Funcionalização dos catalisadores MCM-22 e ITQ-2 com organossilano e aplicação à reação de acetalização do glicerol

Diego S. D. Lima1, Laura L. Silva1, Iago W. Zapelini1, Leandro Martins1\*

1Universidade Estadual Paulista - Unesp, Instituto de Química, R. Prof. Francisco Degni, 55, 14800-900, Araraquara-SP, Brasil. \*leandro.martins@unesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Os catalisadores MCM-22 (microporoso) e ITQ-2 (hierárquico) foram sintetizados, funcionalizados com organossilano e avaliados cataliticamente na reação de cetalização do glicerol com acetona. A influência da acessibilidade dos sítios ácidos e aumento de hidrofobicidade foram estudados por meio dessa reação de valorização do glicerol. Análises de difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio, espectrofotometria no infravermelho com moléculas sondas (FTIR) e medidas de ângulo de contato (AC) foram realizadas para caracterizar e compreender as propriedades de cada material. O catalisador ITQ-2 apresentou maior atividade catalítica do que a MCM-22 devido à maior acessibilidade e difusão dos reagentes e produtos pelo interior de seus poros. O aumento da hidrofobicidade dos materiais funcionalizados foi verificado pelo aumento do ângulo de contato entre a gota do glicerol (20 µL) e a zeólita antes e após a funcionalização. Atribui-se a esse efeito a maior atividade dos catalisadores funcionalizados em virtude da diminuição de água adsorvida no catalisador.

*Palavras-chave: MCM-22, ITQ-2, acessibilidade, funcionalização, hidrofilicidade-hidrofobicidade*

ABSTRACT - Microporous catalyst MCM-22 and hierarchical catalyst ITQ-2 were synthesized, functionalized with organosilane, and applied to the ketalization reaction of glycerol with acetone. The influences of acid sites accessibility and increased hydrophobicity were studied through the reaction. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption, infrared spectrophotometry with probe molecules (FTIR), and contact angle (CA) measurements were performed to characterize and understand the properties of each material. ITQ-2 catalyst showed greater catalytic activity than MCM‑22 due to superior accessibility and diffusion of reactants and products through the interior of pores. The increase in hydrophobicity of functionalized materials was verified by increasing the angle between the glycerol drop (20 µL) and the zeolite before and after functionalization. This effect is attributed to the greater catalytic activity of functionalized catalysts due to the decrease in adsorbed water in the catalyst.

*Keywords: MCM-22, ITQ-2, accessibility, functionalization, hydrophilicity-hydrophobicity*

## Introdução

Catalisadores zeolíticos têm se mostrado materiais de alto potencial de aplicação na valorização da biomassa1. No entanto, alguns desafios são defrontados. A microporosidade estrita das zeólitas impede a entrada, difusão e saída de moléculas volumosas dos derivados da biomassa na estrutura porosa. Além disso, destaca-se também a baixa estabilidade e reatividade das zeólitas em meio aquoso em vista da capacidade das moléculas de água de solvatarem sítios ácidos dos catalisadores2.

Uma alternativa para a questão da difusão é a preparação de catalisadores hierárquicos, como a ITQ-2. Este material sintetizado primeiramente por Corma et al. (1998)3 apresenta lâminas desorganizadas, o que lhe confere elevada área externa e presença de mesoporos. Sua preparação consiste na expansão e esfoliação das lâminas do material precursor MCM-22(P). Em contraste a esse método, quando a MCM-22(P) é tradicionalmente apenas calcinada obtém-se o material microporoso MCM-22 com as lâminas empilhadas.

Em relação à minimização de água no sistema reacional, uma possível solução é a funcionalização com organossilano, no qual o ancoramento dessas moléculas na superfície do catalisador aumentam a hidrofobicidade do material, diminuindo sua interação com água.

O presente trabalho teve como intuito sintetizar catalisadores microporosos e hierárquicos de estrutura MWW, a MCM-22 e a ITQ-2, funcionalizá-los com organossilano e aplicá-los na reação de cetalização do glicerol (Figura 1). Em vista disso, serão avaliados os benefícios do aumento de acessibilidade e da hidrofobicidade simultaneamente.

**Figura 1.** Reação de acetalização do glicerol.

## Experimental

*Preparação dos catalisadores*

A composição molar da mistura para síntese da MCM‑22P foi de 50 SiO2: 1 NaAl2O3: 6 NaOH: 30 HMI: 900 H2O. O procedimento de síntese hidrotermal foi baseado no descrito por Rodrigues et al. (2015)4.

Após 9 dias de tratamento hidrotérmico o material obtido foi o MCM-22P. Parte do material foi calcinado a 550 ºC por 8h em uma rampa de 2 ºC.min-1 para obtenção do catalisador MCM-22. Outra parte da massa de MCM-22P foi destinada ao processo de preparação da ITQ-2, o qual foi baseado no trabalho de Corma et al. (1998)3.

As formas amoniacais dos catalisadores MCM-22 e ITQ-2. Ambos foram trocados ionicamente três vezes com uma solução de NH­4NO3 de 0,1 mol.L-1. Por fim foram calcinadas a 500 ºC e obteve-se as amostras MCM-22 e ITQ-2 na forma protônica.

A funcionalização foi realizada com o organossilano de 12 carbonos (C12), o dodeciltrietoxisilano (Sigma-Aldrich, > 95%) a uma proporção de 82 μmol organossilano/1 g de catalisador. Para esse tratamento pós-síntese, a zeólita foi previamente submetida a um tratamento térmico a 130 °C sob vácuo por 3 h. Após essa etapa, o material foi submetido à agitação e ultrassom na presença de tolueno anidro (Sigma-Aldrich, 99,5%) durante 1 h. Posteriormente foi adicionada a massa de dodeciltrietoxisilano ao sistema, o qual foi submetido à agitação por 24 h em sistema de refluxo e à temperatura ambiente. Por fim, o material resultante foi lavado e centrifugado quatro vezes com etanol e seco em estufa a 60 ºC por 12 h.

*Caracterização dos catalisadores*

Medidas de difração de raios-X das amostras em pó foram realizadas em um equipamento Rigaku Modelo SmartLab, usando radiação Cu Kα (40 kV, 15 mA) e faixa de aquisição 2θ de 1° a 40° com tamanho de passo de 0,02°.

Para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) 0,050 mg de amostras foram dispersos em álcool isopropílico. As gotas de dispersão foram depositadas em um porta amostras de alumínio e analisadas no microscópio FEI Magellan 400L operado a 25kV.

Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K foram coletadas no equipamento ASAP 2010 Micromeritics para determinar as propriedades texturais dos catalisadores. Previamente, 0,200 g de cada amostra foi degaseificado sob vácuo durante 12 h a 250 °C. Para as amostras funcionalizadas, a temperatura de degaseificação foi de 80 °C.

A acidez das amostras foi estimada por quimissorção de piridina (Pi) e 2,6-di-terc-butilpiridina (DTBPi) monitorada in situ por espectros FTIR registrados com um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR equipado com um detector MCT, em um espectro com resolução de 4 cm-1.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas a partir do gotejamento de 20μL de glicerol usando um instrumento OCA-15+ (DataPhysics) acoplado a uma câmera CCD. As pastilhas de cada zeólitas foram pré-tratadas sob vácuo 12h a 40 ºC para retirada de água adsorvida.

*Aplicação catalítica*

Em um sistema carrossel contendo micro reatores batelada (V = 1,5 mL) foi colocada a mistura de 0,2 g de glicerol, 1 mL de acetona e 0,02 g do catalisador. Estes foram constantemente agitados a 40 °C. Após decorrido o tempo de reação (5, 10, 20, 40 ou 80 min), o sistema foi rapidamente resfriado e o catalisador separado por centrifugação. A quantificação dos produtos foi realizada por cromatografia gasosa (GC Shimadzu 2014, coluna Rtx‑1 de 30 m).

Um modelo hiperbólico (Equação 1) foi utilizado para descrever a cinética da reação, onde X (%) é a conversão e o tempo é t (em min). Os parâmetros a e b foram obtidos a partir do ajuste pelo método dos mínimos quadrados, considerando cinco medidas de conversão para os diferentes tempos (5, 10, 20, 40 e 80 min). A frequência da reação no tempo zero (TOF0) foi obtida conforme a Equação 2, sendo N0 corresponde ao número de mols de glicerol adicionado ao reator e mol H+ é o número de sítios ácidos fortes (BAS) quantificados por FTIR-Py para cada catalisador utilizado.

(Equação 1)



(Equação 2)

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores*

Os difratogramas de Raios-X expostos na Figura 1a certificam que as estruturas zeolíticas MCM-22(P), MCM‑22 e ITQ-2 foram obtidas em comparação com o difratograma calculado da zeólita MWW de referência. A diminuição da intensidade e alargamento dos picos da ITQ‑2 é esperada para este material em virtude do processo de esfoliação das lâminas da estrutura MWW, levando à redução de ordem de longo alcance5. As imagens de MEV (Figura 1b) destacam o arranjo desorganizado das lâminas da ITQ-2 frente à ordenação lamelar da MCM-22.

As isotermas de adsorção e dessorção de N2 ressaltam a diferença textural entre os catalisadores. O MCM-22 apresenta uma isoterma do tipo I, típica de materiais microporosos, enquanto a ITQ-2 possui uma combinação das isotermas dos tipos I e IV, referente a materiais micro- e mesoporosos.

**Figura 2.** (a) Difratogramas de Raios-X dos materiais MCM-22(P), MCM-22 e ITQ-2; (b) Imagens de MEV; (c) Isotermas de adsorção e dessorção de N2.

Quanto ao estudo de acidez dos catalisadores, a Tabela 1 traz os resultados quantitativos da análise de FTIR com piridina (Pi) e 2,6-di-tert-butilpiridina (DTBPi) como moléculas sondas. Por meio desses resultados fica clara a perda de acidez total do catalisador ITQ-2 devido as etapas de tratamento alcalino e ácido que o material é submetido durante o seu preparo. Por outro lado, este material apresenta uma maior quantidade de sítios ácidos externos em vista do aumento da área externa e criação de mesoporos entre as lâminas. O elevado diâmetro cinético da molécula DTBPi (1,05 nm) impossibilita sua entrada nos poros da MCM-22 (Dp ~ 0,55 nm), resultando uma inferior quantificação dos sítios ácidos, o que a torna uma molécula sonda adequada para os sítios ácidos externos6.



**(a)**

**Tabela 1.** Quantificação de sítios ácidos utilizando piridina (Py) e 2,6-di-tert-butilpiridina (DTBPy) como moléculas sonda:.

**(b)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Cat.** | **FTIR-Pi** | | **FTIR-DTBPi** |
| **Sítios de Brønsted**  **(µmol.g-1)** | **Sítios de Lewis**  **(µmol.g-1)** | **Sítios de Brønsted externos**  **(µmol.g-1)** |
| MCM-22 | 396 | 120 | 16 |
| ITQ-2 | 203 | 248 | 27 |
| Medidas realizadas a 150ºC. | | | |

Uma imagem contendo Gráfico

Descrição gerada automaticamenteApós a funcionalização com o organossilano, os quatro catalisadores (funcionalizados e não-funcionalizados) foram analisados por FTIR. A diminuição da banda larga na faixa de 2850-300 cm-1 dos catalisadores MCM-22F e ITQ‑2F em comparação aos não funcionalizados indica que estes materiais apresentam menos moléculas de água adsorvidas. As bandas em 2861, 2930 e 2976 cm-1 são referentes ao estiramento da ligação C – H, as quais são ausentes nos catalisados não-funcionalizados7. Isso confirma o processo de funcionalização dos catalisadores.

**(c)**

**Figura 3.** Espectros IR da região das hidroxilas e água.

A Tabela 2 traz os valores do volume de micro- e mesoporos, e área externa dos catalisadores. Observa-se a tendência de diminuição do volume de microporos após a funcionalização, efeito este já relatado na literatura e justificado pela obstrução da entrada dos microporos pelos organossilanos ancorados em suas proximidades8,9. Já em relação ao volume de mesoporos e à área externa houve baixa perda.

**Tabela 2.** Volume de poros e área externa dos catalisadores obtidos por fisissorção de nitrogênio

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Cat.** | **Volume de microporosa (cm3.g-1) / Perda Vmic%** | **Volume de mesoporosb (cm3.g-1) / Perda Vmes%** | **Área externaa (m2.g-1) / Perda Aext** |
| MCM-22 | 0,133 | 0 | 42,09 |
| MCM-22F | 0,081  (-39,1%) | 0 | 41,67  (-1%) |
| ITQ-2 | 0,099 | 0,292 | 229,24 |
| ITQ-2F | 0,050  (-49,5%) | 0,274  (-6,2%) | 223,59  (-2,46%) |
| amétodo t-plot ; bmétodo BJH | | | |

Medidas do ângulo de contato entre glicerol e a superfície da zeólita foram realizadas e estão expostas na Figura 4. A ITQ-2 apresenta o menor valor de ângulo de contato, indicando uma forte interação com glicerol e uma alta polaridade do catalisador. Após a funcionalização ambas as estruturas zeolíticas, MCM-22 e ITQ-2, tiveram aumento do ângulo em virtude da presença da cadeia carbônica apolar dos organossilanos.



**

**Figura 4.** Fotografias de medidas do ângulo de contato entre glicerol e zeólita.

*Aplicação Catalítica*

A reação de acetalização do glicerol tem grande impacto inicial devido à baixa interação entre os reagentes, formando um sistema bifásico. Todavia, o produto solketal atua como cossolvente da reação, possibilitando solubilização do glicerol em acetona após ~25% de formação do produto.

A Figura 5a traz as curvas cinéticas da reação a partir da aplicação de cada um dos catalisadores estudados. Em relação ao materiais não-funcionalizados, observa-se que ITQ-2 apresentou maior atividade catalítica do que MCM‑22, vista a maior conversão de glicerol durante todo o período de reação, e destacada pelo maior valor de TOF0 (Figura 5b). Quanto aos materiais funcionalizados, ambos superaram seus análogos não funcionalizados, onde a ITQ‑2F apresentou o maior valor de TOF­0 sendo portanto, o mais eficiente. A alta atividade da MCM-22F e ITQ-2F pode ser explicada pelo aumento do grau de hidrofobicidade, o qual minimizou a solvatação das moléculas de água nos sítios ácidos, assim como o desfavorecimento da reversibilidade da reação.

Gráfico

Descrição gerada automaticamente

**(a)**

**(b)**

**Figura 5.** (a) Curvas de conversão do glicerol a partir da aplicação de cada catalisador. (b) TOF0’s dos catalisadores.

Além disso, Nur, Ikeda e Ohtani10–12 relatam que materiais anfifílicos, como os apresentados neste trabalho, são deslocados para regiões de interface do sistema pelo fato de apresentarem regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. Considerando que a região interfacial é onde há mais interação entre os reagentes, a presença dos catalisadores é estratégica para a evolução da reação. Por outro lado, os catalisadores estritamente hidrofílicos são confinados na fase do glicerol impedindo a disponibilidade de sítios ácidos.

A fim de avaliar o efeito da hidrofobicidade para cada estrutura, MCM-22 e ITQ-2, a variação de TOF0 foi dividida pelo aumento do ângulo de contato, através do qual foi possível obter os valores de 3,36. 10-3 (º.s)-1 e 6,93. 10-3 (º.s)‑1. Por meio desses resultados fica claro que apesar da estrutura ITQ-2 ter aumentado menos o ângulo de contato em graus, a contribuição de cada grau foi mais efetiva para essa estrutura, o que é esperado, visto sua maior hidrofilicidade, resultando uma maior influência da água sobe sua reatividade.

## Conclusões

As influências da acessibilidade dos sítios ácidos e aumento de hidrofobicidade nos catalisadores foram estudados pela reação de cetalização do glicerol com acetona. A maior área externa e a presença de mesoporos no catalisador ITQ-2 garantiu sua maior atividade catalítica em comparação à MCM-22. Já em relação aos materiais funcionalizados, sua alta atividade em comparação aos não-funcionalizados se deve à diminuição de água presente nos sítios ácidos e maior disponibilidade dos sítios na interface do sistema bifásico.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, bolsas nº 2017/21965-5, nº 2018/01258-5 e nº 2022/01789-6., ao LCE/UFSCar pelas imagens do microscópio eletrônico de varredura, ao grupo GFQM pela realização das medidas de ângulo de contato, DRX e fisissorção de N2, e ao Instituto de Química/UNESP pela infraestrutura laboratorial.

## Referências

1. T. Ennaert ; J. Van Aelst; J. Dijkmans; R. De Clercq; W. Schutyser; M. Dusselier; D. Verboekend; B.F. Sels, Chem. Soc. Rev. **2016,** 45, 584-611.

2. D.P. Serrano; J.A. Melero; G. Morales; J. Iglesias; P. Pizarro, Catal. Ver. Sci. Eng. **2018,** 60, 1-70.

3. A. Corma; V. Fornes; S.B. Pergher; T.L.M. Maesen; J.G. Buglass, Nature. **1998,** 396, 353-356.

4. M.V. Rodrigues; C. Vignatti; T. Garetto; S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli; L. Martins, Appl. Catal. **2015,** 495, 84-91.

5. A. Corma; U. Diaz; V. Fornes; J.M. Guil; J. Martinez-Triguero; E.J. Creyghton, J. Catal. **2000,** 191, 218-224.

6. A. Corma; V. Fornes; J. Martinez-Triguero; S.B. Pergher, J. Catal. **1999,** 186, 5763.

7. L. Zhang; B. Xue; T. Chen; G. Li, Energy Convers. Manag. **2021,** 244, 114457.

8. S. Builes; P. Lopez-Aranguren; J. Fraile; L.F. Vega; C. Domingo. J. Phys. Chem. C. **2012,** 116, 10150-10161.

9. W. Song; J.F. Woodworth; V.H. Grassian; S.C. Larsen, Langmuir, **2005,** 21, 7009-7014.

10. H. Nur; S. Ikeda; B. Ohtani, ChemComm, **2000,** 22, 2235-2236.

11. H. Nur; S. Ikeda; B. Ohtani, J. Catal. **2001,** 204, 402-408.

12. H. Nur; S. Ikeda; B. Ohtani, React. Kinet. Catal. Lett. **2004,** 82, 255-261.

13. I. W. Zapelini; D. Cardoso, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2021,** *324,* 111270.