa de aquecimento de 2 °C.$min^{-1}$ e tempo de permanência de 6 h. A partir da MCM-22 calcinada foi realizada a troca iônica (três vezes) com uma solução de 0,1 mol.$L^{-1}$ de $NH_4NO_3$, seguida de lavagem e centrifugação a 6000 rpm por 10 min

após cada troca iônica. Por fim, a amostra foi calcinada a 500 ºC a uma rampa de aquecimento de 5 °C.min$^{-1}$ e mantida por 3 h, resultando na forma protônica da zeólita MCM-22.

### *4.1.3 Síntese da zeólita ITQ-2 na forma protônica*

De acordo com o procedimento estabelecido por Corma *et al.* (CORMA et al., 1998). A zeólita precursora MCM-22(P), ainda úmida, foi submetida inicialmente por um processo inchamento. Para isso, 5,0 g de MCM-22(P) e 28,2 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr, Sigma-Aldrich, > 99 %) foram totalmente incorporados em 97,4 g de água deionizada, seguidos por 61,2 g de uma solução de hidróxido de tetrapropilamônio 20 % em peso (TPAOH, Sigma-Aldrich, > 99 %). A mistura foi colocada sob refluxo a 80 °C por 24 h, com pH igual a 12,3 durante o procedimento. O frasco foi então imerso em um banho ultrassônico (Ultracleanner 1400 A) a 50 °C e 40 kHz por 2 h para promover a esfoliação da zeólita expandida. Em seguida, foi adicionado ácido clorídrico (HCl, 37 %) gota a gota até o valor de pH atingir 2. A mistura foi então lavada várias vezes com água deionizada para remover o surfactante, centrifugada e seca a 80 °C por 12 h. O material resultante foi calcinado a 550 °C por 3 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min$^{-1}$. As zeólitas previamente calcinadas foram então convertidas na forma protônica após três trocas iônicas consecutivas de 1 h cada com uma solução de 0,1 mol.L$^{-1}$ de $NH_4NO_3$ (Sigma-Aldrich, > 99 %) à temperatura ambiente e posterior calcinação a 500 °C (taxa de aquecimento de 2 °C.min$^{-1}$) para 3 h.

### *4.1.4 Tratamento mecânico em moinho de bolas*

As zeólitas aplicadas foram a ZSM-5 (tridimensional), em sua forma ácida, e MCM-22(P) (bidimensional) ainda úmida, após ser previamente aquecida a 60 ºC por 1 h para retirada do excesso de água. Uma massa de 1,8 g de cada estrutura foi adicionada a um jarro, recipiente cilíndrico de volume 0,3 L e diâmetro 6,5 cm, juntamente com 10 bolas de alumina com diâmetro igual a 2 cm cada. O sistema foi então acoplado ao equipamento denominado moinho de bolas para jarros e, posteriormente, submetido a uma rotação transversal ao eixo do jarro a 400 rpm. Os tempos de tratamento mecânico variaram entre 0,5 1, 2, 4 e 8 h.

O procedimento foi repetido em um moinho vibratório (Retsch, modelo MM200), aplicando a zeólita MCM-22(P). O reator cilíndrico tem dimensão de 18 x 160 mm, e a esfera de 10 mm de diâmetro, ambos constituídos de aço.

### *4.1.5 Tratamento químico por funcionalização com organossilano*

A funcionalização foi realizada com o organossilano contendo 12 carbonos ($C_{12}$), o dodeciltrietoxisilano (Sigma-Aldrich, > 95%). Essa etapa de modificação química se baseou no procedimento de Zapata et al. e (ZAPATA et al., 2012) Xu et al.(XU et al., 2016). Para isso, 1 g da zeólita na forma ácida (ZSM-5, MCM-22 e ITQ-2) foi previamente submetida a um tratamento térmico a 130 °C sob vácuo por 3 h, com objetivo de eliminar qualquer presença de água adsorvida. Após essa etapa, o material foi submetido à agitação e imerso em um banho ultrassônico (Ultracleanner 1400A) na presença de 20 mL de tolueno anidro (Sigma-Aldrich, 99,5 %) durante 1 h. Assim que uma máxima dispersão do material foi garantida, adicionou-se 83,1 mg dodeciltrietoxisilano ao sistema, o que equivale a uma proporção de 83,2 µmol por grama de catalisador. O sistema foi, então, submetido à agitação por 24 h em refluxo e à temperatura ambiente. Por fim, o material resultante foi lavado e centrifugado três vezes com 10 mL de etanol e seco em estufa a 60 ºC por 12 h.

## 4.2 Caracterização dos catalisadores

A razão Si/Al das zeólitas sintetizadas foi avaliada por espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX). O espectrômetro utilizado foi da PANalytical modelo MiniPaI4. Tubo de raios-X com ânodo de ródio (Rh).

As medições de difração de raios-X (DRX) das amostras em pó foram realizadas em um Rigaku Modelo SmartLab, usando radiação Cu Kα (40 kV, 15 mA) e faixa de aquisição 2θ de 3 a 40° com tamanho de passo de 0,02° e velocidade 2 °.min$^{-1}$. O CIF (*Crystallographic Information File*) das zeólitas MCM-22 e ZSM-5, que está disponível no banco de dados da Associação Internacional de Zeólitas (IZA, do inglês “*International Zeolite Association*”), permitiu refinar a estrutura do material obtido por meio do método Rietveld, utilizando o *software* TOPAS 4.2.

As medições de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS) das amostras em pó foram realizadas em um modelo XENOCS Nano-InXider SL, usando radiação Cu Kα (50 kV e 0,6 mA) e faixa de aquisição 2θ de 1 a 4°.

O comportamento térmico dos catalisadores foi estudado a partir da análise termogravimétrica (ATG). Esta foi realizada em um equipamento DSC-TGA Q série 600 da TA Instruments. Os catalisadores foram carregados em um porta-amostras de alumina (5 a 10 mg) e então deixados para equilibrar em 20 $mL.min^{-1}$ de fluxo de ar seco até a massa ficar estável (20 min). A temperatura foi elevada a uma taxa de 10 $ºC.min^{-1}$ a 100 °C e mantida por 1 h e posteriormente a 850 ºC sob ar seco (20 $mL.min^{-1}$) e mantida por 30 min.

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas por fisissorção de nitrogênio. Foram realizadas medidas a 77 K dos materiais em um instrumento ASAP 2010 Micromeritics. Previamente os catalisadores foram desgaseificados, sob vácuo, por 12 h a 250 °C. Para as amostras funcionalizadas a temperatura de desgaseificação foi de 80 °C para evitar com que os grupos orgânicos dessorvessem.

A coordenação do alumínio na zeólita foi avaliada por ressonância magnética nuclear de $^{27}Al$ no estado sólido (RMN MAS $^{27}Al$). As amostras em pó foram embaladas em rotores de zircônia de 4 mm. Todos os experimentos foram realizados a 25 °C com uma taxa de rotação de 10 kHz. Os espectros foram coletados em um Bruker Avance III 400 MHz equipado com uma sonda padrão de rotação de ângulo mágico (MAS) Bruker de 4 mm, operando a 104,21 MHz para 27Al.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para examinar a formação das camadas das amostras, tamanhos de cristal e morfologias. 0,050 mg de amostras foram previamente dispersos em álcool isopropílico e ultrassônicos por 30 min. Gotículas da dispersão foram depositadas em um porta-amostras de alumínio e analisadas em um microscópio FEI Magellan 400L operado a 25 kV. A contagem de partículas, assim como a medição da média de seu diâmetro, foi realizada por meio do *software ImageJ* a partir das imagens de microscopia.

A acidez das zeólitas não-funcionalizadas foi determinada a partir de medidas de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-$NH_3$) com o objetivo de quantificar. Para isso, foi realizado um pré-tratamento de 200 mg dos catalisadores a 300 °C, sob vazão de 60 mL/min de He por 1 h, seguido de arrefecimento até 100 °C. Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma vazão de hélio puro por 2 h a 100 °C com o objetivo de remover a amônia adsorvida. Em seguida, as moléculas de

amônia adsorvidas nos sítios ácidos foram dessorvidas a partir do aquecimento das amostras até 500 °C, a uma rampa de 10 °/C. A dessorção de $NH_3$ foi monitorada por meio de um espectrômetro de massa Pfeiffer Vacumm conectado na saída do reator.

Complementarmente, a acidez das amostras pré-funcionalização também foi estimada por quimissorção de piridina (Pi) e 2,6-di-tert-butilpiridina (DTBPi) monitorada *in situ* por espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) registrados com um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR equipado com um Detector MCT, com resolução espectral de 4 $cm^{-1}$. As medições foram realizadas usando discos autoportantes de cerca de 20 mg de pó. As amostras foram previamente desgaseificadas a 450 °C por 4 h sob vácuo de $10^{-5}$ Torr. Os espectros de amostras desgaseificadas foram coletados em temperatura ambiente e usados para caracterização de hidroxila e posterior subtração após adsorção de moléculas sonda. Moléculas de sonda foram entregues na célula à temperatura ambiente (1 Torr para Pi e 0,2 Torr para DTBPi) (LAKISS et al., 2020) seguido por um tratamento a 150 ° C por 30 min para difusão. Os espectros de Pi e DTBPi quimisorvidos foram adquiridos após a etapa de dessorção a 150 °C por 15 min sob vácuo. A concentração total dos sítios ácidos de Brønsted (BAS) e Lewis (LAS) foi calculada via integração dos picos em aproximadamente 1545 e 1454 $cm^{-1}$, levantados em experimentos de quimissorção de Pi, com coeficientes de extinção de 1,72 para LAS e 1,30 $cm.\mu mol^{-1}$ para quantificação BAS pela equação de Beer-Lambert (DATKA et al., 1992). O pico levantado em torno de 1540 $cm^{-1}$ no experimento de quimissorção DTBPi foi usado para quantificação de BAS externo (EBAS) usando o coeficiente de extinção de 1,30 $cm.\mu mol^{-1}$ (SHCHERBAN et al., 2018).

A funcionalização das zeólitas com dodeciltrietoxissilano foi confirmada por FTIR, utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70 equipado com detector de triglicina sulfato dopado com L-alanina deuterada (DLaTGS). Os espectros foram adquiridos de 2600 a 4000 $cm^{-1}$ em modo de transmitância usando pastilhas de KBr com 5% em massa de zeólita.

A hidrofobicidade-hidrofilicidade das amostras foram medidas por ângulo de contato utilizando um equipamento da DataPhysics OCA acoplado a uma câmera CCD. Cerca de 20 µL de glicerol foi usado como solvente para avaliar a afinidade da superfície do catalisador. O ângulo de contato entre a pastilha de amostra e a gota de fluido foi calculada com base na média de 3 medições.

## 4.3 Avaliação catalítica

A reação catalítica de condensação de glicerol com acetona (Reação 1) foi realizada em um reator batelada de 2 mL. Em um experimento típico, 200 mg de glicerol e 2,37 g de acetona (razão mássica glicerol/acetona de 1:6) foram adicionados ao reator contendo 20 mg de catalisador. A mistura foi agitada magneticamente por até 2 h a 40 °C. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás (GC-2014, Shimadzu) equipado com uma coluna capilar (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 1 µm) e detector de ionização em chamas. Antes de cada injeção, uma massa igual a 0,09 g de n-butanol foi adicionada como padrão interno para a realização de balanço quantitativo de massa de glicerol, acetona e produtos da condensação, solketal ((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metanol) ou dioxano (2,2-dimetil-dioxan-5-ol). Os tempos de retenção de todos os produtos foram confirmados usando padrões. A conversão do glicerol e a seletividade a solketal foram calculadas a partir das equações 1 e 2:

$$Conversão\ do\ glicerol\ (\%) = \frac{n_{Gl}^{entrada} - n_{Gl}^{saída}}{n_{Gl}^{entrada}} \quad \text{(Equação 1)}$$

$$Seletividade\ do\ solketal\ (\%) = \frac{n_{sol}}{n_{sol} + n_{dio}} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde na Equação 1 $n_{Gl}^{entrada}$ é o número de mols de glicerol no início da reação, $n_{Gl}^{saída}$ número de mols de glicerol após a reação. Na equação 2, $n_{sol}$ e $n_{dio}$ são o número de mols de solketal e dioxano produzidos após a reação, respectivamente.

Para o cálculo da frequência de reação (*turnover frequency*, TOF), com base na conversão de glicerol, os dados cinéticos serão ajustados pela Equação 3, em que X (%) é a conversão e *t* o tempo (em min). Os parâmetros a e b foram obtidos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados, considerando cinco medidas de conversão em tempos diferentes (5, 10, 20, 40 e 80 min). A frequência de reação no tempo zero será calculada de acordo com Equação 4, em que $N_0$ corresponde ao número de moles de glicerol adicionados ao reator e mol $H^+$ é a quantidade de prótons do catalizador usado, estimado a partir da quantidade de átomos de alumínio tetraedricamente coordenados na estrutura zeolítica. A Equação 4 de $TOF_0$ possui a

divisão por 100, pois a conversão será calculada em base percentual. O TOF foi calculado no tempo zero porque as experiências catalíticas serão realizadas em um reator descontínuo e o a concentração de glicerol é a mesma para todas as amostras apenas no tempo zero, permitindo uma comparação mais confiável do desempenho dos diferentes catalisadores.

$$X(\%) = \frac{a\ .\ t}{b + t} \qquad \text{(Equação 3)}$$

$$TOF_0 = \frac{N_0 \left(\frac{dX(\%)}{dt}\right)_{t=0}}{[BAS].100} \qquad \text{(Equação 4)}$$

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1 Estrutura MWW

### *5.1.1 Síntese da MCM-22(P) e a esfoliação química*

Os difratogramas de raios-X dos materiais MCM-22(P), MCM-22 e ITQ-2 são apresentados na Figura 11a e comparados com o CIF da estrutura MCM-22. O material precursor e o calcinado apresentam padrão de difração característico da estrutura MWW, como os picos na região 2Θ de 3-7° e 26º, referentes aos planos (001), (002) e (310) (LAWTON et al., 1996; LEE et al., 2022; RODRIGUES et al., 2015). A boa semelhança entre o padrão de difração das amostras sintetizadas com o CIF (IZA, ano) da estrutura sugere o êxito da síntese. Todavia, dois picos presentes nas amostras sintetizadas não são correspondidos pela estrutura simulada. Estes aparecem na posição 12,2° e 4,2° na amostra MCM-22(P), o qual é deslocada para 5,5° após a calcinação. A presença dos dois picos pode indicar um processo de contaminação durante a síntese dos materiais. Todavia, após o levantamento bibliográfico de todas as possíveis estruturas contaminantes nenhuma apresentou correspondência aos picos citados. As possíveis estruturas contaminantes analisadas foram: MFI, FER, MOR, α-quartzo e MCM-49 (CORMA; CORELL; PEREZPARIENTE, 1995; MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999; OSTROUMOVA; MAKSIMOV, 2019; RODRIGUES et al., 2018).

O difratograma da MCM-22(P) apresenta picos finos e largos (Figura 11a), os quais são convertidos apenas a picos finos e de maior intensidade após a calcinação (Figura 11b) (LAWTON et al., 1996). Isso pode ser observado, por exemplo, pela substituição da longa cauda em ~26,5° por três picos finos no material 3D. Tal efeito é justificado pela maior cristalinidade do material MCM-22 a partir do alto ordenamento das lâminas MWW interconectadas (LAWTON et al., 1996; OSTROUMOVA; MAKSIMOV, 2019). Importante ressaltar, ainda, o deslocamento de alguns picos referentes aos planos (001) e (002) após a calcinação. Esse processo ocorre devido à condensação das lâminas durante o tratamento térmico, levando a uma redução do

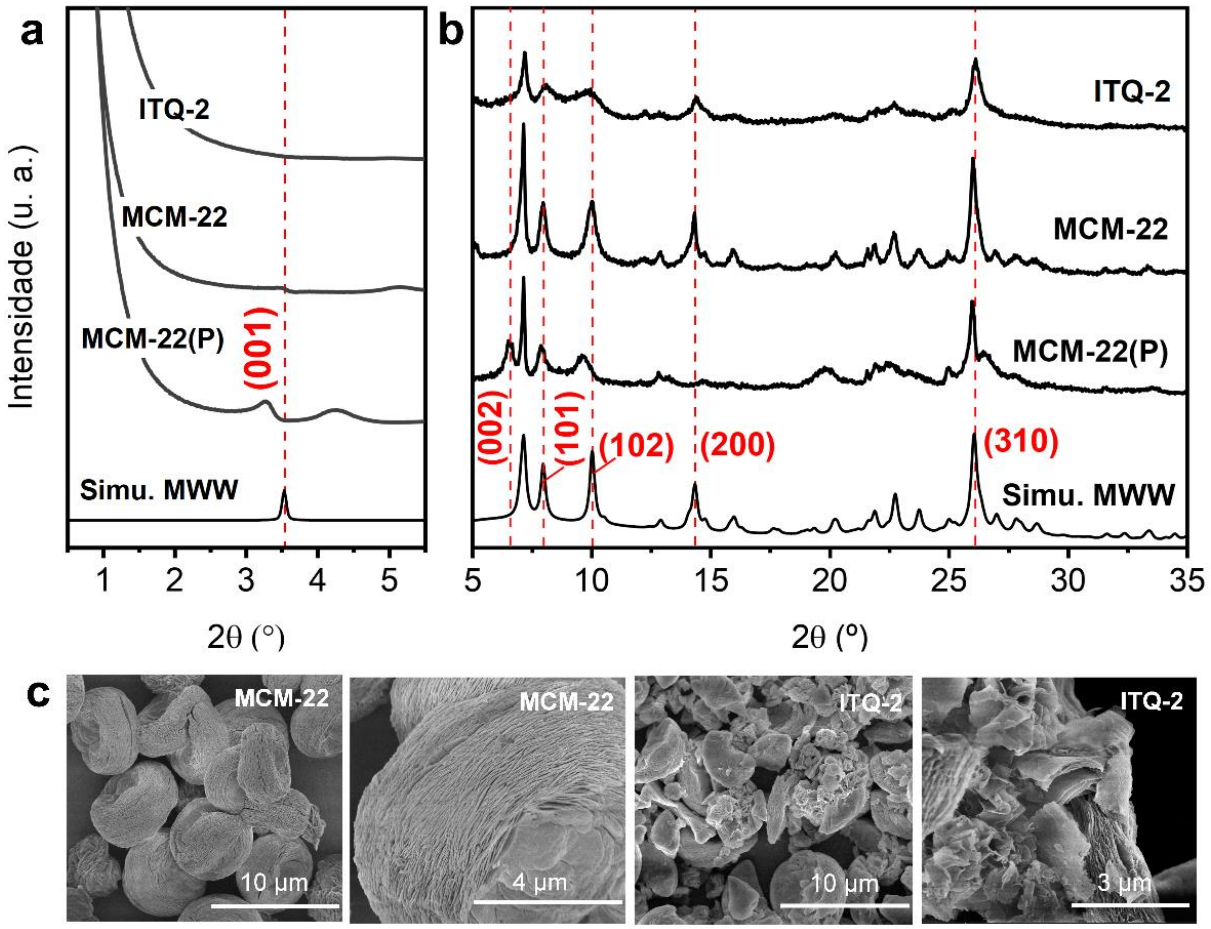
eixo *c*, e, consequentemente, o deslocamento dos planos (00$l$) a valores maiores de 2Θ.

Em relação à amostra ITQ-2, é observado o alargamento e diminuição da intensidade para todos os picos do material, indicando uma significativa redução da ordenação à longa distância. Esse efeito está de acordo com o que é reportado pela literatura, e é causado pela desorganização das lâminas durante o processo de esfoliação química (CORMA et al., 1998; HAO et al., 2014; LEE et al., 2022; RODRIGUES et al., 2015). A perda da ordenação laminar justifica o desaparecimento do pico referente ao plano (001). No entanto, foi identificada a presença de picos característicos da estrutura MWW remanescentes relacionados a espécies laminadas organizadas, como em 8,1° e 9,8°. Estes estão relacionados à difração dos planos (101) e (102), e indicam ordenação ao longo do eixo *c* (LEE et al., 2022). Visto isso, é possível concluir que o processo da esfoliação química não foi completa.

Estudos mostram que o grau de esfoliação tem uma importante dependência da razão Si/Al do material MCM-22(P), em que razões menores (próximas de 15) restringem o processo da esfoliação, ao passo que razões elevadas (próximas de 50) o facilitam (FRONTERA et al., 2007; ONIDA et al., 2003; R SCHENKEL et al., 2002; WANG BAOYU et al., 2009). Medidas de fluorescência de raios-X realizadas no material precursor utilizado no presente trabalho indicaram uma razão de Si/Al = 27, próximo do valor almejado durante a síntese, 25. Dessa maneira, supõe-se que a razão do material tenha influenciado a eficiência da esfoliação. Em congruência aos nossos resultados, Onida et al. (2003), e Liu et al. (2006) reportaram uma esfoliação incompleta para amostras de razão igual a 25.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura estão expostas na Figura 11c. O material MCM-22 apresentou morfologia esperada para sua estrutura, elevada organização e empilhamento de lâminas. Por outro lado, as imagens da ITQ-2 revelam uma elevada aleatoriedade na distribuição de suas lâminas (HAO et al., 2014), sugerindo o êxito da esfoliação química. Entretanto, observou-se algumas partículas com organização laminar nesta última, indicando a presença de MCM-22.

**Figura 11** - a) Difração de raios-X a baixo ângulo com 2Θ variando de 0,0° - 5,5° obtido por SAXS, b) Difração de raios-X com 2Θ de 4,0° – 35,0° e c) Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras MCM-22 e ITQ-2.



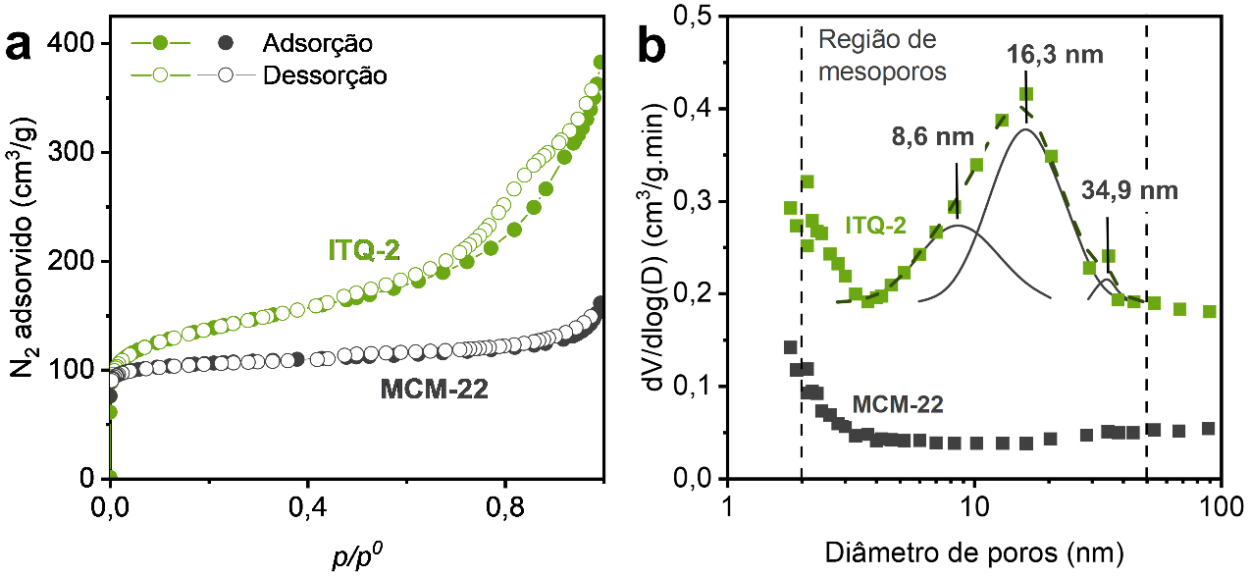

**Fonte:** O Autor

Informações texturais foram obtidas a partir da fisissorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção e dessorção dos materiais sintetizados estão apresentadas na Figura 12a. A MCM-22 apresenta uma isoterma do tipo I, de acordo com a classificação IUPAC (THOMMES et al., 2015), identificada pelo preenchimento dos microporos em baixas pressões e estagnação do volume adsorvido em pressões mais elevadas. Tal comportamento é típico dos materiais microporosos. Enquanto a ITQ-2 apresenta uma combinação das isotermas do tipo I e IV, em que a capacidade de adsorção de $N_2$ em baixas pressões se soma ao aumento de volume em pressões mais elevadas. Este comportamento indica a presença tanto de micro quanto de mesoporos. Além disso, a histerese do tipo H3 denota mesoporos formados por partículas em forma de placa (ANTUNES et al., 2012; CYCHOSZ et al., 2017; HAO et

al., 2014). Esses resultados indicam que a desorganização das lâminas foi eficaz na formação de regiões mesoporosas no material.

Informações quantitativas obtidas por meio do método *t-plot* estão expostas na Tabela 1. É notável uma perda de 25% do volume de microporos para a ITQ-2 em comparação ao material puramente microporoso. Isso se deve à condensação não-superposta das lâminas, impossibilitando a formação de canais microporosos extensos. Por outro lado, a esfoliação possibilitou a formação de volume de mesoporos de 0,38 $cm^3.g^{-1}$, assim como o alcance de uma área externa de 5,44 vezes maior que a do material microporoso. Esta proporção em área pode ser útil na estimativa do grau de esfoliação zeolítica. Segundo Corma e colaboradores (CORMA et al., 2000b) pode-se considerar uma esfoliação completa quando o aumento de área externa é de 10 vezes em relação ao material MCM-22. Nesta perspectiva, o grau alcançado no presente estudo foi de 54,4 %, enquanto para outros trabalhos da literatura foi encontrada uma variação de esfoliação entre 55 e 80 %.

**Figura 12** - a) Isotermas de fisissorção de nitrogênio e b) Distribuição do volume de poros por meio do método BJH para as amostras de MWW.




**Fonte:** O Autor.

**Tabela 1** - Aspectos texturais dos catalisadores.

| Catalisadores | Volume de microporos ($cm^3.g^{-1}$)[a] | Volume de mesoporos ($cm^3.g^{-1}$)[b] | Área externa ($m^2.g^{-1}$)[a] | Diâmetro de microporos (nm)[c] | Diâmetro de mesoporos (nm)[b] |
|---|---|---|---|---|---|
| MCM-22 | 0,133 | 0,06 | 42 | 0,40 x 0,50<br>0,40 x 0,55 | - |
| ITQ-2 | 0,099 | 0,39 | 229 | 0,40 x 0,50 | 8,6<br>16,3<br>34,9 |

[a] Método t-plot; [b] Distribuição BJH; [c] Pergher e Schwanke (2018)

**Fonte:** O Autor.

A Figura 12b apresenta a distribuição de diâmetro de poros de ambos os materiais obtida por meio do método BJH no ramo da adsorção. A MCM-22 não apresentou adsorção significativa de $N_2$ na região dos mesoporos, indicando a inexistência destes. Para a ITQ-2, foi encontrada uma ampla faixa de diâmetros de poros, o qual varia de 4 a 37 nm, apresentando um diâmetro médio de 15 nm. Três famílias de poros principais foram deconvoluídas com valores de máximos em: 8,6; 16,3 e 34,9 nm. A ampla faixa de diâmetros de mesoporos evidencia o caráter não-controlado do processo *top-down* realizado, como também identificado por (RODRIGUES et al., 2015). Em oposição à conclusão obtida, Hao e colaboradores (HAO et al., 2014) obtiveram mesoporos uniformes após a esfoliação química.

Foi realizada análise de FTIR das amostras na região das hidroxilas (3400 – 3900 $cm^{-1}$), cujos espectros estão expostos na Figura 13a. A fim de eliminar a presença de água sobre as amostras, os catalisadores foram previamente tratados termicamente (450 ºC) à vácuo. Antes de tudo, a banda em 3746 $cm^{-1}$ se refere ao estiramento das ligações OH de silanois isolados (CORMA et al., 1999; RODRIGUEZ et al., 2000). O aumento na intensidade desta região após a esfoliação química ressalta a grande quantidade de silanois remanescentes na amostra ITQ-2 devido ao baixo grau de condensação das lâminas. A banda do número de onda 3620 $cm^{-1}$ é associada à vibração OH em ponte, isto é, às espécies responsáveis pelos sítios de Brønsted (AYRAULT et al., 2004). A elevada diminuição de intensidade indica que o material ITQ-2 pode ter perdido muitos de seus sítios ácidos durante o tratamento químico (CORMA et al., 1999). Por fim, a banda pouco pronunciada em 3669 $cm^{-1}$

pode ser associada às hidroxilas ligadas a diferentes espécies de alumínio (AYRAULT et al., 2004; MELONI et al., 2001; RODRIGUEZ et al., 2000).

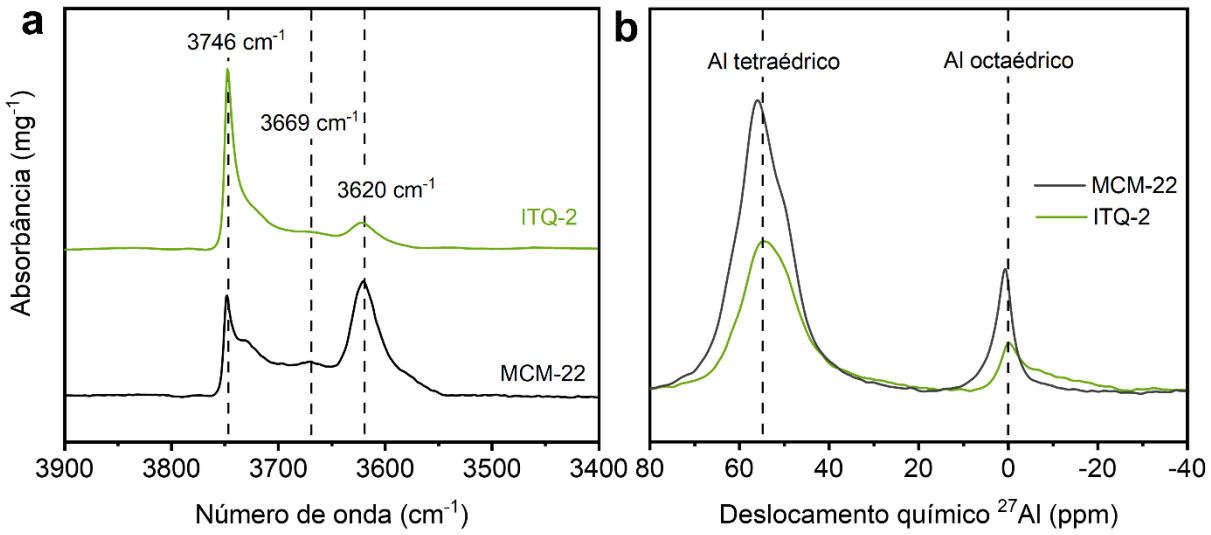
A fim de elucidar à coordenação do alumínio nas zeólitas a técnica RMN $^{27}Al$ foi aplicada. Os espectros gerados são apresentados na Figura 13b. Antes de tudo, Ravi e colaboradores (RAVI; SUSHKEVICH; VAN BOKHOVEN, 2020) classificaram as diferentes espécies de alumínio na zeólita em três grupos principais: (i) alumínio na rede, relacionado as espécies Al tetracoordenadas na estrutura zeolítica e conectadas somente a O-Si; (ii) alumínio extra-rede, referente a espécies de alumínio completamente desalojadas da rede zeolítica, formando hidróxidos ou óxidos de alumínio, e que apresentam coordenações variadas a depender das condições que se encontram; (iii) alumínio associado à rede, que faz referência a espécies da alumínio parcialmente conectadas à rede, visto que o Al não está ligado somente a O-Si, mas também a OH ou coordenado a $H_2O$, podendo apresentar números de coordenações variados.

Visto isso, os espectros apontam dois picos principais com deslocamento químico em aproximadamente 54 e 0 ppm. O primeiro diz respeito ao alumínio tetracoordenado que pode ser associado às espécies de alumínio na rede (i) (KENNEDY et al., 1999; KOLODZIEJSKI et al., 1995). Enquanto aquele em 0 ppm se refere ao alumínio octaédrico, associado a espécies de alumínio extra-rede (ii) e/ou associado à rede (iii). O alargamento de ambos os picos está relacionado com os diferentes ambientes químicos que as espécies de alumínio tetra- ou hexacoordenado se encontram na rede da zeólita ou fora desta (KENNEDY et al., 1999; RODRIGUES et al., 2019). A Tabela 2 traz as áreas de integração dos espectros de RMN e a razão Si/Al determinada por fluorescência de raios-X. Os resultados apontam uma maior quantidade de espécies octaédricas no material ITQ-2 em relação ao MCM-22, o que também foi identificado por Lee e colaboradores (LEE et al., 2022). Embora não seja possível distinguir entre alumínio extra-rede ou associado à rede nas condições que foram realizadas o experimento, o fato é que o tratamento *top-down* provocou considerável mudança na coordenação do metal na zeólita e uma provável perda de acidez de Brønsted. Além disso, vale destacar o maior alargamento do pico em 0 ppm para ITQ-2, indicando a existência de múltiplas espécies de Al octaédrico.

Considerando as variações extremas de pH a que o material foi submetido para a formação da ITQ-2, é apontado que a desaluminização (CORMA et al., 1998; ONIDA et al., 2003) ou dessilicalização (LEE et al., 2022; R SCHENKEL et al., 2002) sejam

responsáveis pela alteração da coordenação do alumínio. De forma congruente, a diminuição da razão Si/Al para o material ITQ-2 indica uma severa dessilicalização do material reduzindo o número de átomos de silício (FRONTERA et al., 2007; R SCHENKEL et al., 2002).

**Figura 13** - Espectros na região do infravermelho 3400 a 3900 $cm^{-1}$ e b) Espectros de ressonância magnética nuclear de $^{27}Al$ das amostras MCM-22 e ITQ-2.




**Fonte:** O Autor

**Tabela 2** - Composição química e coordenação do alumínio nos catalisadores.

| Catalisadores | Razão Si/Al[a] | Al Tetraédrico (%)[b] | Al Octaédrico (%)[b] |
|---|---|---|---|
| MCM-22 | 30 | 86,2 | 13,8 |
| ITQ-2 | 23 | 80,9 | 19,1 |

[a] Determinado por fluorescência de raios-X; [b] Determinado por RMN de $^{27}Al$ (Figura 13b)

**Fonte:** O Autor.

As três técnicas: TPD-$NH_3$, FTIR-Pi e FTIR-DTBPi, foram utilizadas para a quantificação dos sítios ácidos dos catalisadores, em que as duas primeiras quantificaram os sítios totais, enquanto a última os sítios externos. Os resultados são expressos na Figura 14 e Tabela 3. Tanto para TPD-$NH_3$ quanto para FTIR-Pi é observado o mesmo comportamento, a diminuição da acidez para o catalisador ITQ-2 em contraste à MCM-22 (CORMA et al., 2000a, 2000b). Esta conclusão corrobora os resultados de RMN de $^{27}Al$ e FTIR (Figura 13). Como já discutido anteriormente, o tratamento agressivo da esfoliação leva ao desprendimento do alumínio da rede e,

por consequência, reduz o número de sítios de Brønsted (CORMA et al., 1999; LIU et al., 2006). Vale ressaltar que a diferença no valor total alcançado pelas duas técnicas encontra fundamento na diferença do tamanho cinético de ambas as moléculas sonda. A molécula de amônia apresenta diâmetro cinético (0,38 nm (RODRIGUES et al., 2019)) menor que o tamanho dos microporos das estruturas, o que possibilita uma livre difusão da $NH_3$ pelo sistema de poros e um acesso facilitado a todos os sítios ácidos. Em contraste, a molécula de piridina tem diâmetro cinético (0,54 nm(RODRIGUES et al., 2019)) similar à entrada dos poros (0,40 x 0,55 nm), o que implica uma maior dificuldade de difusão interna nos catalisadores e levando a uma quantificação inferior.

A técnica de FTIR-Pi nos possibilita distinguir entre os sítios de Brønsted (~1550 $cm^{-1}$) e de Lewis (~1450 $cm^{-1}$). Visto isso, interessante notar que, apesar da diminuição de acidez total do catalisador hierárquico, seu número de sítios de Lewis aumentou. Esse resultado indica que grande parte das espécies octaédricas de alumínio apresentam acidez de Lewis. Vale ressaltar que outros estudos também relatam o aumento na concentração de LAS após o tratamento químico de esfoliação (CORMA et al., 1999; HAO et al., 2014).

No que diz respeito à acidez externa, a molécula 2,6-di-tert-butilpiridina (DTBPi) estimou um maior número de sítios ácidos de Brønsted externos (EBAS) para a ITQ-2 do que para MCM-22. Isso porque o elevado diâmetro cinético (1,05 nm (SCHWANKE; PERGHER, 2018)) da molécula sonda a impossibilita se ligar aos sítios no interior dos microporos, sendo limitada somente à superfície externa ou nas regiões mesoporosas, como é o caso da ITQ-2 (CORMA et al., 2000b). Ademais, o aumento da acidez externa está intimamente relacionado com a abertura das semicavidades de 12 membros para o espaço externo (LEE et al., 2022). Por fim, a razão EBAS/BAS evidencia a maior acessibilidade dos sítios de Brønsted do catalisador ITQ-2 em contraste aos da MCM-22.

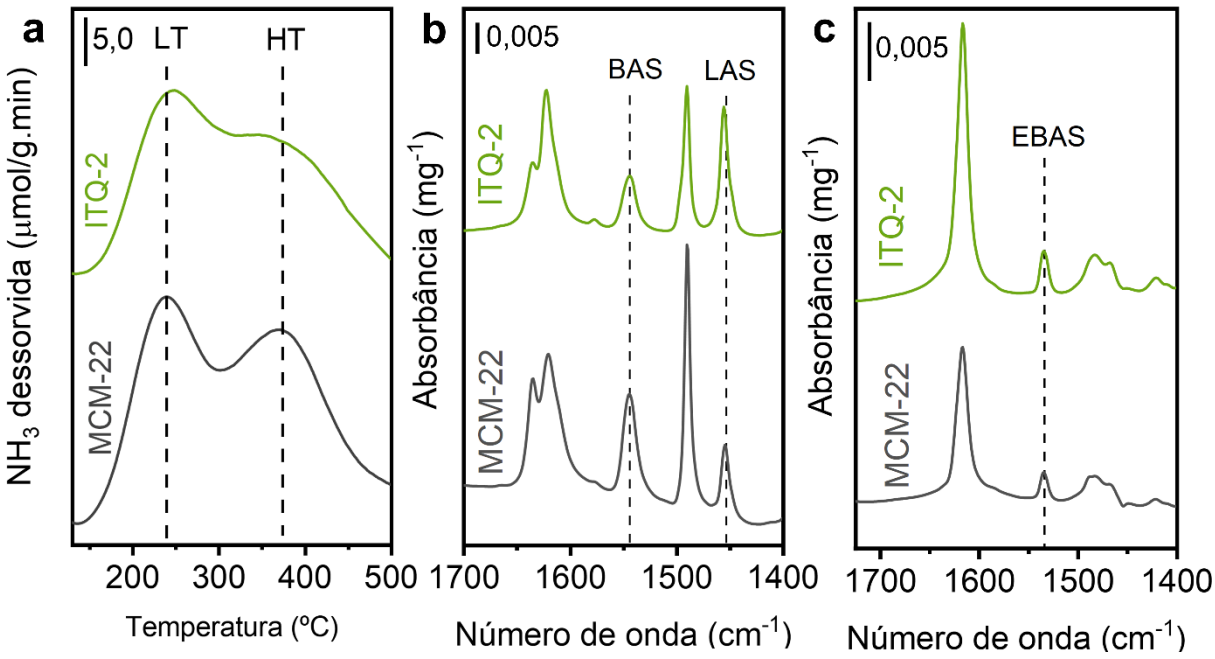
**Tabela 3** - Quantificação dos sítios ácidos por TPD-$NH_3$, FTIR-Pi e FTIR-DTBPi

| Cat. | TPD-$NH_3$ (µmol $NH_3 \cdot g^{-1}$) | | FTIR – Pi[c] (µmol·$g^{-1}$) | | FTIR -DTBPi[c] (µmol·$g^{-1}$) | Razão molar |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | BT[a] 170-290 ºC | AT[b] 290-500 ºC | Sítios de Brønsted (BAS) | Sítios de Lewis (LAS) | SAB Externos (EBAS) | EBAS / BAS |
| MCM-22 | 219 | 445 | 396 | 120 | 16 | 0,04 |
| ITQ-2 | 190 | 378 | 203 | 248 | 27 | 0,13 |

[a.] Sítios de baixa temperatura; [b.] Sítios de alta temperatura e [c.] 150 °C.

**Fonte:** O Autor.

**Figura 14** - a) Curvas de dessorção a temperatura programada de amônia, e Espectros na região do infravermelho com adsorção de b) piridina (Pi) e c) 2,6-di-tert-butilpiridina (DTBPi).




**Fonte:** O Autor.

### *5.1.2 Funcionalização dos materiais MCM-22 e ITQ-2 com organossilano*

A presença do organossilano nas estruturas MCM-22 e ITQ-2 foram identificadas por FTIR. Os espectros de IR gerados são mostrados na Figura 15a. As amostras MCM-22F e ITQ-2F apresentam três bandas principais de estiramento da

ligação C-H entre 2850-3000 $cm^{-1}$, devido à cadeia carbônica do organossilano (BONACCORSI et al., 2016; XU et al., 2016; ZHANG et al., 2008). As bandas com número de onda iguais a 2930 e 2861 $cm^{-1}$ estão associados aos modos vibracionais assimétrico e simétrico dos grupos metilenos ($CH_2$), respectivamente (BARBOSA, 2013). Enquanto a banda em 2976 $cm^{-1}$ está associada à vibração simétrica do grupo metil ($CH_3$) (SONG et al., 2005; ZAPATA et al., 2012). A presença das bandas referentes aos modos vibracionais C-H nas amostras funcionalizadas e ausência destas nas amostras não-tratadas comprovam a presença dos organossilanos nos catalisadores MCM-22F e ITQ-2F.

Interessante notar que na região de estiramento de grupos O-H de água adsorvida, as bandas largas das amostras MCM-22F e ITQ-2F são menos intensas que as bandas dos materiais MCM-22 e ITQ-2. Isso é um indício preliminar de que as funcionalizadas têm menor capacidade de adsorção de água do que as não-funcionalizadas (YAN et al., 2017).

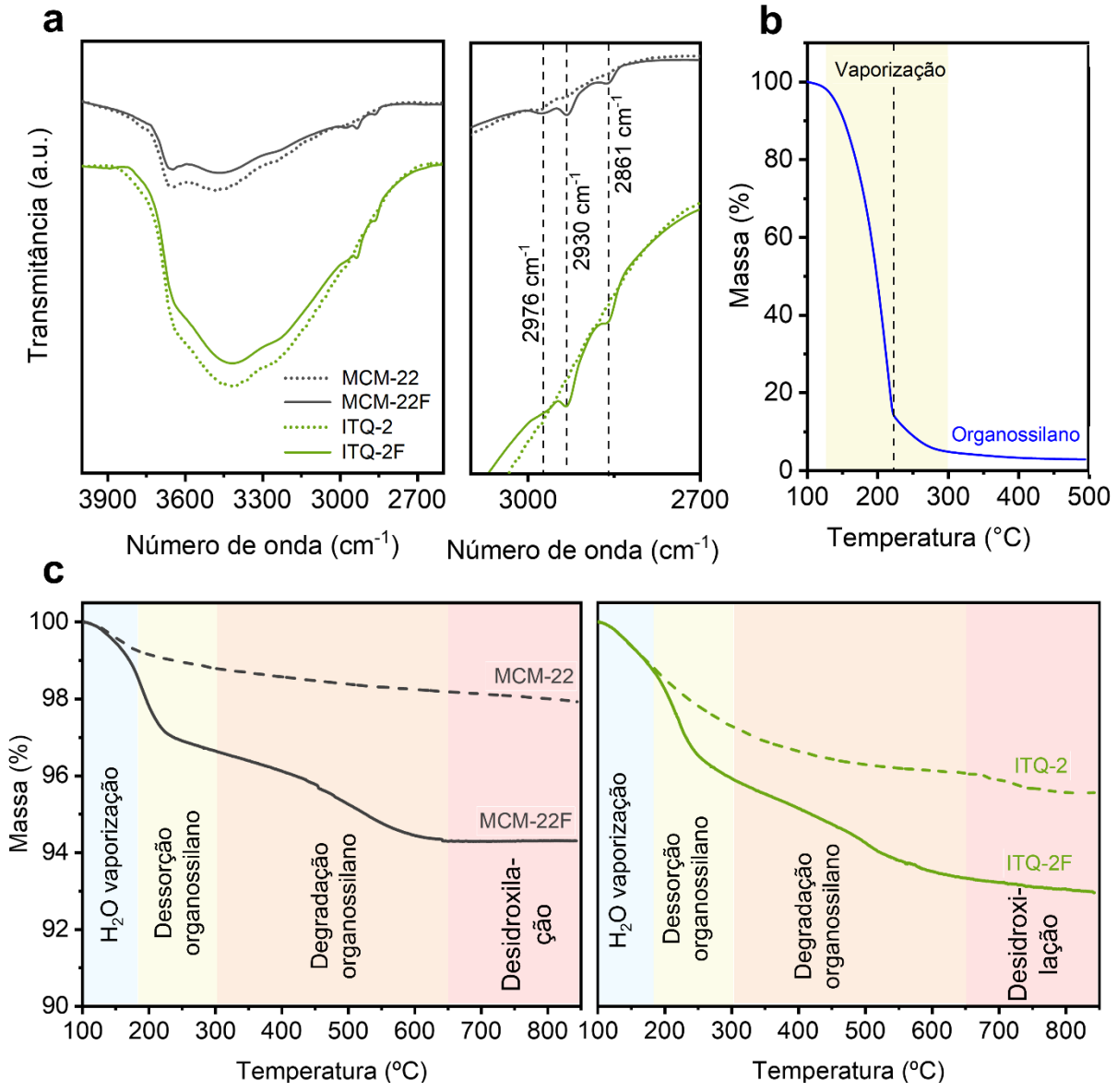
Foi averiguada a estabilidade térmica do organossilano puro e ancorado aos catalisadores por meio da análise termogravimétrica. Inicialmente, uma amostra de dodeciltrietoxissilano puro foi analisada a uma variação de temperatura de 100 a 500 °C, Figura 15b. Foi identificada uma perda de massa majoritária entre 115 e 300 °C, 95,3 %. O perfil da curva do termograma apresenta um comportamento de vaporização, o que indica que até 300 °C a maior parte do composto é vaporizada sem indício de decomposição. Yamazaki et al. (2016) identificaram que durante o processo de aquecimento da amostra, os monômeros de organossilano tendem a condensar, formando espécies oligoméricas de maior massa molecular. Vito isso, dois estágios do processo de vaporização do composto foram propostos: (i) 115-220 °C, correspondente à vaporização de monômeros de organossilano; (ii) 220-300 ºC, referente à vaporização dos oligômeros do organossilano. O primeiro estágio corresponde à maior porcentagem de perda de massa, 86 %, enquanto o segundo a menor, 9,3%. A massa residual a temperaturas superiores é atribuída a óxido de silício que é formado durante o processo de oligomerização.

A partir disso foram analisados os termogramas dos catalisadores funcionalizados em contraste aos não-funcionalizados. Foram identificadas quatro regiões principais de perda de massa nos termogramas da Figura 15c. Na primeira região, entre 100-180 °C, há um processo combinado de dessorção de água e de organossilano. Após a eliminação de toda a água, entre 180-300 ºC ocorre a

dessorção apenas dos monômeros e oligômeros de organossilano, os quais correspondem a uma porcentagem de massa de 2,06 % e 1,59 % dos materiais MCM-22F e ITQ-2F, respectivamente. Segundo Yamakazi et al. (2016) e Builes et al. (2012), as espécies dessorvidas nessa etapa correspondem à fração do organossilano não ligada aos grupos silanois do catalisador durante o processo de funcionalização. A partir de 300 °C a 650 °C predomina o processo de degradação em múltiplas etapas dos organossilanos quimissorvidos na estrutura zeolítica, os quais correspondem a uma porcentagem de massa de 2,36 % e 1,39 % das amostras. Por fim, acima de 650 ºC nenhuma substância orgânica está presente no material e ocorre apenas processo de desidroxilação de silanois da estrutura zeolítica. As regiões de temperatura identificadas por esse trabalho estão de acordo com outros trabalhos da literatura (BUILES et al., 2012; RAHAMAN et al., 2020; ZAPATA et al., 2012).

Importante destacar que na região de 100 a 180 °C para as amostras não-funcionalizados ocorre uma perda de massa apenas por vaporização de água, 1,7 % para MCM-22 e 2,6 % para ITQ-2. A maior porcentagem de perda para o material ITQ-2 sugere uma maior capacidade de adsorção de água devido à elevada presença de grupos SiOH na estrutura.

**Figura 15** - Espectros na região do infravermelho 2650 a 3950 $cm^{-1}$ dos catalisadores, b) Análise termogravimétrica do organossilano de 100 a 500 °C e c) Análises termogravimétricas dos catalisadores de 100 a 850 °C.




**Fonte:** O Autor.

Novas medidas de fisissorção de nitrogênio foram realizadas nos materiais, a fim de avaliar as mudanças texturais após o tratamento químico. O perfil das isotermas de ambas as estruturas foi mantido, tipo I para MCM-22 e tipo I e IV para ITQ-2 (Figura 16a). No entanto, a capacidade de adsorção dos materiais foi significativamente impactada, como exposto na Tabela 4. A MCM-22F e ITQ-2F tiveram uma elevada perda do volume de microporos, o qual é atribuído pela ancoragem das moléculas de organossilano na região de entrada dos poros (BUILES et al., 2012). Outros trabalhos

relatam o mesmo efeito para diferentes organossilanos em variadas estruturas zeolíticas (BUILES et al., 2012; CAUVEL et al., 1995; MONTANARI et al., 2005; RAHAMAN et al., 2020; YAN et al., 2017). Builes e colaboradores (BUILES et al., 2012) aprofundam em seu estudo os mecanismos de obstrução dos poros. Segundo os autores, este efeito pode ser causado de duas maneiras principais: (i) formação de oligômeros na região de entrada dos poros pela condensação de organossilanos mono- ou dicoordenados; ou (ii) pela formação de barreiras dos alcóxidos laterais de monômeros nas proximidades dos poros. A Figura 16b ilustra os processos de obstrução e as possíveis ancoragens dos organossilanos na superfície zeolítica.

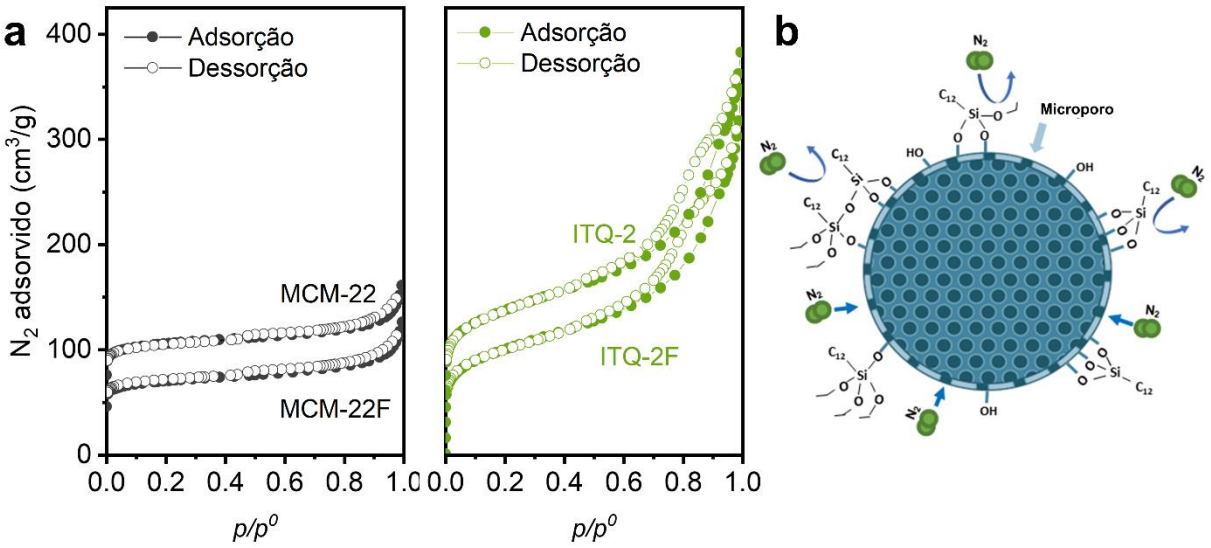
Observa-se também diminuição do volume de mesoporos após a funcionalização, porém em uma proporção menor (~7 %). Isso mostra que o efeito da funcionalização bloqueia mais os microporos do que os mesoporos. Além disso, a área externa foi pouco impactada.

**Tabela 4** – Aspectos texturais dos catalisadores funcionalizados e não-funcionalizados

| **Catalisadores** | **Volume de microporos ($cm^3.g^{-1}$) / $V_{mic}$ perdido** | **Volume de mesoporos ($cm^3.g^{-1}$) / $V_{mes}$ perdido** | **Área externa ($m^2.g^{-1}$) / área perdida** |
|---|---|---|---|
| MCM-22 | 0,13 | 0,06 | 42,1 |
| MCM-22F | 0,08 / (-39 %) | 0,06 | 41,7 / (-1 %) |
| ITQ-2 | 0,10 | 0,39 | 229,2 |
| ITQ-2F | 0,05 / (-50 %) | 0,36 / (-7 %) | 223,6 / (-2 %) |

**Fonte:** O Autor.

**Figura 16** - a) Isotermas de fisissorção de nitrogênio dos catalisadores e b) Esquema de ancoramento dos organossilanos e obstrução dos poros na zeólita.




**Fonte:** O Autor.

### *5.1.3 Estudo catalítico*

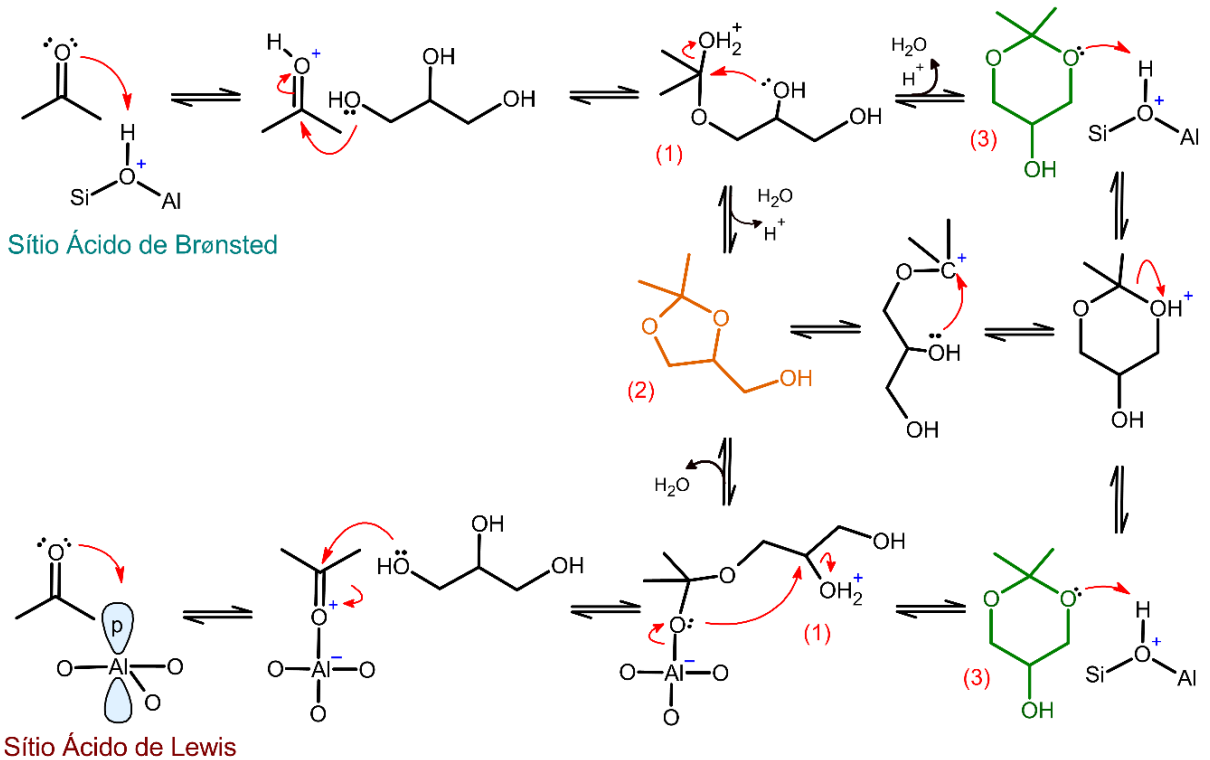
Devido à forte interação de ligação de hidrogênio entre as moléculas glicerol-glicerol (G/G), as interações glicerol-acetona (G/A) são desfavorecidas, levando à formação de um sistema bifásico (CALVINO-CASILDA et al., 2014). Tendo em vista que é somente por meio das interações G/A que a reação de cetalização é possível, esta ocorrerá, portanto, na região de interface do sistema heterogêneo. Todavia, o caráter surfactante do produto solketal favorece as interações G/A. Rahaman et al. (2020) descobriram que a partir de 25 % de formação de solketal o sistema tende a se tornar homogêneo e as interações G/A maximizadas.

Aumentar a temperatura de reação pode ser uma alternativa para ultrapassar o obstáculo difusional das etapas iniciais da reação. No entanto, devido ao seu aspecto termodinâmico exotérmico, o aumento de temperatura diminui a conversão de equilíbrio (NANDA et al., 2014), além de propiciar a vaporização do reagente acetona. Nesta perspectiva, a reação foi conduzida a baixa temperatura (40 °C) e utilizando uma proporção molar de acetona/glicerol de 6:1. Assim, a conversão de equilíbrio estimada foi de 78 % (CATUZO; SANTILLI V; MARTINS, 2021).

Como exposto na Figura 17 e discutido por Calvino-Casilda et al. (2014) e Venkatesha et al. (2016), a cetalização do glicerol ocorre por via BAS e LAS

(MAKSIMOV et al., 2011). No entanto, estudos apontam que sítios ácidos de Brønsted são mais efetivos e preferíveis para a ocorrência da reação (CALVINO-CASILDA et al., 2014). De acordo com o mecanismo apresentado, após a protonação (via Brønsted) ou ancoragem (via Lewis) da acetona, a molécula de glicerol realiza um ataque nucleofílico na carbonila da acetona, formando o intermediário aceta, o qual é altamente instável (CATUZO; SANTILLI V; MARTINS, 2021). O intermediário sofre então uma ciclização, produzindo cetal com anel de cinco ou seis membros: (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-metanol (solketal) ou 2,2-dimetil-dioxan-5-ol (dioxano). A formação dos cetais cíclicos é considerada a etapa determinante em vista da elevada instabilidade do estado de transição e da reação inversa de hidrólise (MAKSIMOV et al., 2011).

**Figura 17** - Mecanismo de cetalização do glicerol com acetona em sítios ácidos de Brønsted e de Lewis baseado nos estudos de Calvino-Casilda et al. (2014) e Venkatesha et al. (2016)**.**




(1) 3-(2-hidroxipropan-2-iloxi)propano-1,2-diol / Hemiacetal
(2) 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol / Solketal
(3) 2,2-dimetil-dioxan-5-ol / Dioxano

**Fonte:** O Autor.

A Figura 18 apresenta os resultados de conversão do glicerol para os quatro catalisadores estudados nesse item. Primeiramente, é importante considerar as dimensões espaciais das moléculas envolvidas na reação e os diâmetros dos poros, expostos na Tabela 5. Tanto a molécula de glicerol quanto a de acetona apresentam diâmetro cinético similar à entrada dos microporos das estruturas MWW, o que mostra que sua entrada no sistema microporoso é possível, embora a difusão interna seja limitada. Por outro lado, o diâmetro cinético dos cetais é superior à dimensão dos microporos, o que impede a saída dos produtos do interior das cavidades zeolíticas. Em vista disso, é razoável considerar que a reação ocorra preferencialmente na superfície externa dos catalisadores MWW, como também já apontado por Rodrigues et al. (2019).

Nesta perspectiva, o catalisador ITQ-2 apresenta maior área externa e regiões mesoporosas para a livre difusão dos reagentes e produtos da reação (Tabela 5), e sítios ácidos mais acessíveis. Enquanto a MCM-22 é constituída apenas por microporos e apresenta poucos sítios ácidos externos (FTIR-DTBPi). Esses aspectos justificam a maior conversão de glicerol durante todo o período de reação para ITQ-2 do que para MCM-22. Maksimov (2011) destaca ainda a importância do efeito de confinamento na estabilização do estado de transição durante a etapa de ciclização da reação, efeito este que pode ser facilmente desempenhado pelas semicavidades do catalisador esfoliado, como já ressaltado por Galletero et al. (2003).

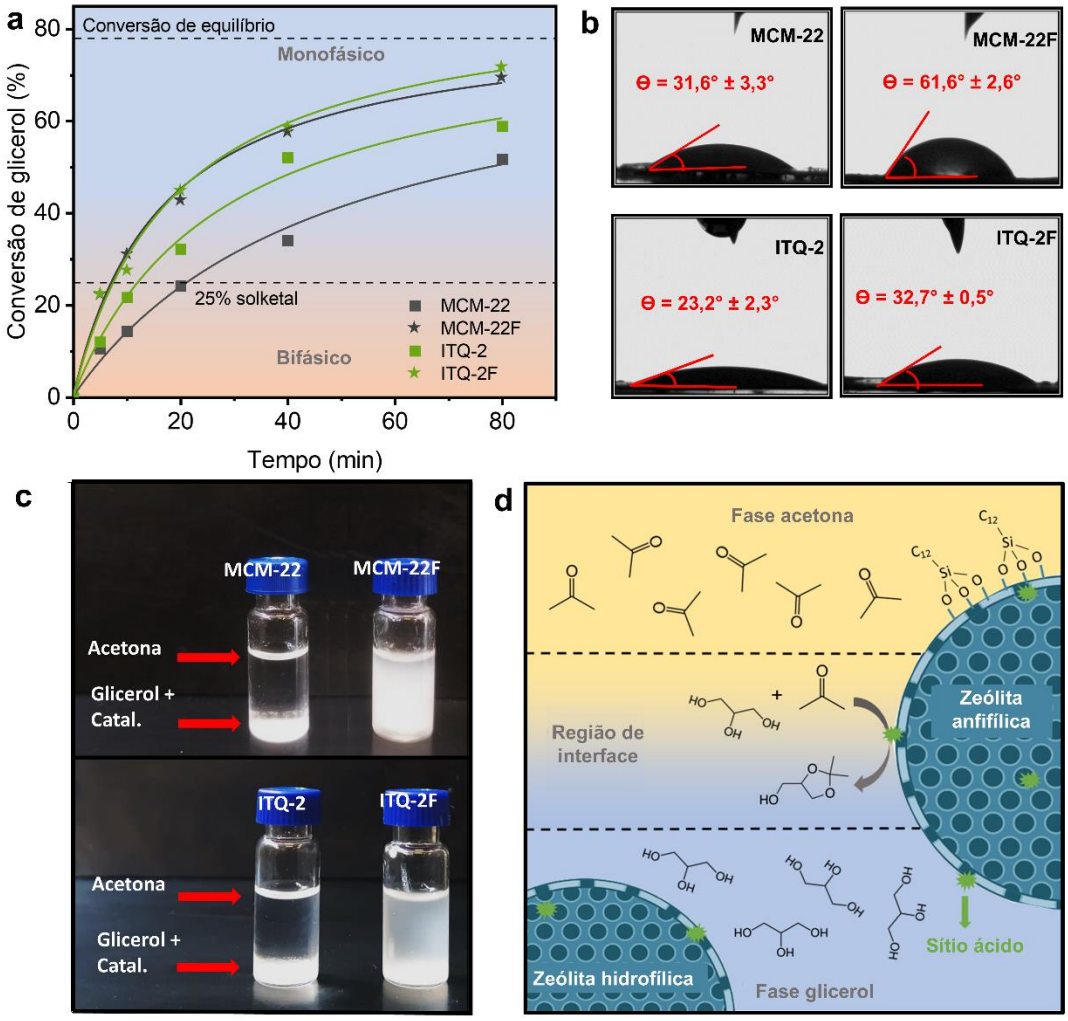
Em congruência aos resultados apresentados por este trabalho, Arias et al. (2018) recentemente mostrou que o equilíbrio entre acidez e acessibilidade do catalisador ITQ-2 foi responsável pelo alto rendimento da cetalização do 5-hidroximetilfurfutal. O qual foi superior aos resultados das zeólitas Beta e HY, e do catalisador mesoporoso MCM-41.

Figura 18b mostra as medidas do ângulo de contato entre glicerol e os catalisadores. A ITQ-2 teve um ângulo de contato inferior ao da MCM-22, indicando uma interação mais forte com glicerol para este primeiro. Esse resultado se deve à maior concentração de grupos silanois sobre as lâminas do catalisador hierárquico. Além disso, o menor ângulo de contato da ITQ-2 reforça o aspecto hidrofílico do catalisador, como já apontado pela maior massa de água perdida na análise de TG (Figura 18c). A elevada hidrofilicidade de um material é desfavorável para a cetalização do glicerol, uma vez que a água é subproduto da reação. Portanto, essas moléculas, além de solvatarem os sítios ativos, também favorecem a reação inversa

da cetalização. Considerando tais pontos, a ITQ-2 é o catalisador mais vulnerável aos empecilhos da água. Ainda assim, tais desvantagens não foram perceptíveis por meio dos resultados encontrados. Desta maneira, é possível inferir que os aspectos: acessibilidade dos sítios ácidos, estabilização do estado de transição e difusão interna das substâncias, desempenham um papel mais importante e decisivo para reação do que a hidrofilicidade.

Quanto aos resultados catalíticos dos materiais funcionalizados (MCM-22F e ITQ-2F), estes promoveram maior conversão do glicerol do que os não-funcionalizados. O aumento da capacidade catalítica da MCM-22F e ITQ-2F pode ser explicado a partir dos modelos “Catálise de Transferência de Fase” e “*Phase-Boundary Catalysis*” (NUR; IKEDA; OHTANI, 2000, 2001, 2004b). Este último afirma que materiais com caráter anfifílico tendem se localizar na região de interface do sistema-bifásico, onde são máximas as interações entre os reagentes. Enquanto materiais puramente hidrofílicos ou hidrofóbicos são isolados em uma das fases do sistema. Nesta perspectiva, os catalisadores MCM-22F e ITQ-2F apresentam maior caráter anfifílico do que suas respectivas estruturas não-funcionalizadas. Tal consideração se baseia no aumento do ângulo de contato com o glicerol (Figura 18b), evidenciando uma diminuição da interação com o glicerol e, consequentemente, redução da hidrofilicidade. Além disso, na Figura 18c, os sistemas foram agitados por 10 s e deixados em repouso por 30 s, em que a presença do organossilano proporcionou aos catalisadores tratados maior dispersão pelo sistema, enquanto os catalisadores originais rapidamente precipitaram devido à gravidade e alta afinidade com o glicerol. Assim, a alta dispersividade do catalisador pelo meio possibilita maiores transferências de massa dos reagentes.

**Figura 18** - Curvas de conversão do glicerol até 80 min promovidas pelos catalisadores, b) Ângulos de contato entre o glicerol e a superfície dos catalisadores, c) Fotografias do sistema de reacional após 10 s de agitação e 30 s de repouso e d) Representação esquemática para a distribuição dos catalisadores entre as fases acetona e glicerol.




**Fonte:** O Autor.

**Tabela 5** – Diâmetro cinético das moléculas da reação de cetalização do glicerol e diâmetro de poros dos catalisadores.

| Moléculas | Diâmetro cinético (nm) | Catalisadores | Diâmetro de microporos (nm) | Diâmetro de mesoporos (nm) |
|---|---|---|---|---|
| Glicerol[a] | 0,54 | MCM-22 | 0,40 x 0,50<br>0,40 x 0,55 | - |
| Acetona[a] | 0,51 | | | |
| Solketal[a] | 0,61 | ITQ-2 | 0,40 x 0,50 | 8,6<br>16,3<br>34,9 |

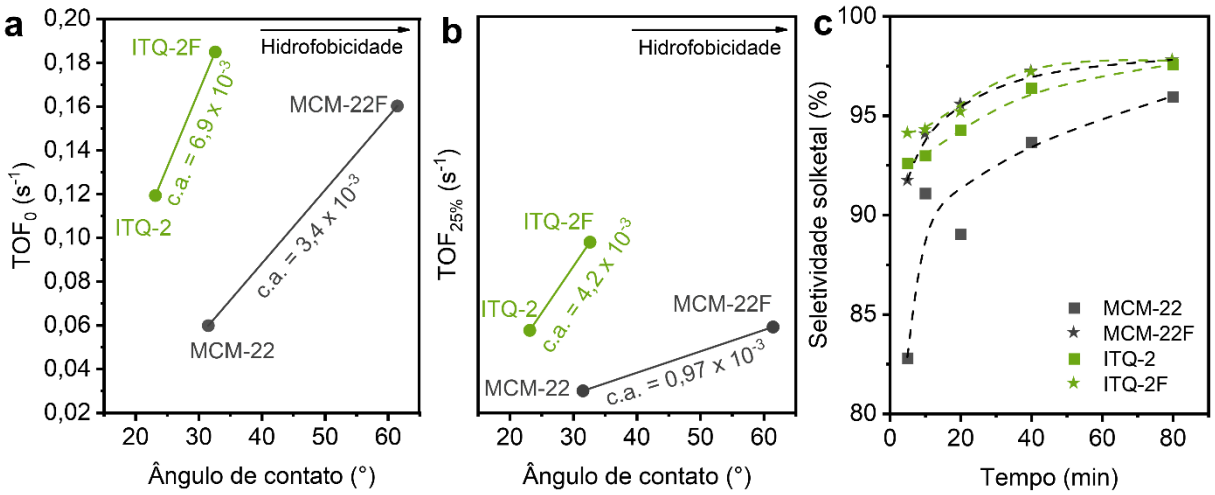
[a] (RODRIGUES et al., 2019)

**Fonte:** O Autor.

Os valores de $TOF_0$ (Figura 19a) dos catalisadores foram calculados pelo ajuste dos dados experimentais da curva de conversão do glicerol dividido pelo número de sítios ácidos determinados por FTIR-Pi. Os valores destacam as diferenças de atividade catalítica entre os materiais. Primeiro, a ITQ-2 teve um $TOF_0$ duas vezes maior do que a MCM-22 devido ao aumento da acessibilidade. Ao mesmo tempo, MCM-22 e ITQ-2 obtiveram $TOF_0$ inferiores aos das suas respectivas estruturas funcionalizadas, ressaltando a contribuição do aumento de hidrofobicidade. Além disso, ITQ-2F foi considerado o catalisador mais eficiente em vista do seu maior valor de $TOF_0$, o qual é resultado da combinação de suas propriedades hierárquicas e atenuação da interação com água a partir da funcionalização. Importante notar que o coeficiente angular das retas expressa a relação entre TOF e ângulo de contato com glicerol das duas estruturas. A ITQ-2 hierárquica teve um coeficiente duas vezes superior ao da estrutura microporosa MCM-22, o que evidencia que o aumento de hidrofobicidade foi mais importante e benéfico para a estrutura hierárquica. Tal efeito é explicado pela maior vulnerabilidade do material hierárquico à água antes da funcionalização. Por fim, pode-se concluir a ITQ-2 foi o material mais beneficiado pela funcionalização.

Tendo em vista a transição do sistema bifásico para monofásico após a formação de 25 % de solketal, novos valores de TOF foram calculados para os catalisadores nesse estágio da reação, identificados como $TOF_{25\%}$ na Figura 19b. Como esperado, todos os catalisadores apresentaram uma diminuição em sua atividade devido à diminuição da concentração dos reagentes. No entanto, o aspecto principal a ser destacado é a diminuição do coeficiente angular das retas em contraste aos valores da Figura 19a. Essa diminuição tem fundamento na solubilidade do glicerol na mistura reacional. Enquanto o sistema é imiscível (solketal < 25 %), MCM-22 e ITQ-2 estão espacialmente limitados à fase do glicerol, enquanto MCM-22F e ITQ-2F têm maior liberdade para migrar à região interfacial possibilitando maior conversão dos reagentes. Todavia, em ~25 % de formação do solketal o efeito de cossolvente desempenhado pelo produto gradualmente elimina a segregação das fases (RAHAMAN et al., 2020), possibilitando com que os reagentes interajam livremente com os reagentes. Posto isso, a diferença de atividade entre catalisadores funcionalizados e não funcionalizados tende a diminuir. Esse resultado mostra que a importância da funcionalização reside principalmente na etapa inicial da reação.

**Figura 19** - a) Valores de $TOF_0$ para os catalisadores, b) Valores de TOF em 25% de formação de 25% do solketal (c.a. = coeficiente angular) e c) Curvas de seletividade do solketal.




**Fonte:** O Autor.

Resultados de seletividade da reação estão expostos na Figura 19c. De forma geral, todos os materiais tenderam aumentar a seletividade a solketal ao longo do período de reação, o que é explicado pela superior estabilidade deste produto sobre o seu isômero, dioxano. Este último apresenta grupo metila na posição axial em seu anel de seis membros, o que é fonte de repulsão estérica, desestabilizando a estrutura. Desta maneira, o produto minoritário tende sofrer rearranjo para formação do solketal, como representado na Figura 19c (MOREIRA et al., 2019). Ademais, observa-se que MCM-22F, ITQ-2F e ITQ-2 apresentam valores similares de seletividade em 80 min (~97,7 %). O alto valor alcançado pela ITQ-2 e ITQ-2F é explicado pela maior quantidade de EBAS nos materiais (Tabela 3), uma vez que o rearranjo depende exclusivamente de sítios ácidos de Brønsted, e pela presença de mesoporos que possibilitam a difusão do dioxano e estabilização do estado de transição (MOREIRA et al., 2019; VENKATESHA; BHAT; JAI PRAKASH, 2016). Em relação a MCM-22F, seu maior grau de hidrofobicidade desfavorece a reação inversa de hidrólise do dioxano, propiciando o rearranjo do produto (CATUZO; SANTILLI V; MARTINS, 2021). Outros estudos alcançaram resultados de seletividade a 40 ºC similares aos reportados pelo presente trabalho, como exposto na Tabela 6.

**Tabela 6** - Resultados de seletividade do solketal na literatura.

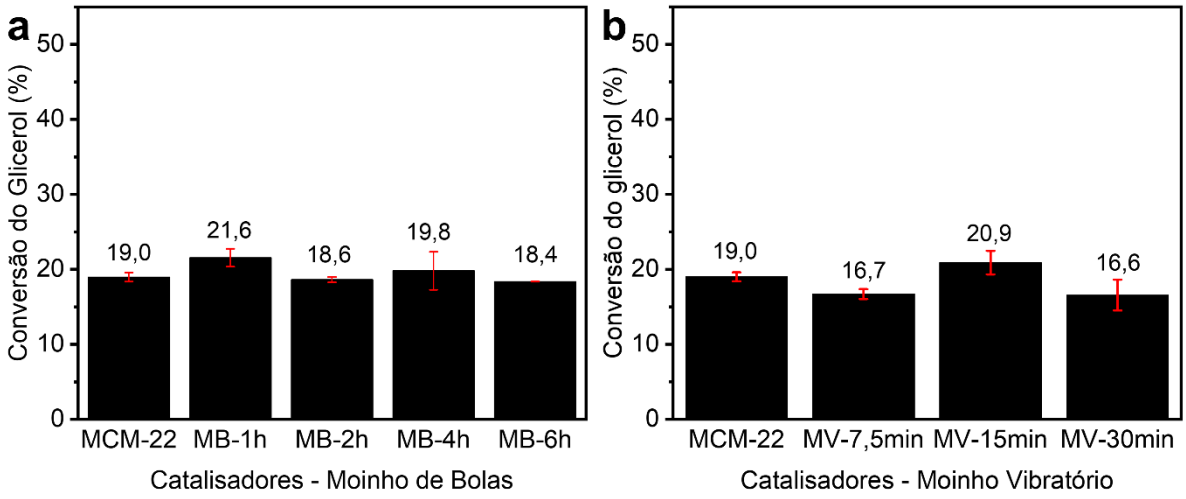
| Autores | Catalisador | Tempo (min) | Conv. (%) | Seletividade solketal (%) |
|---|---|---|---|---|
| Catuzo, Santilli, Martins (2021) | ZSM-5 (Si/Al = 140) | 100 | 51 | 98 |
| Rodrigues *et al.*( 2019) | MCM-22 hierárquica | 80 | 70 | 98 |
| Fan *et al.*(2012) | $TiO_2$-$SiO_2$ | 180 | 78 | 75 |
| Calvino-Casilda *et al.* (2014) | Espumas celulares mesoporosas modificadas com nióbio | 180 | 80 | 97 |
| Este trabalho | ITQ-2F | 80 | 70 | 98 |

**Fonte:** O Autor.

### *5.1.4 Tratamento mecânico da zeólita MWW*

A Figura 20 apresenta os resultados de catálise dos materiais modificados por moinho de bolas (MB) e vibratório (MV). Por meio deles é possível observar que nenhum dos tempos aplicados de moagem possibilitou um aumento na atividade catalítica dos materiais.

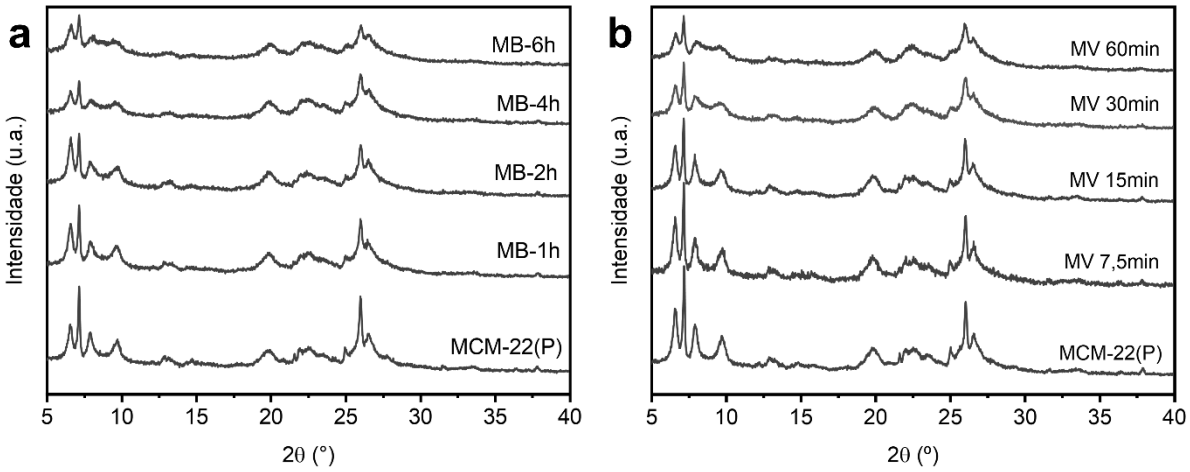
**Figura 20** - Conversão do glicerol em 10 min de reação a partir da aplicação de catalisadores MWW a) tratados no moinho de bolas (MB) e b) moinho vibratório (MV).




**Fonte:** O Autor.

Embora o tratamento mecânico não tenha promovido impactos significativos na catálise, influências estruturais e texturais foram perceptíveis no catalisador. As Figuras 21a e 21b mostram os difratogramas dos catalisadores precursores logo após o tratamento mecânico. A crescente perda da intensidade dos picos característicos da estrutura MWW a partir do tempo de aplicação dos moinhos sugerem a perda de cristalinidade do material pelo constante processo de colisão com as bolas e parede do equipamento (WAKIHARA et al., 2011). Ademais, percebe-se que a diminuição de intensidade dos picos de difração foi notória desde tempos curtos de operação do moinho vibratório (Figura 21b), o que contrasta com tempos mais longos de aplicação do moinho de bolas para um similar resultado. Isso ressalta a diferença de eficiência entre os dois modelos de moinho.

**Figura 21** - Difratogramas dos catalisadores MWW tratados no a) moinho de bolas (MB) e b) moinho vibratório (MV).




**Fonte:** O Autor.

A Tabela 7 e Figura 22 trazem os resultados texturais obtidos após aplicação dos moinhos. Os valores expostos na tabela apontam um aumento do volume de mesoporos de 74% e 90% para os materiais MB-1h e MV-15min, respectivamente, devido ao tratamento mecânico. Esse resultado é ressaltado pela formação da histerese na isoterma de ambos os catalisadores (Figura 22b). Somado a isso, nota-se também o aumento da área externa dos materiais após a aplicação dos moinhos. Tais efeitos podem estar relacionados com o processo de esfoliação mecânica dos catalisadores, como relatado por Silva et al. (2022), ou diminuição do tamanho de partículas. Ademais, é notória a perda do volume de microporos do material MB-1h

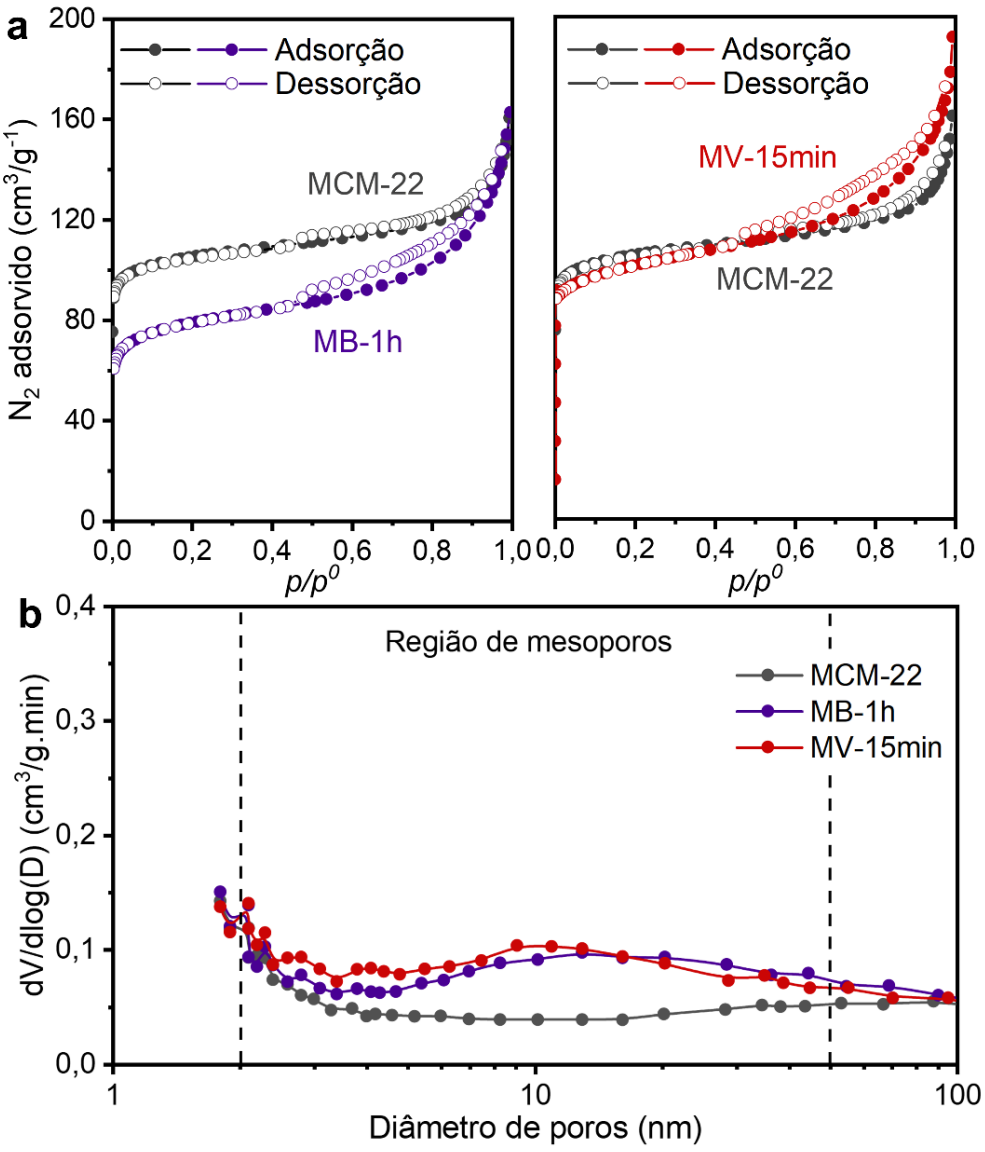
em contraste ao material MV-15min, indicando que a moagem pelo moinho de bolas foi mais agressiva à estrutura zeolítica MWW. Considerando o maior volume de mesoporos obtido pelo material MV-15min e sua maior conservação do volume de microporos, o tratamento por moinho vibratório se mostra um processo mais eficiente para geração de mesoporosidade do que por moinho de bolas.

**Tabela 7** – Aspectos texturais dos catalisadores tratados mecanicamente pelos moinhos.

| **Catalisadores** | **Volume de microporos ($cm^3.g^{-1}$) / % de perda** | **Volume de mesoporos ($cm^3.g^{-1}$) / % de aumento** | **Área Externa ($m^2.g^{-1}$) / % de aumento** |
|---|---|---|---|
| MCM-22 | 0,133 | 0,062 | 42 |
| MBJ-1h | 0,086 / (-35%) | 0,108 / (+74%) | 62 / (+52%) |
| MBV-15min | 0,117 / (-12%) | 0,118 / (+90%) | 78 / (+86%) |

**Fonte:** O Autor.

**Figura 22** - Isotermas de fisissorção de nitrogênio e distribuição de poros pelo método BJH.




**Fonte:** O Autor.

## 5.2 Estrutura MFI

### *5.2.1 Funcionalização do material ZSM-5 comercial (Zeolyst - CBV5524G)*

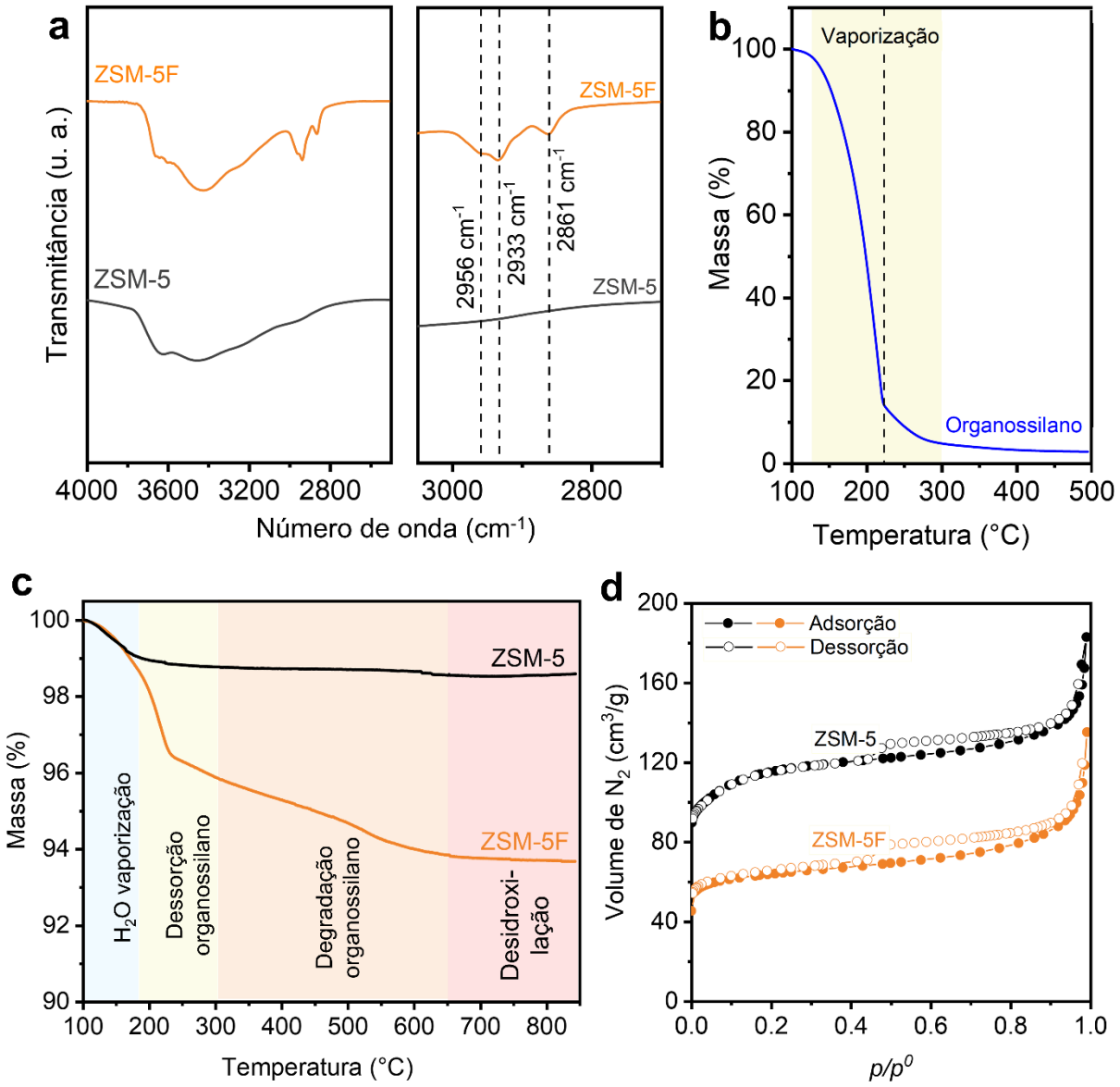
A Figura 23a mostra o espectro das amostras funcionalizada e não-funcionalizada gerado por FTIR. Para o material ZSM-5F, nota-se o aparecimento de

bandas entre 2850-3000 $cm^{-1}$ referentes aos modos de estiramento da ligação C-H (BONACCORSI et al., 2016; XU et al., 2016; ZHANG et al., 2008). As bandas em 2861 $cm^{-1}$ e 2933 $cm^{-1}$ estão associados aos modos vibracionais simétrico e assimétrico do grupo metileno ($CH_2$), respectivamente (BARBOSA, 2013). Enquanto a banda em 2956 $cm^{-1}$ está relacionada à vibração simétrica do grupo metil ($CH_3$) (SONG et al., 2005; ZAPATA et al., 2012). Visto que essas bandas são inexistentes na amostra ZSM-5, elas confirmam a presença do grupo organossilano no material funcionalizado.

O TG possibilita identificar a estabilidade e a maneira com que os organossilanos interagem com o catalisador. Quatro regiões foram identificadas no termograma do material funcionalizado (Figura 23c), a partir da análise do perfil da curva do organossilano puro (Figura 23b) e de outros trabalhos da literatura (BUILES et al., 2012; RAHAMAN et al., 2020; ZAPATA et al., 2012). Na primeira região, entre 100-180 °C ocorre predominância de dessorção de água e uma parcial perda de organossilano por vaporização. A partir de 180 a 300 °C ocorre a dessorção de monômeros e oligômeros de organossilano fisissorvidos, correspondendo a uma porcentagem de massa de ~3%. Entre 300 e 650 °C predomina a degradação em múltiplas etapas das espécies orgânicas quimissorvidas. Por fim, acima de 650 °C nenhuma espécie orgânica está presente no material e prevalece o processo de desidroxilação. Importante notar que para a zeólita comercial ZSM-5 ocorre perda de massa apenas na etapa de dessorção de água e desidroxilação.

Tabela 8 apresenta os resultados quantitativos da análise de fisissorção de $N_2$. Assim como observado no caso da estrutura MWW, há uma significativa perda do volume de microporos do catalisador de estrutura MFI após a funcionalização, o que é atribuído ao bloqueio pelos grupos de organossilano na região de entrada dos poros. No entanto, a área externa do material foi menos impactada do que o volume de microporos.

**Figura 23** - a) Espectros na região do infravermelho de 2650 a 4000 $cm^{-1}$, b) Análise termogravimétrica do organossilano, c) Análise termogravimétrica dos catalisadores MFI e d) Isotermas de fisissorção de nitrogênio.




**Fonte:** O Autor.

**Tabela 8** - Volume de microporos e área externa dos catalisadores obtidos através das isotermas de fisissorção de $N_2$.

.

| Catalisadores | Volume de microporos ($cm^3.g^{-1}$) | Área externa ($m^2.g^{-1}$) |
|---|---|---|
| ZSM-5 | 0,128 | 45,06 |
| ZSM-5F | 0,074 | 41,67 |

**Fonte:** O Autor.

### *5.2.2 Estudo catalítico das amostras ZSM-5 e ZSM-5F*

Os catalisadores ZSM-5 e ZSM-5F foram aplicados à reação de cetalização do glicerol, cujos resultados de conversão estão expostos na Figura 24a. Curiosamente, nota-se uma inversão do comportamento das curvas em 37 min. Abaixo desse tempo o catalisador funcionalizado apresenta valores superiores de glicerol consumido, e posteriormente o catalisador não-funcionalizado o supera.

A maior conversão inicial promovida pela ZSM-5F pode ser explicada pelo aumento de hidrofobicidade do catalisador, visto o aumento do ângulo de contato entre o material e a gota de glicerol (Figura 24b). A atenuação da hidrofilicidade possibilita a migração das partículas para região de interface da reação, onde moléculas de glicerol e acetona interagem entre si. A Figura 24b ressalta a dispersão das partículas após a funcionalização por ambas as fases do sistema.

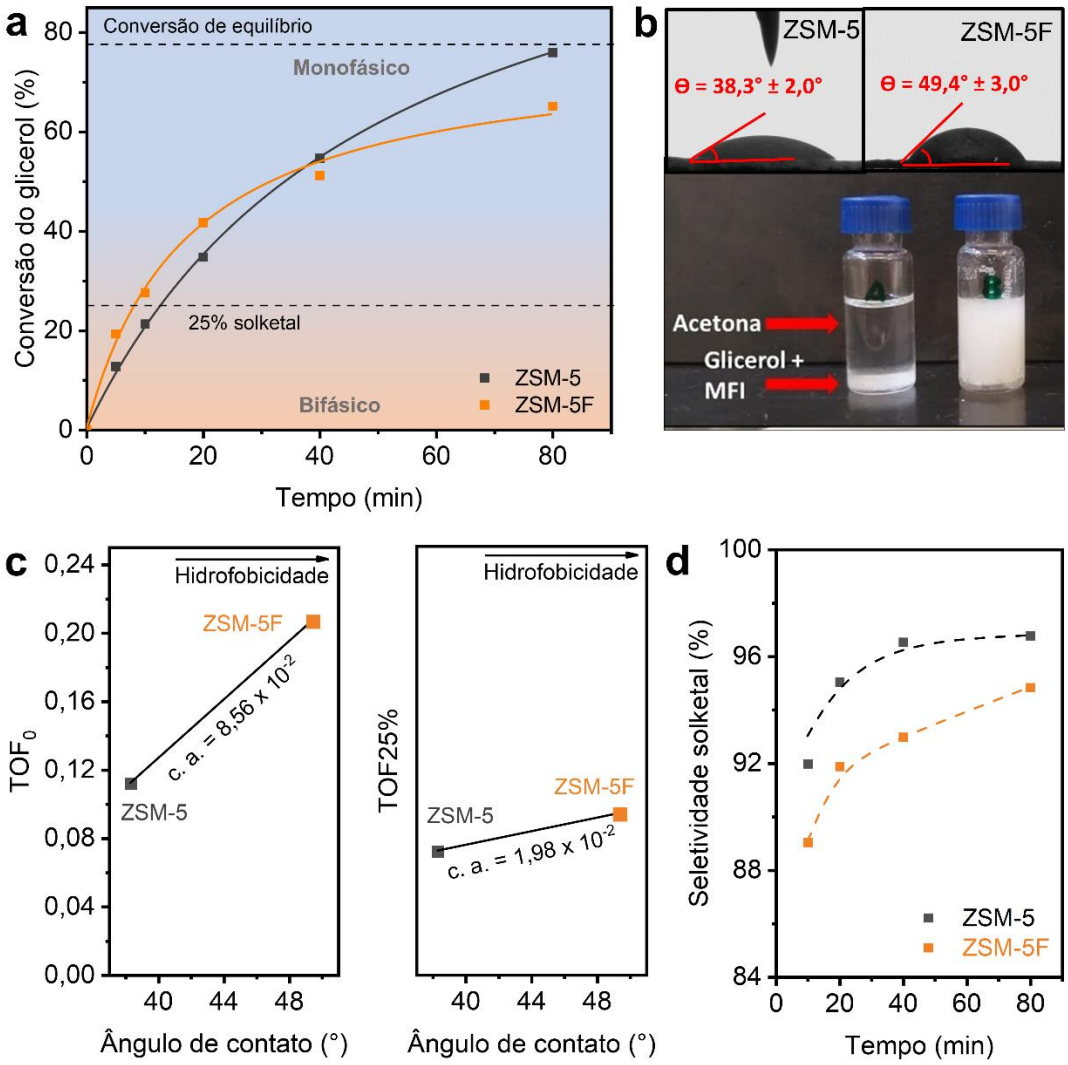
Em relação à inversão da tendência das curvas de conversão, a perda do volume de microporos da ZSM-5F justifica este fato. Como observado por fisissorção de $N_2$, após a funcionalização o material perde mais de 40% de seu volume total de microporos, o que dificulta a difusão interna dos reagentes. Embora estudos apontem que a reação de cetalização ocorra preferencialmente na superfície externa da estrutura zeolítica (CATUZO; SANTILLI V; MARTINS, 2021; RODRIGUES et al., 2019; SILVA et al., 2022c), devido à relação do diâmetro cinético das moléculas da reação (Tabela 5) com o diâmetro de poros da MFI (0,53 x 0,56 nm e 0,51 x 0,55 nm), os resultados catalíticos obtidos por este trabalho indicam que a presença dos microporos é significativa.

Os valores de $TOF_0$ calculados destacam a maior atividade do catalisador ZSM-5F em relação ao ZSM-5 na fase inicial da reação (Figura 24c). O coeficiente angular (c.a.) da reta entre os pontos do gráfico indica o aumento de $TOF_0$ para cada ângulo acrescido no catalisador. Em vista da transição do estado do sistema de heterogêneo para homogêneo quando é formado 25% de solketal, novos valores de TOF foram calculados, identificados como $TOF_{25\%}$. Nesse novo estado do sistema observa-se que os valores de TOF diminuíram para ambos os catalisadores devido à diminuição da concentração dos reagentes. Ademais, o valor próximo de $TOF_{25\%}$ dos catalisadores indica uma baixa diferença de atividade entre estes. A diminuição do valor do coeficiente angular mostra que a presença do organossilano contribuiu em menor grau para o desempenho do material. Portanto, conclui-se que a

funcionalização tem maior importância durante o estado heterogêneo do sistema, e que quando o sistema se torna monofásico a difusão interna dos reagentes na zeólitas alcança maior relevância.

A respeito do gráfico de seletividade (Figura 24d) dos materiais, nota-se um aumento da seletividade para solketal à medida que o tempo da reação se prolonga, o que é justificado pela maior estabilidade deste produto em contraste ao seu isômero, dioxano. Importante notar que o catalisador funcionalizado obteve valores de seletividade inferiores ao do catalisador puro. Este resultado vai de contramão ao esperado para materiais mais hidrofóbicos, os quais tendem a favorecer o produto solketal, em contraste aos menos hidrofóbicos. Em vista disso, sugere-se que o bloqueio dos poros tenha impactado, em certa medida, o acesso das moléculas de dioxano em regiões próximas à entrada do poro, onde seria possível o rearranjo da molécula a solketal.

**Figura 24** - Curvas de conversão do glicerol promovidas pelos catalisadores, b) Fotografias do sistema reacional após 10 s de agitação e 30 s em repouso, c) Valores de $TOF_0$ e $TOF_{25\%}$ (c.a. = coeficiente angular) e d) Curvas de seletividade do solketal.




**Fonte:** O Autor.

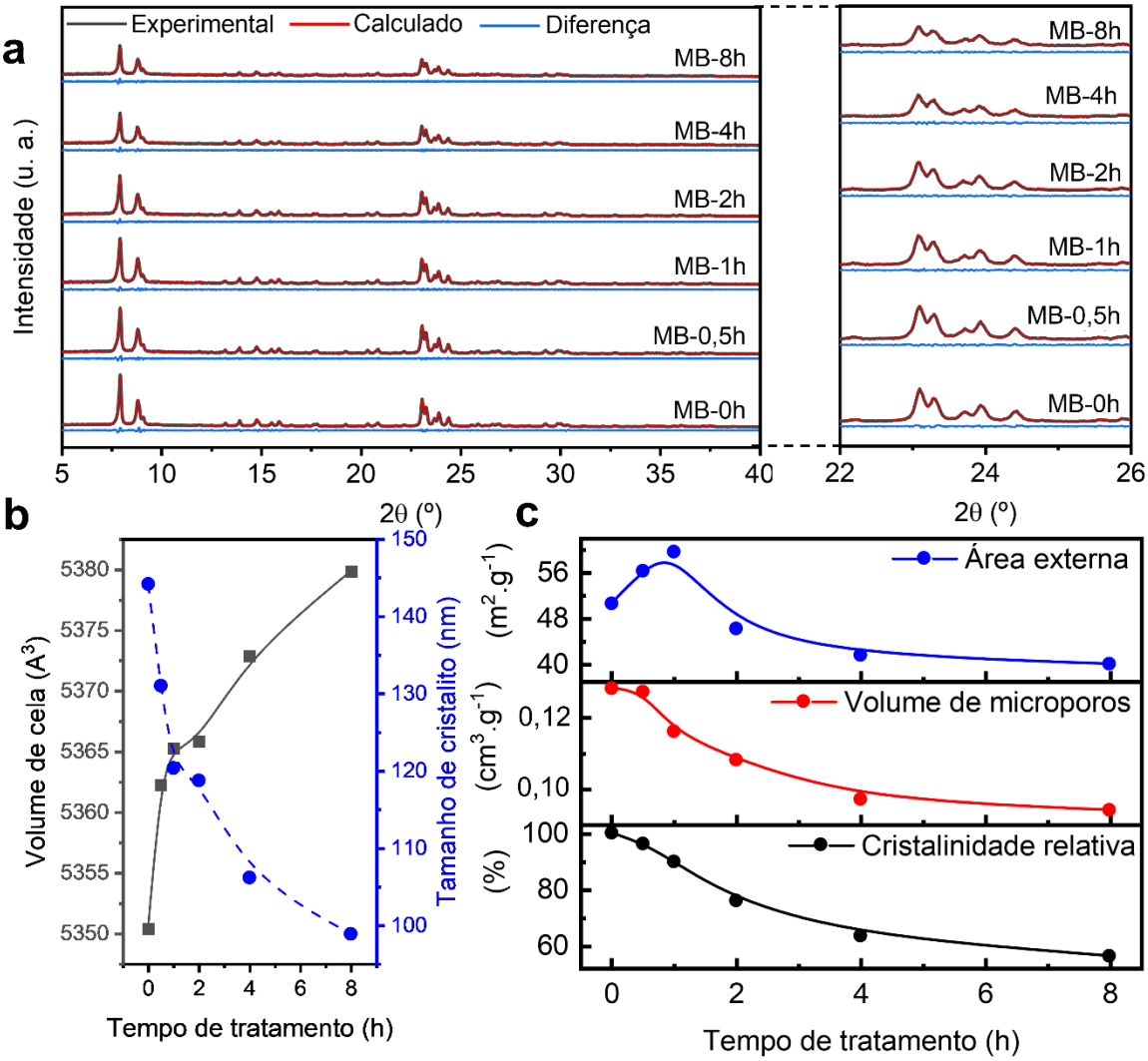
### *5.2.3 Tratamento mecânico*

Figura 25a mostra os padrões de XRD dos materiais tratados por moinho de bolas em diferentes tempos, a partir dos quais foi realizado refinamento de Rietveld. Por meio desta análise, foram indicadas consideráveis variações nos parâmetros de rede (Apêndice A), volume e tamanho de cristalito (Figura 25b). Tais modificações estruturais e distorções indicam um processo de ativação mecânica (BALÁŽ et al., 2013; MOMCILO M. RISTIC; SINISA DJ. MILOSEVIC, 1998). O acúmulo de defeitos gerados no material a partir da transferência de energia mecânica implica na formação de rachaduras e quebras das partículas (KHARITONOV et al., 1995). Visto isso, foi

observada a diminuição do tamanho de cristalito, indicado na Figura 25b, com uma variação de 144,2 a 98,8 nm.

Todos os padrões de DRX apresentaram picos de difração característicos da estrutura MFI, situados nas regiões 2Θ de 7-9° e 22-25°. No entanto, notou-se uma gradual diminuição da intensidade dos picos em comparação com a amostra de zero horas, o que sugere perda de cristalinidade (WAKIHARA et al., 2011). Os picos presentes na faixa de 22 a 25° foram utilizados para o cálculo do grau de cristalinidade relativa (SUN et al., 2021). Os resultados estão expostos na Figura 25c juntamente com as informações quantitativas texturais. As curvas de volume de microporos e cristalinidade apresentam tendência similar de queda, alcançando um mínimo de 0,09 $cm^3.g^{-1}$ e 56 %, respectivamente, em oito horas. Esse comportamento indica um processo de amorfização do material (KOÇ et al., 2011), o que está relacionado com a extensiva quebra das ligações Si-O-T (T = Si ou Al) da estrutura da zeólita e da destruição dos microporos ou bloqueio destes (KHARITONOV et al., 1995; TUNÇ; DEMIRKIRAN, 2014; WAKIHARA et al., 2011; ZIELINSKI et al., 1995). Em vista da relativa constância dos parâmetros texturais e de cristalinidade em oito horas de tratamento, graus de amorfização mais elevados seriam obtidos para frequências mais altas do moinho.

**Figura 25** – a) Difração de raios-X dos catalisadores MB e seus respectivos refinamentos (Rwp < 9,0; GOF < 3,0), b) Volume de cela, c) Tamanho de cristalito e d) Área externa, volume de microporos e cristalinidade relativa variando com o tempo de tratamento mecânico.




**Fonte:** O Autor.

Em relação à área externa (Figura 25c), o perfil da curva se diferencia dos demais parâmetros. Inicialmente, o tratamento mecânico promove um aumento da área externa, alcançando um máximo em uma hora, 60 $m^2.g^{-1}$, e posteriormente decresce até o mínimo em oito horas, 40 $m^2.g^{-1}$. Esse efeito foi identificado em outros estudos, e encontra fundamento nos processos subsequentes de dispersão e aglomeração das partículas (AKÇAY et al., 2004; KOSANOVIC et al., 1995a; ZIELINSKI et al., 1995). Este primeiro consiste no aumento da área externa causado pela quebra de cristais e/ou separação de aglomerados cristalinos. Enquanto o segundo está relacionado com a redução da área devido à reagregação dos

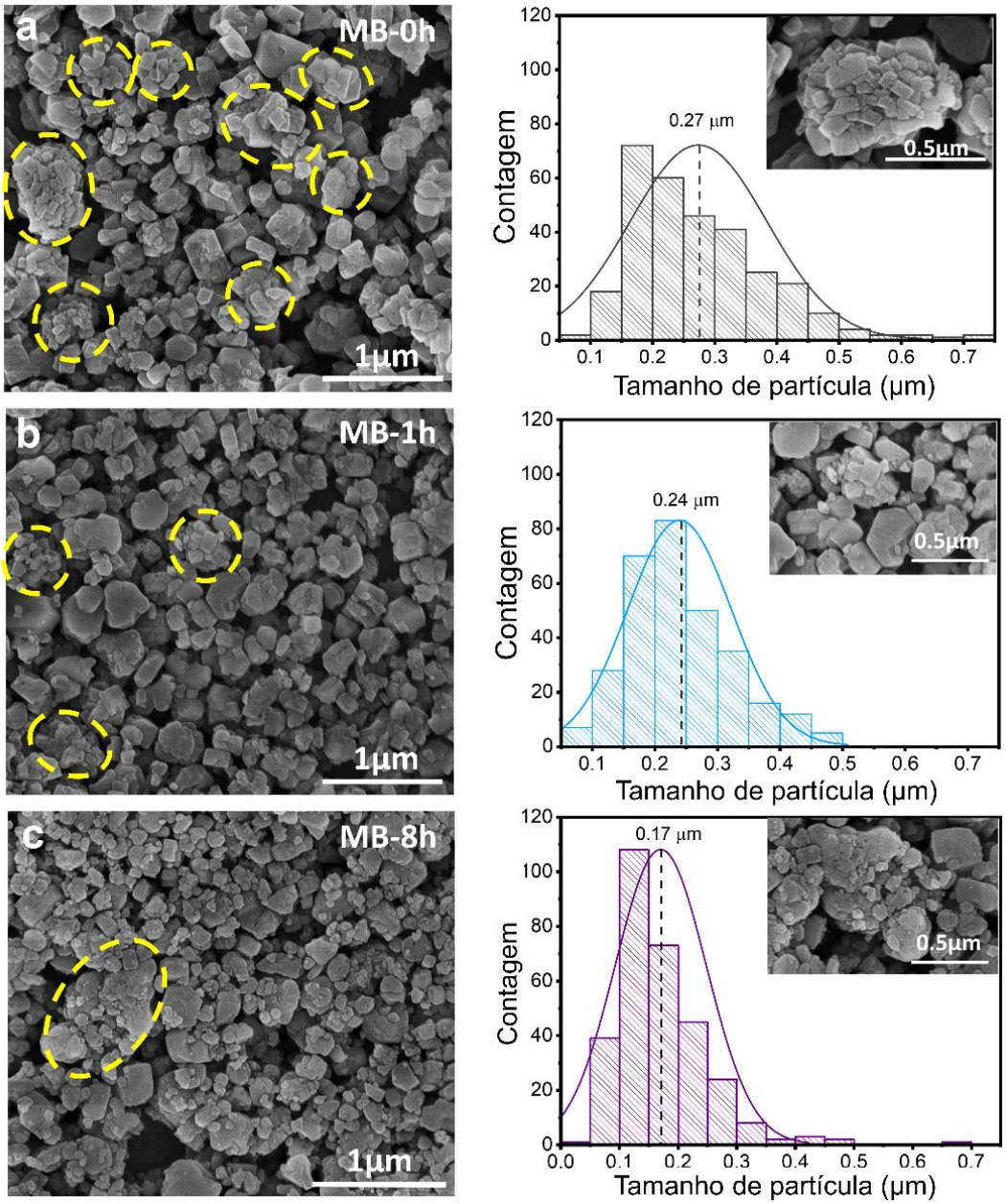
fragmentos e pequenos cristais pela colisão das bolas e atrito com a parede do jarro (KOSANOVIC et al., 1995b). Desta maneira, formam-se aglomerados de baixa área superficial (KHARITONOV et al., 1995; KOSANOVIC et al., 1995a).

Os tempos de 0, 1 e 8 horas representam momentos importantes da ativação mecânica. Portanto, as análises posteriores foram realizadas para os materiais associados a esses períodos de tratamento, MB-0h, MB-1h e MB-8h, para uma compreensão mais aprofundada de suas propriedades.

A Figura 26 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura e distribuição de tamanho de partículas dos materiais para os três tempos de moagem selecionados. As partículas de BM-0h (Figura 26a) apresentam formato irregular e com muitas arestas devido ao elevado grau de aglomeração de cristais. A faixa de tamanho foi de 0,1 – 0,7 nm, e média de 0,28 nm. O material MB-1h (Figura 26b) apresenta formato similar ao de zero horas, no entanto, com menor número de aglomerados devido à etapa de dispersão (AKÇAY et al., 2004; KOSANOVIC et al., 1995a), o que proporcionou uma redução da faixa de tamanho, 0,1 a 0,5 nm, e média de 0,24 nm, resultando em partículas de tamanhos mais homogêneos.

Em contraste, a imagem referente à amostra MB-8h (Figura 26c) mostra mudança expressiva em sua morfologia, evidenciada pela presença de pequenas partículas e aspecto mais arredondado. As pequenas partículas se encontram, em grande parte, compactadas, e são constituintes de grandes aglomerados devido à etapa de agregação. A presença dessas pequenas espécies resulta na diminuição da média do tamanho de partículas, 0,17 nm. Quanto aos aglomerados, os indeterminados estados de agregação impossibilitaram realizar medida do tamanho.

**Figura 26** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do material e distribuição de tamanho de partícula: a) MB-0h, b) MB-1h e c) MB-8h.



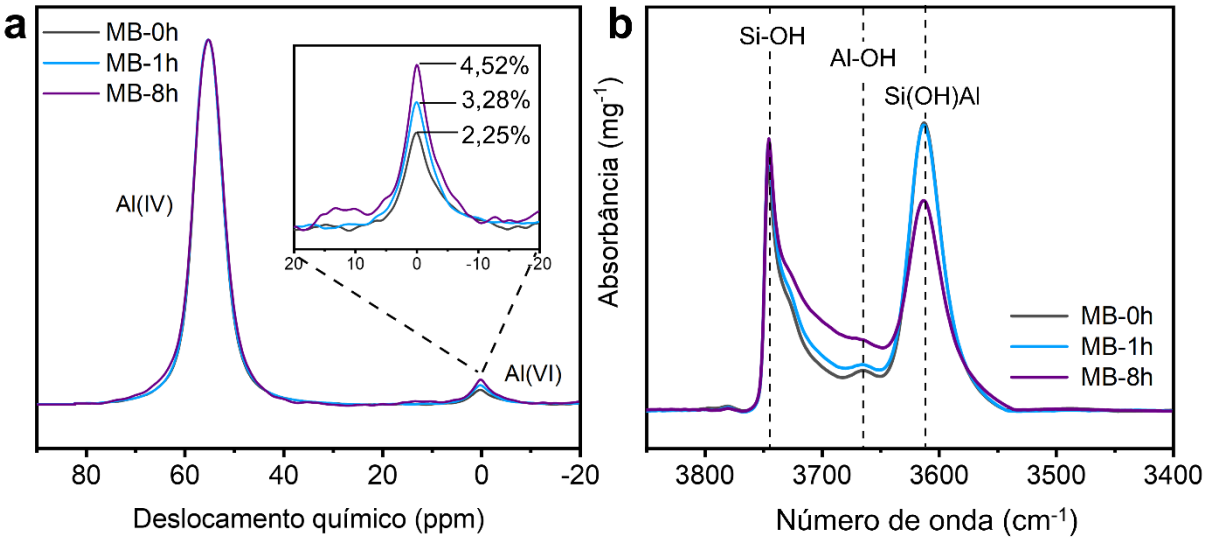

**Fonte:** O Autor.

Os espectros de RMN de $^{27}Al$ são expostos na Figura 27a, onde dois sinais foram identificados, em 55 ppm e 0 ppm. O primeiro é resultado da ressonância do alumínio coordenado de forma tetraédrica à rede da zeólita ($AlO_4$), enquanto o segundo do alumínio octaédrico ($AlO_6$) fora da rede ou parcialmente ligado à rede. As espécies $AlO_6$ podem assumir variadas composições de óxido ou hidróxido de alumínio. O aumento da porcentagem de alumínio octaédrico das espécies tratadas no moinho de bolas pode ser atribuído ao processo de quebra das ligações Si-O-Al.

Esse resultado indica a capacidade do tratamento mecânico alterar as coordenaçõe s do alumínio e extraí-lo da rede. Em concordância aos nossos resultados, Silva *et al*. (2022a) observaram um crescimento no número de alumínio octaédrico após o tratamento do moinho vibratório na zeólita de estrutura MWW.

A Figura 27b traz os espectros de IV das amostras na região de estiramento OH, 3400 - 4000 $cm^{-1}$. A banda intensa em 3612 $cm^{-1}$ é reconhecida como vibração do OH em ponte com os átomos de Si e Al. Nenhuma variação da intensidade entre MB-0h e MB-1h foi identificada nessa região. Por outro lado, para MB-8h, foi percebida uma considerável diminuição de intensidade, sugerindo perda de sítios ácidos de Brønsted. A pequena banda em 3664 $cm^{-1}$, associada à vibração de OH ligado a alumínio, teve aumento de intensidade para as amostras MB-1h e MB-8h. O pico intenso em 3744 $cm^{-1}$ está relacionado com a vibração de silanois isolados, enquanto silanois internos e aqueles que interagem entre si promovem alargamento da banda para comprimentos de onda menores. Em vista da maior intensidade dessa região para a amostra MB-8h, pode-se concluir que este material apresenta o maior número de silanois. Tal efeito é explicado pelo longo período de tratamento mecânico, o que promoveu alta concentração de defeitos no material. No entanto, ressalta-se que este aumento é pronunciado na região dos silanois que interagem entre si, em vista do elevado grau de agregação que as partículas MB-8h, favorecendo as ligações de hidrogênio entre silanois superficiais. O mesmo não pode ser aplicado ao MB-1h devido à baixa diferença de intensidade da banda com MB-0h.

**Figura 27** - a) Espectros de ressonância magnética nuclear de $^{27}Al$ e b) Espectros na região do infravermelho de 3400 a 3850 $cm^{-1}$.




**Fonte:** O Autor.

TPD e FTIR foram utilizados para quantificar o número e a acessibilidade dos sítios ácidos a partir das moléculas sondas de diferentes dimensões espaciais: amônia, piridina e 2,6-ditertbutil-piridina. Considerando que a estrutura MFI apresenta dois sistemas de poros com dimensões de 0,53 x 0,56 nm e 0,51 x 0,55 nm, as moléculas sondas diferem na difusividade pelo interior do catalisador. Os resultados são mostrados na Figura 28a e Tabela 9. Em relação à análise por TPD-$NH_3$, a amônia pode acessar todos os poros do material, em vista de seu baixo diâmetro cinético, o que justifica o maior número de sítios ácidos quantificados em comparação às outras moléculas sondas. Para a amostra MB-1h, nota-se um aumento no número total de sítios em contraste ao material MB-0h. No entanto, para a amostra MB-8h, houve uma significativa diminuição do número de sítios ácidos totais devido ao seu elevado grau de amorfização e/ou bloqueio dos poros (HUANG; KALIAGUINE; AUROUX, 1995; WAKIHARA et al., 2011). De forma similar, a mesma tendência de quantificação foi repetida para a análise de FTIR-Pi, MB-1h > MB-0h > MB-8h. Todavia, os resultados por FTIR-DTBPi divergem da tendência esperada, uma vez que MB-8h apresenta o maior número de sítios quantificados, enquanto a MB-1h e MB-0h apresentam valores inferiores. A molécula DTBPi, diferentemente da amônia e piridina, não acessa os sítios internos do catalisador, restringindo-se à superfície externa. Desta forma, embora o catalisador MB-8h apresente baixo número de sítios totais (TPD-$NH_3$ e

FTIR-Pi), os sítios remanescentes são mais externos e acessíveis para moléculas muito volumosas.

Portanto, entende-se que o tratamento mecânico por uma hora proporcionou um aumento na acessibilidade do material para moléculas com dimensões similares ao da amônia e piridina, 0,38 e 0,54 nm. Enquanto para moléculas de dimensão similar ao da DTBPi, a acessibilidade é desprezível (MB-0h ~ MB-1h). Ademais, o tratamento por oito horas leva a uma significativa perda de sítios ácidos totais.

Em congruência aos nossos resultados, Silva et al. (2022a) obtiveram maior quantificação dos sítios ácidos por TPD-$NH_3$ e FTIR-Pi após o tratamento mecânico do material MCM-22(P) devido ao aumento da acessibilidade aos sítios. No entanto, vale ressaltar que no estudo em questão a maior acessibilidade esteja associada à formação de mesoporos no catalisador, enquanto aqui este se deve à diminuição do tamanho de partículas e redução de aglomerados. Em síntese, ambos os casos mostram que é possível que o tratamento por moinho de bolas possa levar a um aumento da acidez do catalisador a depender do tempo de tratamento e do nível de acessibilidade explorado.

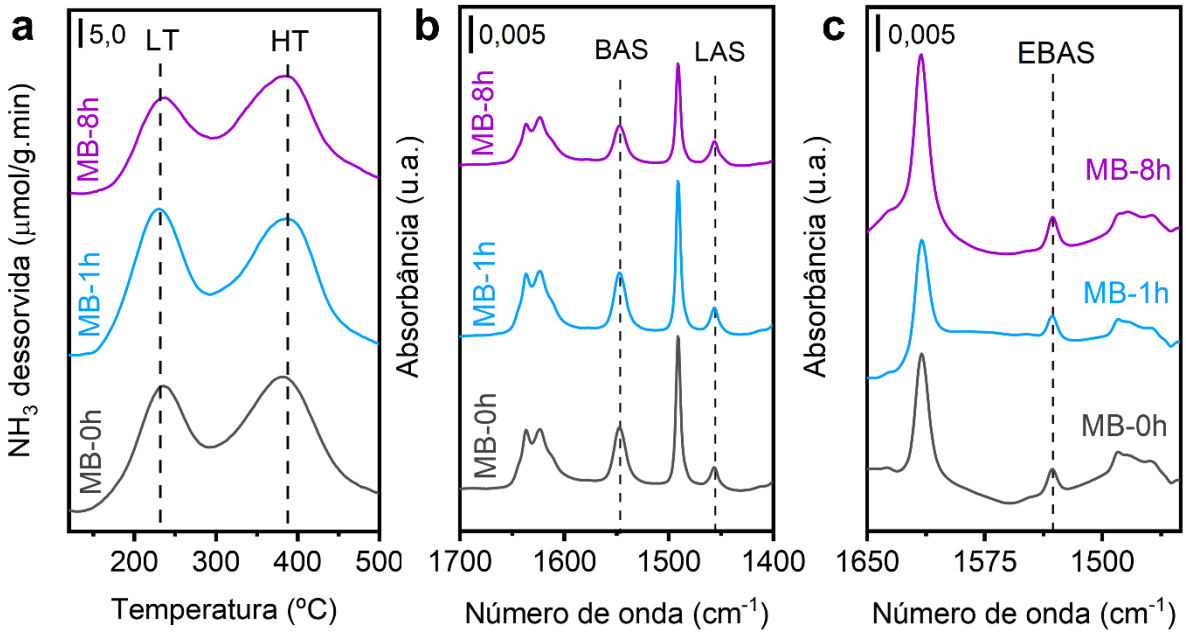
Nota-se um aumento da razão LAS/BAS em função do tempo de moagem (Tabela 9). Esta tendência está relacionada com o aumento da concentração de alumínio octaédrico (extra-rede ou associado à rede) que desempenha acidez de Lewis (Figura 27a).

**Tabela 9** – Quantificação dos sítios ácidos por dessorção de amônia a temperatura programada, espectroscopia na região do infravermelho com moléculas sonda piridina e 2,6-di-tert-butilpiridina.

| Cat. | TPD-$NH_3$ (µmol $NH_3 \cdot g^{-1}$) | | | FTIR-Pi (µmol·$g^{-1}$) 150 ºC | | | | FTIR-DTBPi (µmol·$g^{-1}$) 150 ºC |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | LT 170-190 ºC | HT 290-500 ºC | Total 170-500 ºC | BAS | LAS | Total | LAS/BAS | EBAS |
| MB-0h | 239 | 403 | 642 | 332 | 58 | 390 | 0,17 | 4 |
| MB-1h | 286 | 395 | 681 | 343 | 71 | 414 | 0,21 | 3,8 |
| MB-8h | 205 | 340 | 545 | 221 | 77 | 298 | 0,35 | 5,6 |

**Fonte:** O Autor.

**Figura 28** - a) Curvas de dessorção a temperatura programada de amônia, e Espectros na região do infravermelho com adsorção de b) piridina e c) 2,6-di-tert-butilpiridina.




**Fonte:** O Autor.

### *5.2.4 Estudo catalítico das amostras tratadas mecanicamente*

A avaliação catalítica dos materiais MB-xh (x = 0, 1 ou 8h) ocorreu inicialmente em 10 min de reação, quando a formação do solketal está em torno de 25 % e a heterogeneidade da mistura controla a reação. Os resultados de conversão estão expostos na Figura 29a. A conversão do glicerol tendeu a aumentar para catalisadores tratados no moinho de bolas até uma hora, e diminuiu para tempos mais longos de moagem. Esse comportamento mostra que a atividade catalítica pode ser ajustada em função do tempo de tratamento.

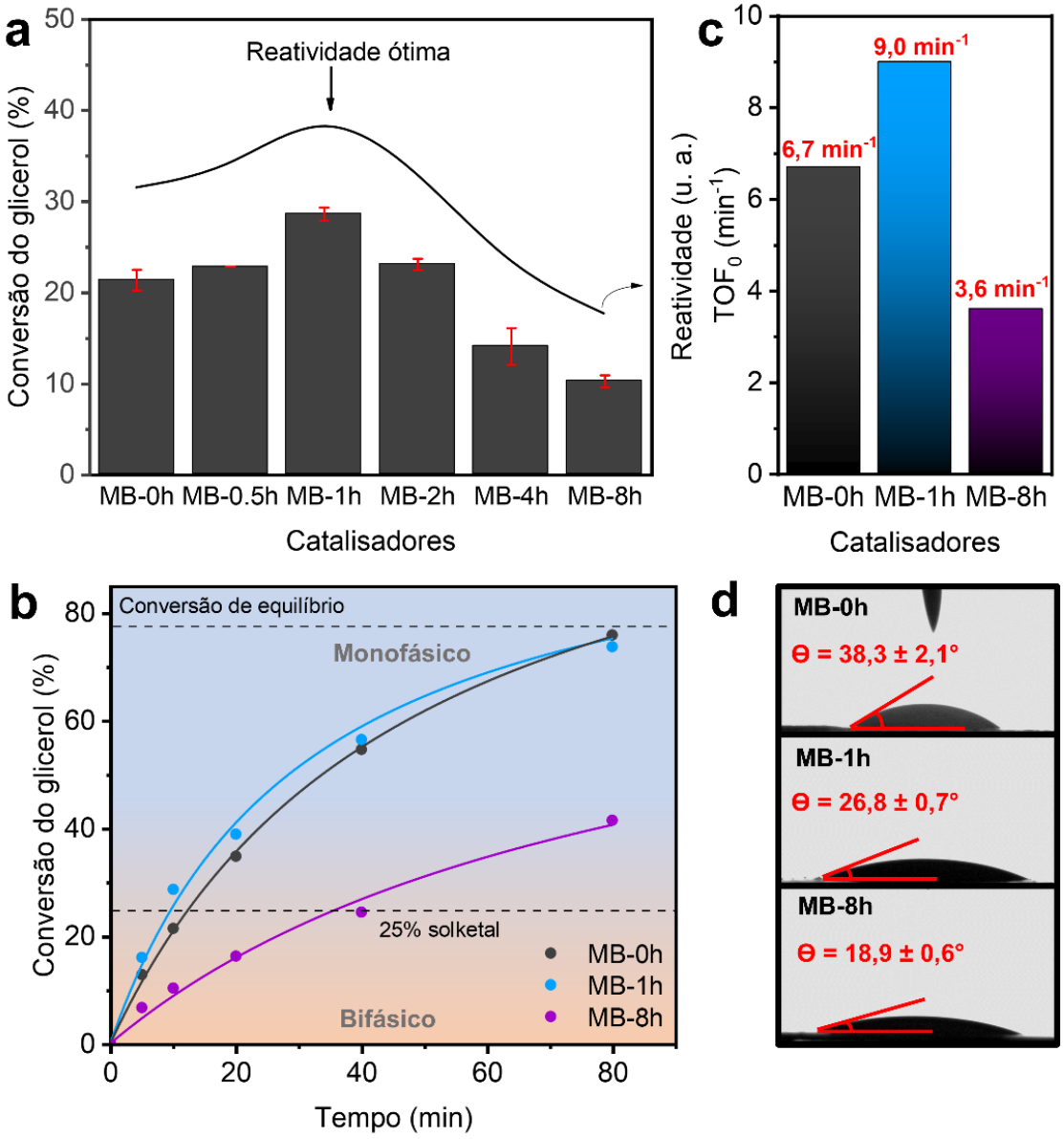
A literatura aponta que o processo da ativação mecânica contempla diferentes estágios de mudança estrutural e energética dos materiais, os quais influenciam a reatividade do catalisador (BALÁŽ et al., 2013; MOMCILO M. RISTIC; SINISA DJ. MILOSEVIC, 1998). Os estágios iniciais estão relacionados com aumento da reatividade do material, devido à criação de defeitos, diminuição de partícula e aumento da área externa. No entanto, em tempos posteriores, o excesso de modificações estruturais leva a um elevado grau de amorfização acompanhado da formação de grandes aglomerados, e, consequentemente, diminuição de reatividade

do material. Apesar desses estágios incluírem uma série de sub-etapas, cujos limites são pouco definidos, é possível afirmar que o perfil de conversão do glicerol no gráfico da Figura 29a indica as regiões de reatividade do catalisador em função do tempo de tratamento no moinho de bolas. Desta maneira, até uma hora prevalece o aumento da reatividade do catalisador do primeiro estágio de ativação mecânica, e posterior a esse tempo prevalece o segundo estágio, o de diminuição de reatividade.

Zielinsk et al. (1995) realizou o tratamento mecânico em diferentes tempos das zeólitas HY, NaA, CaA, KL e HZSM-5 em um moinho planetário e, posteriormente, as aplicou na reação de craqueamento de hidrocarbonetos volumosos. De forma similar a tendência observada no presente trabalho, os resultados apontaram que as reações que ocorriam na superfície externa dos catalisadores foram beneficiadas nos tempos iniciais de tratamento mecânico devido à maior exposição de seus sítios ácidos, segundo os autores. Enquanto para tempos mais longos de tratamento a conversão das moléculas caiu drasticamente para todos os catalisadores em virtude da amorfização.

A fim de acompanhar o comportamento dos catalisadores em uma faixa de tempo maior, os materiais MB-0h, MB-1h e MB-8h foram monitorados nos períodos de 5, 10, 20, 40 e 80 min, por meio dos quais foram geradas as curvas de conversão da Figura 29b. Inicialmente, observa-se uma superior conversão do glicerol pelo catalisador MB-1h, que é então igualada ao catalisador MB-0h em tempos próximos ao equilíbrio. Enquanto o catalisador MB-8h apresenta conversões inferiores em todo período de avaliação cinética.

**Figura 29** - Conversão do glicerol em a) 10 min de reação, b) Conversão do glicerol até 80 min de reação, c) $TOF_0$ dos catalisadores e d) ângulo de contato entre o glicerol e o catalisador MB-xh.




**Fonte:** O Autor.

Valores de $TOF_0$ (Figura 29c) foram calculados para os três catalisadores a partir dos dados cinéticos experimentais e da quantificação dos sítios ácidos totais quantificados por FTIR-Pi. Esses resultados ressaltam a superior atividade do catalisador MB-1h na etapa inicial da reação, o que não deve ser associada simplesmente à sua maior oferta de sítios ácidos. Como observado pelos resultados de TPD e FTIR, o material tratado por uma hora possibilitou maior acessibilidade às moléculas de amônia e piridina. Em vista da similaridade em termos de diâmetro

cinético entre as moléculas piridina, glicerol e acetona, é plausível considerar que o aprimoramento da acessibilidade tenha sido perceptível também para os reagentes da reação, o que, por sua vez, liderou maior atividade do catalisador. Por outro lado, o catalisador MB-8h apresentou valor de $TOF_0$ inferior, o que é consequência do elevado grau de amorfização e compactação.

Ademais, vale ressaltar a diminuição do ângulo de contato entre o glicerol e a superfície zeolítica após o tratamento mecânico aplicado ao material (Figura 29d). Essa diminuição sugere um aumento de polaridade da superfície do catalisador, o que pode ser explicado pelo aumento da concentração de silanois, sugerido pelo resultado de sugerido pelo resultado de FTIR (Figura 27b). Sabe-se que a acentuação do caráter polar do material no contexto de reação bifásica pode ser um agravante para a eficiência da reação, uma vez que o catalisador tende a ser segregado na fase mais polar (glicerol), como relatado por Nur, Ikeada e Ohtani (2000b). Desta maneira, sugere-se que o baixo $TOF_0$ do catalisador MB-8h seja explicado não só pela perda de acidez e compactação do material, mas pela tendência de segregação na fase do glicerol. Quanto ao MB-1h, apesar de também ter aumentado seu caráter polar, sugere-se que os benefícios do aumento de acessibilidade tenham sido superiores a este primeiro, justificando o maior valor de $TOF_0$.

# 6 CONCLUSÕES

Zeólitas MCM-22 e ITQ-2 foram sintetizadas e caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio e espectroscopia na região do infravermelho. A acidez desses materiais foi determinada por dessorção de amônia à temperatura programada, espectroscopia na região do infravermelho com moléculas-sonda piridina e 2,6-di-tert-butilpiridina, os quais indicaram uma diminuição do número de sítios ácidos totais do material ITQ-2, porém, este apresentou maior número de sítios ácidos de Brønsted externos em comparação à MCM-22.

Os materiais funcionalizados MCM-22F, ITQ-2F e ZSM-5F apresentaram notável perda de volume de microporos devido ao bloqueio da entrada dos poros desempenhado pelos organossilanos. O volume de mesoporos também foi impactado, todavia, em menor proporção. Materiais funcionalizados apresentaram maior desempenho catalítico em comparação às suas respectivas estruturas não-funcionalizadas durante o estado bifásico do sistema reacional, no entanto, este desempenho foi diminuído no estado monofásico (> 25 % de solketal). Assim, entende-se que a funcionalização se mostra mais benéfica à catálise durante a segregação das fases do que no estado monofásico. O material ITQ-2F desempenhou a maior atividade catalítica em vista da combinação de seus atributos de alta acessibilidade e anfifilicidade, enquanto o material MCM-22 apresentou a menor atividade devido à baixa acessibilidade de seus sítios ácidos internos e alto grau de hidrofilicidade. Materiais mais hidrofílicos tenderam a ser mais beneficiados pela funcionalização do que aqueles menos hidrofílicos. Quanto à seletividade, os catalisadores com maior grau de hidrofobicidade desempenharam maior seletividade para o solketal.

Em relação ao tratamento mecânico das zeólitas MCM-22(P), este apresentou baixo impacto na atividade catalítica dos catalisadores. Todavia, foi percebido que o moinho de bolas e o moinho vibratório impactaram significativamente a cristalinidade e os aspectos texturais dos catalisadores. Catalisadores ZSM-5 foram beneficiados cataliticamente pelo tratamento mecanoquímico até 1 h, em vista do aumento da área externa, diminuição do tamanho de partículas e maior acessibilidade de seus sítios ácidos. No entanto, tempos mais longos de tratamento (8 h) levaram à diminuição da

quantidade de sítios ácidos e de área externa em virtude do processo de amorfização do material, comprometendo a atividade catalítica.

Por fim, entende-se que a funcionalização com organossilano é uma interessante estratégia para reações bifásicas, no entanto, a sua aplicação e o grau da funcionalização devem ser avaliados em virtude da inerente perda do volume de microporos. Em paralelo, o tratamento mecanoquímico se mostra uma alternativa rápida, prática e de baixo custo para o aprimoramento da acessibilidade para moléculas mais volumosas em um sistema bifásico. Todavia, o tempo de aplicação deve ser ajustado a se considerar o processo de amorfização.

# 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho ressalta pontos a respeito dos métodos modificação zeolítica aplicados e da reação de cetalização do glicerol que merecem maiores aprofundamentos.

É difundido na literatura que a reação de cetalização do glicerol ocorre na superfície externa dos catalisadores zeolíticos ZSM-5 e MCM-22. Todavia, a diminuição da atividade catalítica dos materiais funcionalizados em comparação aos não-funcionalizados, após a homogeneização do sistema, aponta que a obstrução dos microporos promoveu um impacto significativo na reação. Desta maneira, um aprofundamento do mecanismo da reação na presença de catalisadores zeolíticos merece maior atenção a fim de esclarecer o real papel dos microporos nessa reação.

Foi observado que o estado anfifílico dos catalisadores possibilitou um maior desempenho catalítico comparado ao seu estado puramente hidrofílico. Avaliar o desempenho do catalisador em maiores concentrações de organossilano para o alcance de um estado hidrofóbico pode possibilitar maior entendimento da relação dos graus de hidrofilicidade/hidrofobicidade com o desempenho catalítico.

A aplicação do tratamento mecânico por moinho de bolas e vibratório sobre o material MCM-22(P) levou a uma perda do volume de microporos e aumento de mesoporos no catalisador. A fim de atenuar os impactos da perda de microporosidade, e possivelmente de sítios ácidos, é possível adicionar água durante o tratamento. Isso porque de acordo com Akçay et al. (2004) a água pode minimizar efeitos de amorfização. Ademais medidas de microscopia eletrônica de varredura podem ser realizadas com o objetivo de avaliar se a esfoliação mecânica foi alcançada.

A cristalinidade e os sítios ácidos perdidos pelas zeólitas ZSM-5 após o tratamento no moinho de bolas pode ser revertido aplicando o material a uma solução diluída de silicato, como apontado por Wakihara et al. (2011). Desta maneira, parte do material seria recristalizado ao passo que os benefícios do tratamento mecânico seriam conservados.

# REFERÊNCIAS

AKÇAY, K. et al. Wet ball milling of zeolite HY. **Powder Technology**, v. 142, n. 2–3, p. 121–128, 30 abr. 2004.

AKGUL, M.; KARABAKAN, A. Selective synthesis of monoolein with clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, n. 1–3, p. 238–244, jun. 2010.

AL-ANI, A. et al. Synthesis of nanostructured catalysts by surfactantlating of large-pore zeolites. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 5, p. 2029–2039, 2019.

AL-ANI, A.; FREITAS, C.; ZHOLOBENKO, V. Nanostructured large-pore zeolite: The enhanced accessibility of active sites and its effect on the catalytic performance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, 1 fev. 2020.

ANTUNES, M. M. et al. Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 417–418, p. 243–252, 29 fev. 2012.

ARIAS, K. S. et al. Mutual Valorization of 5-Hydroxymethylfurfural and Glycerol into Valuable Diol Monomers with Solid Acid Catalysts. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 4239–4245, 5 mar. 2018.

AYRAULT, P. et al. Characterization of the internal and external acidity of H-MCM-22 zeolites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 36, p. 13755–13763, 9 set. 2004.

BALÁŽ, P. et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7571–7637, 19 ago. 2013.

BARBOSA, L. C. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed. [s.l.] Editora UFV, 2013.

BENSAFI, B.; CHOUAT, N.; DJAFRI, F. The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 496, 1 dez. 2023.

BONACCORSI, L. et al. Organosilanes functionalization of alumino-silica zeolites for water adsorption applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 234, p. 113–119, 1 nov. 2016.

BUILES, S. et al. Alkylsilane-Functionalized Microporous and Mesoporous Materials: Molecular Simulation and Experimental Analysis of Gas Adsorption. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 18, p. 10150–10161, maio 2012.

BUZETZKI, E. et al. The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1623–1631, ago. 2011.

CALVINO-CASILDA, V. et al. Real-Time Raman monitoring and control of the catalytic acetalization of glycerol with acetone over modified mesoporous cellular

foams. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 20, p. 10780–10791, 22 maio 2014.

CATUZO, G. **Investigação das propriedades catalíticas de zeólitas ZSM-5 em reações do glicerol**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2020.

CATUZO, G. L.; SANTILLI V, C.; MARTINS, L. Hydrophobic-hydrophilic balance of ZSM-5 zeolites on the two-phase ketalization of glycerol with acetone. **Catalysis Today**, v. 381, n. SI, p. 215–223, 2021.

CAUVEL, A. et al. Functionalization of Y zeolites with organosilane reagents. **Catalysis by Microporous Materials**, STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS. v. 94, p. 286–293, 1995.

CHLUBNA, P. et al. Pillared MWW zeolites MCM-36 prepared by swelling MCM-22P in concentrated surfactant solutions. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 35–42, jan. 2012.

CORMA, A. et al. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **NATURE**, v. 396, n. 6709, p. 353–356, nov. 1998.

CORMA, A. et al. Delaminated zeolites: Combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses. **Journal of Catalysis**, v. 186, n. 1, p. 57–63, 1999.

CORMA, A. et al. Characterization and catalytic activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2. **Journal of Catalysis**, v. 191, n. 1, p. 218–224, 2000a.

CORMA, A. et al. Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, n. 2–3, p. 301–309, ago. 2000b.

CORMA, A.; CORELL, C.; PEREZPARIENTE, J. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE MCM-22 ZEOLITE. **Zeolites**, v. 15, n. 1, p. 2–8, jan. 1995.

CORMA, A.; GARCIA, H.; MIRALLES, J. High activity of layered zeolite ITQ-2 as catalyst for the hydroxyalkylation of 2-methoxynaphthalene and naphthalene with paraformaldehyde. Comparison of its performance with that of conventional zeolites or mesoporous Al/MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 2, p. 161–169, 2001.

CYCHOSZ, K. A. et al. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 389–414, 21 jan. 2017.

DATKA, J. et al. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts - an infrared - spectrocopy investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 186–199, maio 1992.

ENNAERT, T. et al. Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 3, p. 584–611, 7 fev. 2016.

FAN, C. et al. Ketalization of glycerol with acetone to o-heterocyclic compounds over ZrO 2-SiO 2 solid acid catalysts. **Heterocycles**, v. 85, n. 12, p. 2977–2986, 2012.

FISCHMEISTER, C. et al. Catalytic conversion of biosourced raw materials: homogeneous catalysis. Em: **Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels**. [s.l: s.n.]. p. 231–262.

FRONTERA, P. et al. Transformation of MCM-22(P) into ITQ-2: The role of framework aluminium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1–3, p. 107–114, 1 nov. 2007.

FURUMOTO, Y. et al. Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of ethanol to propylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, n. 1–2, p. 262–267, 2011.

GALLETERO, M. S. et al. Confinement effects at the external surface of delaminated zeolites (ITQ-2): An inorganic mimic of cyclodextrins. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 5, p. 1135–1141, 6 fev. 2003.

GIL-GONZÁLEZ, E. et al. Unveiling mechanochemistry: Kinematic-kinetic approach for the prediction of mechanically induced reactions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 866, 15 jun. 2021.

HAO, J. et al. Synthesis of ITQ-2 zeolites and catalytic performance in n-dodecane cracking. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 8, p. 869–874, 2014.

HUANG, M.; KALIAGUINE, S.; AUROUX, A. Crystallinity Dependence of Lewis Acidity and Lewis Basicity in Na Zeolites. **J. Phys. Chem**, v. 99, p. 9952–9959, 1995.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 2006.

JOHANSSON, U. et al. Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces. **Clay Minerals**, v. 34, p. 239–246, 1999.

JUHÁSZ, A. Z.; OPOCZKY, L. **Mechanical activation of minerals by grinding pulverizing and morphology of particles**. [s.l: s.n.].

KALDSTROM, M. et al. Pillared H-MCM-36 mesoporous and H-MCM-22 microporous materials for conversion of levoglucosan: Influence of varying acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1–2, p. 13–21, 2011.

KENNEDY, G. J. et al. Multinuclear MAS NMR studies of zeolites MCM-22 and MCM-49. p. 385–399, 1999.

KHARITONOV, A. S. et al. Mchanism of FeZSM-5 milling and its effect on the catalytic performance in benzene to phenol oxidation. **Zeolites**, v. 15, n. 3, p. 253–258, mar. 1995.

KOÇ, S. et al. Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, n. 3, p. 791–796, mar. 2011.

KOLODZIEJSKI, W. et al. 27Al and 29Si MAS NMR Study of Zeolite MCM-22. **J. Phys. Chem**, v. 99, p. 7002–7008, 1995.

KOSANOVIC, C. et al. Mechanochemistry of zeolites: Part 2. Change in particulate properties of zeolites during ball milling. **Zeolites**, v. 15, p. 247–251, 1995a.

KOSANOVIC, C. et al. Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling. **Zeolites**, v. 15, p. 51–57, 1995b.

LAKISS, L. et al. Probing the Bronsted Acidity of the External Surface of Faujasite-Type Zeolites. **Chemphyschem**, v. 21, n. 16, p. 1873–1881, ago. 2020.

LAWTON, S. L. et al. Zeolite MCM-49: A three-dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 9, p. 3788–3798, 1996.

LEE, G. et al. Effective delamination of a layered two-dimensional MCM-22 zeolite: Quantitative insights into the role of the delaminated structure on acid catalytic reactions. **Catalysis Today**, 2022.

LEONOWICZ, M. E. et al. MCM-22 - A MOLECULAR-SIEVE WITH 2 INDEPENDENT MULTIDIMENSIONAL CHANNEL SYSTEMS. **Science**, v. 264, n. 5167, p. 1910–1913, jun. 1994.

LI, L. et al. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1611–1619, 1 jun. 2012.

LIANG, T. et al. Conversion of Methanol to Olefins over H-ZSM-5 Zeolite: Reaction Pathway Is Related to the Framework Aluminum Siting. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7311–7325, 4 nov. 2016.

LIU, B. et al. Synthesis of ITQ-2 zeolite under static conditions and its properties. **Science in China, Series B: Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 148–154, abr. 2006.

LIU, F. et al. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 372–391, 5 jan. 2018.

LIU, X. et al. A Review on Mechanochemistry: Approaching Advanced Energy Materials with Greener Force. **Advanced Materials**, v. 34, n. 46, 17 nov. 2022.

LUCCHESE, A. M.; MARZORATI, L. Catálise de transferência de fase. **Química Nova**, v. 23, n. 5, 2000.

MAGYAROVÁ, Z.; KRÁLIK, M.; SOTÁK, T. Utilization of zeolite catalysts in biomass exploitation: a minireview. **Monatshefte fur Chemie**, v. 154, n. 8, p. 815–835, 1 ago. 2023.

MAJANO, G. et al. Rediscovering zeolite mechanochemistry-A pathway beyond current synthesis and modification boundaries. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 106–114, 2014.

MAKSIMOV, A. L. et al. Preparation of high-octane oxygenate fuel components from plant-derived polyols. **Petroleum Chemistry**, v. 51, n. 1, p. 61–69, jan. 2011.

MANJUNATHAN, P. et al. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 47–54, 2015.

MARDIANA, S. et al. Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review. **Fuel**, v. 309, 1 fev. 2022.

MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 1–2, p. 131–145, nov. 1999.

MELONI, D. et al. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 215, p. 55–66, 2001.

MENG, T. et al. The effect of crystal sizes of HZSM-5 zeolites in ethanol conversion to propylene. **Catalysis Communications**, v. 21, p. 52–57, 5 maio 2012.

MOHAMMADPARAST, F.; HALLADJ, R.; ASKARI, S. The Crystal Size Effect of Nano-Sized ZSM-5 in the Catalytic Performance of Petrochemical Processes: A Review. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 4, p. 542–556, 1 maio 2015.

MOMCILO M. RISTIC; SINISA DJ. MILOSEVIC. **Mechanical Activation of Inorganic Materials**. [s.l.] Serbian Academy of Science and Arts, 1998.

MONTANARI, T. et al. Surface modification of H-ferrierite by reaction with triethoxysaline. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 2, p. 879–883, jan. 2005.

MOREIRA, 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, n. 38, p. 17746–17759, 25 set. 2019.

MOTA, C. J. A. et al. Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2733–2736, 15 abr. 2010.

NAIK, S. D.; DORAISWAMY, L. K. Phase Transfer Catalysis: Chemistry and Engineering. **AIChE Journal**, v. 44, n. 3, p. 612–646, 1998.

NANDA, M. R. et al. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. **Fuel**, v. 117, n. A, p. 470–477, jan. 2014.

NISHU et al. A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. **Fuel Processing Technology**, v. 199, 1 mar. 2020.

NUR, H.; IKEDA, S.; OHTANI, B. Phase-boundary catalysis: A new approach in alkene epoxidation with hydrogen peroxide by zeolite loaded with alkylsilane-covered titanium oxide. **Chemical Communications**, n. 22, p. 2235–2236, 21 nov. 2000.

NUR, H.; IKEDA, S.; OHTANI, B. Phase-boundary catalysis of alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide using amphiphilic zeolite particles loaded with titanium oxide. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 2, p. 402–408, 2001.

NUR, H.; IKEDA, S.; OHTANI, B. Amphiphilic NaY zeolite particles loaded with niobic acid: Materials with applications for catalysis in immiscible liquid-liquid system. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 82, n. 2, p. 255–261, 2004a.

NUR, H.; IKEDA, S.; OHTANI, B. Phase-boundary catalysts for acid-catalyzed reactions: the role of bimodal amphiphilic structure and location of active sites. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 15, n. 5, p. 719–724, 2004b.

ONIDA, B. et al. IR study of the acidity of ITQ-2, an “all-surface” zeolitic system. **Journal of Catalysis**, v. 214, n. 2, p. 191–199, 10 mar. 2003.

OSTROUMOVA, V. A.; MAKSIMOV, A. L. MWW-Type Zeolites: MCM-22, MCM-36, MCM-49, and MCM-56 (A Review). **Petroleum Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 788–801, 2019.

PERA-TITUS, M. et al. Pickering Interfacial Catalysis for Biphasic Systems: From Emulsion Design to Green Reactions. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 54, n. 7, p. 2006–2021, 2015.

PEREZ-RAMIREZ, J. et al. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 11, p. 2530–2542, 2008.

R SCHENKEL et al. Chemical and structural aspects of the transformation of the MCM-22 precursor into ITQ-2. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 142, p. 69–76, 2002.

RAHAMAN, M. S. et al. Hydrophobic functionalization of HY zeolites for efficient conversion of glycerol to solketal. **Applied Catalysis A: General**, v. 592, 2020.

RAINER, D. N.; MORRIS, R. E. New avenues for mechanochemistry in zeolite science. **Dalton Transaction**, v. 50, n. 26, p. 8995–9009, jul. 2021.

RAMOS, F. S. O.; DE PIETRE, M. K.; PASTORE, H. O. Lamellar zeolites: an oxymoron? **RSC Advances**, v. 3, n. 7, p. 2084–2111, 2013.

RAVENELLE, R. M. et al. Stability of zeolites in hot liquid water. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 46, p. 19582–19595, 25 nov. 2010.

RAVI, M.; SUSHKEVICH, V. L.; VAN BOKHOVEN, J. A. Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites. **Nature Materials**, v. 19, n. 10, p. 1047–1056, 1 out. 2020.

RINALDI, R.; SCHÜTH, F. **Design of solid catalysts for the conversion of biomass**. **Energy and Environmental Science**, 2009.

RODRIGUES, M. V et al. Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 84–91, abr. 2015.

RODRIGUES, M. V et al. Effect of different seed sources on the hydrothermal crystallization of MCM-22 zeolite catalysts. **CrystEngComm**, v. 20, n. 25, p. 3467–3475, jul. 2018.

RODRIGUES, M. V et al. Organosilane-Assisted Synthesis of Hierarchical MCM-22 Zeolites for Condensation of Glycerol into Bulky Products. **Crystal Growth & Design**, v. 19, n. 1, p. 231–241, jan. 2019.

RODRIGUEZ, I. et al. Use of delaminated zeolites (ITQ-2) and mesoporous molecular sieves in the production of fine chemicals: Preparation of dimethylacetals and tetrahydropyranylation of alcohols and phenols. **Journal of Catalysis**, v. 192, n. 2, p. 441–447, jun. 2000.

ROTH, W. J. et al. Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 9, p. 4807–4837, 2014.

ROTH, W. J.; CEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 43–53, 2011.

RUBIN, M. K.; CHU, P. **Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use**. United State, 1990.

SANO, T. Production of Light Olefins from Methanol and Ethanol Using ZSM-5 Type Zeolite Catalysts. **Journal of The Japan Petroleum Institute**, v. 60, n. 6, p. 263–276, nov. 2017.

SCHWANKE, A.; PERGHER, S. Lamellar MWW-Type Zeolites: Toward Elegant Nanoporous Materials. **Applied Sciences-Basel**, v. 8, n. 9, 2018.

SERRANO, D. P. et al. Progress in the design of zeolite catalysts for biomass conversion into biofuels and bio-based chemicals. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 60, n. 1, p. 1–70, 1 nov. 2018.

SHAMZHY, M. et al. MWW and MFI Frameworks as Model Layered Zeolites: Structures, Transformations, Properties, and Activity. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 4, p. 2366–2396, 2021.

SHCHERBAN, N. D. et al. Isomerization of alpha-pinene oxide over ZSM-5 based micro-mesoporous materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 560, p. 236–247, jun. 2018.

SILVA, L. L. et al. Reduced deactivation of mechanochemically delaminated hierarchical zeolite MCM-22 catalysts during 4-propylphenol cracking. **Journal of Catalysis**, v. 411, p. 187–192, 2022a.

SILVA, L. L. et al. Reduced deactivation of mechanochemically delaminated hierarchical zeolite MCM-22 catalysts during 4-propylphenol cracking. **Journal of Catalysis**, v. 411, p. 187–192, 1 jul. 2022b.

SILVA, L. L. et al. Investigation of the secondary porosity in ill-crystallized or desilicated ZSM-5 zeolites and its performance on MTH reaction. **Molecular Catalysis**, v. 529, 1 ago. 2022c.

SINGH, R.; DUTTA, P. K. Use of surface-modified zeolite Y for extraction of metal ions from aqueous to organic phase. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p. 29–35, 1999.

SMIRNOV, A. A.; SELISHCHEVA, S. A.; YAKOVLEV, V. A. Acetalization catalysts for synthesis of valuable oxygenated fuel additives from glycerol. **Catalysts**, v. 8, n. 12, 1 dez. 2018.

SONG, W. et al. Microscopic and macroscopic characterization of organosilane-functionalized nanocrystalline NaZSM-5. **Langmuir**, v. 21, n. 15, p. 7009–7014, jul. 2005.

STARKS, C. M. Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 1, p. 195–199, 1 jan. 1971.

SUN, Y. et al. Defective sites in ZSM-5 zeolite synthesized by n-butylamine template facilitating uniform meso-microporosity by alkali-treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 326, 1 out. 2021.

SVEC, F. What is the real mechanism of polymer-supported phase-transfer catalysis. Pure and Applied Chemistry. v. 60, n. 3, p. 377–386, 1988.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TUNÇ, T.; DEMIRKIRAN, A. Ş. The effects of mechanical activation on the sintering and microstructural properties of cordierite produced from natural zeolite. **Powder Technology**, v. 260, p. 7–14, 2014.

VALTCHEV, V. et al. Tribochemical activation of seeds for rapid crystallization of zeolite Y. **Zeolites**, p. 193–197, 1995.

VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y. S.; JAI PRAKASH, B. S. Dealuminated BEA zeolite for selective synthesis of five-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 23, p. 18824–18833, 2016.

VENNESTRØM, P. N. R. et al. Next-Generation Catalysis for Renewables: Combining Enzymatic with Inorganic Heterogeneous Catalysis for Bulk Chemical Production. **ChemCatChem**, v. 2, n. 3, p. 249–258, 8 mar. 2010.

VERMEIREN, W.; GILSON, J. P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 9, p. 1131–1161, 1 ago. 2009.

WAKIHARA, T. et al. Top-down tuning of nanosized ZSM-5 zeolite catalyst by bead milling and recrystallization. **Crystal Growth and Design**, v. 11, n. 11, p. 5153–5158, 2 nov. 2011.

WANG BAOYU et al. Effects of the Swelling Agent Amount, pH Value of the System, and SiO2/Al2O3 Ratio of MCM-22(P) on the Synthesis of ITQ-2 Zeolite. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30, p. 60–64, 1 jan. 2009.

XU, S. et al. Hydrophobic aluminosilicate zeolites as highly efficient catalysts for the dehydration of alcohols. **Catalysis Communications**, v. 78, p. 75–79, mar. 2016.

YAMAZAKI, R. et al. Quantitative measurement of physisorbed silane on a silica particle surface treated with silane coupling agents by thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 14, abr. 2016.

YAN, C. X. et al. Dehydration of Castor Oil over NaHSO4/MCM-41 Catalyst Modified by n-Dodecyltriethoxysilane. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 643, n. 12, p. 772–779, 3 jul. 2017.

ZAPATA, 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, n. 20, p. 8570–8578, 2012.

ZAPATA, P. A. et al. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water. **Journal of catalysis**, v. 308, p. 82–97, 2013.

ZAPELINI, I. W.; CARDOSO, D. Amine-grafted Na-LTA zeolite precursors as basic catalysts for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 324, 1 set. 2021.

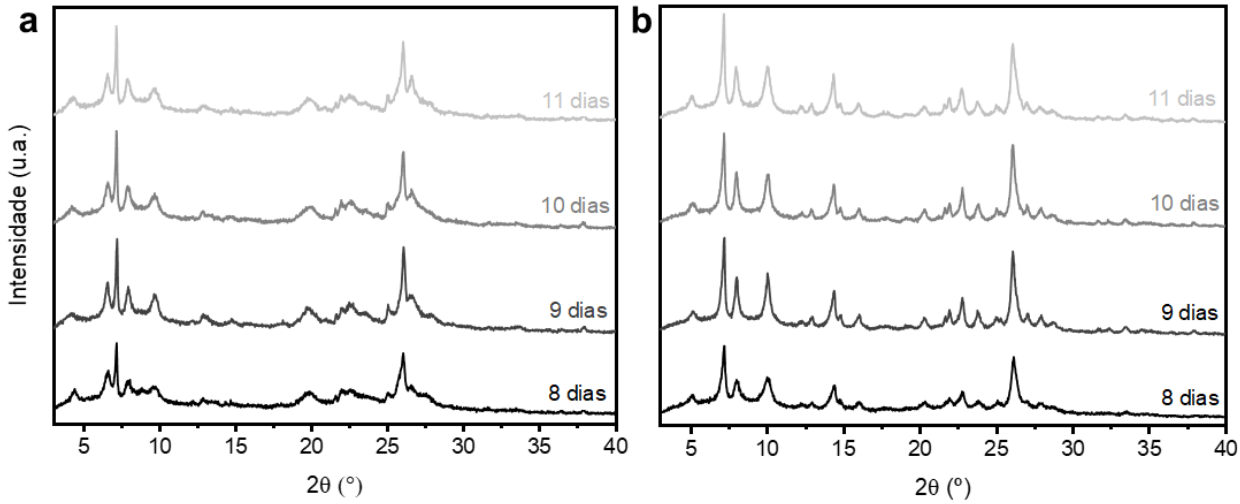
ZHANG, B. et al. Selective defect-patching of zeolite membranes using chemical liquid deposition at organic/aqueous interfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 21, p. 3434–3443, 10 nov. 2008.

ZIELINSKI, P. A. et al. Effect of high-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-pore, medium-pore and large-pore zeolites. **Microporous Materials**, v. 5, n. 3, p. 123–133, nov. 1995.

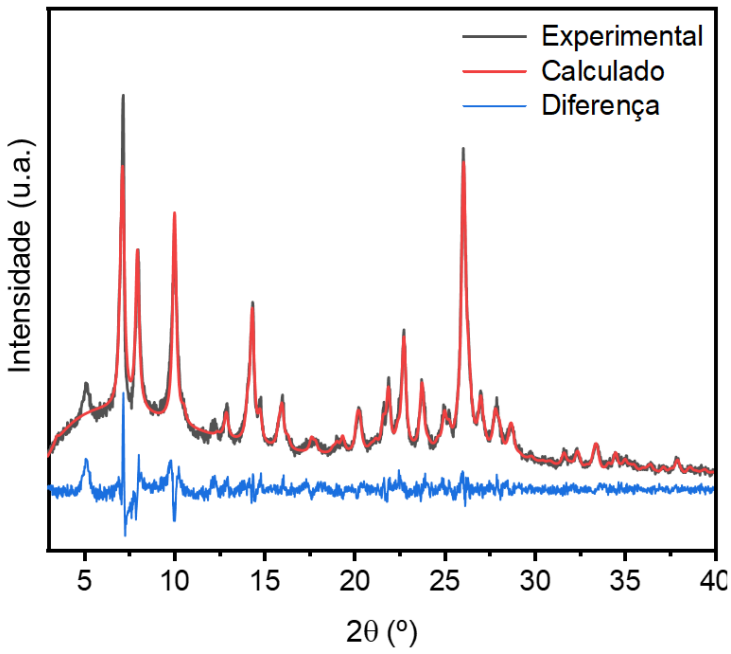
ZOUBIDA, L.; HICHEM, B. The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5. Em: **Nanocrystals and Nanostructures**. [s.l.] InTech, 2018.

# APÊNDICE

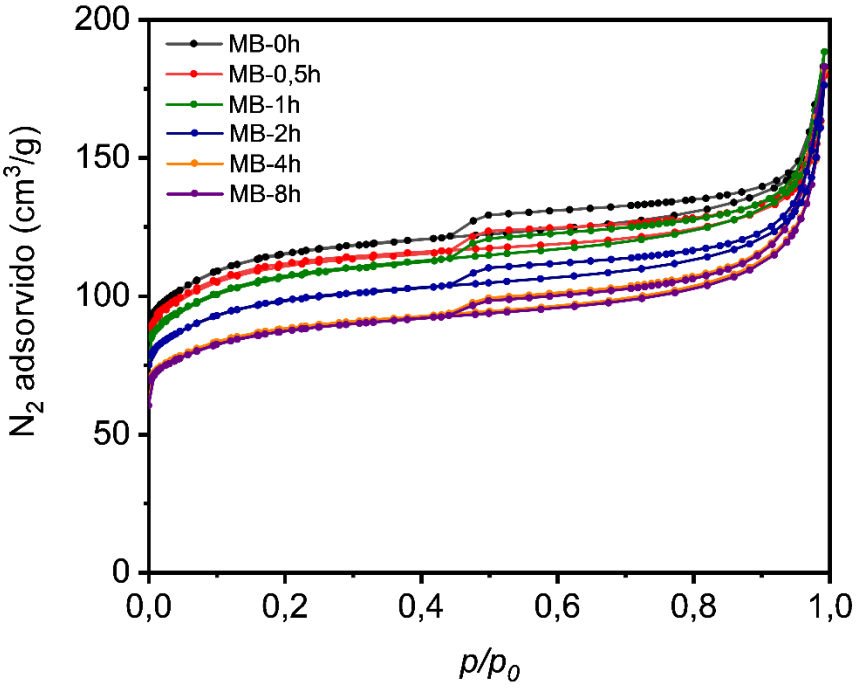
**Apêndice A** – Difratogramas dos materiais a) MCM-22(P) e b) MCM-22 sintetizados em 8, 9 10 e 11 dias de tratamento hidrotérmico.




**Apêndice B** – Refinamento de Rietveld da MCM-22 sintetizada em 9 dias de tratamento hidrotérmico. Rwp = 9,06; Rp = 6,97 e GOF = 2,14.



**Apêndice C** – Parâmetro de cela para as zeólitas ZSM-5 tratadas mecanicamente em cada tempo.

| Parâmetros de cela | Tempo de tratamento (h) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 8 |
| a (Å) | 19,872(9) | 19,909(2) | 19,912(3) | 19,909(2) | 19,914(1) | 19,922(3) |
| b (Å) | 20,101(4) | 20,096(1) | 20,102(4) | 20,102(0) | 20,112(6) | 20,120(9) |
| c (Å) | 13,394(0) | 13,402(4) | 13,403(7) | 13,407(4) | 13,414(8) | 13,421(0) |
| β (º) | 90,516(3) | 90,177(0) | 90,162(9) | 90,186(6) | 90,231(8) | 90,204(3) |

**Apêndice D** – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas ZSM-5 tratadas mecanicamente em cada tempo.