

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JAÍNE FERNANDES GOMES

**SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE ZEÓLITAS MWW HIERÁRQUICAS A PARTIR DA
CINZA DA CASCA DE ARROZ**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JAÍNE FERNANDES GOMES

**SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE ZEÓLITAS MWW HIERÁRQUICAS A PARTIR DA
CINZA DA CASCA DE ARROZ**

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão
de Curso - QUI” do Curso de Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química

Prof(a). Dr(a). Katia Bernardo Gusmão
Orientador

Dr. Anderson Joel Schwanke
Coorientador

Porto Alegre

2021

CIP - Catalogação na Publicação

Gomes, Jaíne Fernandes
Síntese Sustentável De Zeólitas Mww Hierárquicas A
Partir Da Cinza Da Casca De Arroz / Jaíne Fernandes
Gomes. -- 2021.
70 f.
Orientadora: Katia Bernardo Gusmão.

Coorientador: Anderson Joel Schwanke.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Zeólitas MWW. 2. Zeólitas Hierárquicas. 3. Cinza
da casca de arroz. 4. Sílica. 5. Acetalização. I.
Gusmão, Katia Bernardo, orient. II. Schwanke,
Anderson Joel, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, João e Tânia, que apoiaram as minhas escolhas. Que acreditaram em mim, dando suporte naquilo que eu precisava para conseguir ingressar na universidade. Que entenderam minhas dificuldades e não deixaram de confiar na minha capacidade. Que sempre demonstraram o orgulho que sentem por mim, mesmo que meus planos sejam divergentes aos deles.

À minha irmã, Andressa, que mesmo com nossas diferenças sei que sempre torce por mim e me deu suporte quando eu precisava.

Aos meus dindos, avós, tios, primos e amigos da família, que torcem pela minha felicidade e sucesso.

Ao meu amigo Leonardo Becker, que esteve comigo durante quase minha vida inteira, dividindo (e tornando) os meus momentos mais importantes, me apoiando e deixando minha vida mais feliz.

À minha amiga Maria Rita, que está ao meu lado em todas as ocasiões, me dando força, conselhos e muito amor. Obrigada por me ajudar a construir cada dia mais a mulher que eu sou.

À minha amiga Roberta Requia, que está há anos participando de partes especiais da minha vida. Não importa as circunstâncias, sei que sempre torce por mim e que estará presente.

Ao meu namorado, Gabriel Sanches, que acompanha cada detalhe do que eu sou e me oferece tudo o que é capaz de oferecer, mostrando que o amor pode ser lindo, forte e em constante crescimento. Obrigada por me entender tanto, por me transbordar tanto e por ser o homem que é.

Aos amigos que a universidade me trouxe, André Delfino, Augusto Versteg, Nátali Sarmiento, Letícia Alves e Lilian Camargo, por dividirem as dificuldades e a beleza que a química pode nos oferecer, compartilhando momentos de alegria.

À minha orientadora, Katia Gusmão, que me deu apoio e suporte durante minha formação. Ao meu coorientador, Anderson Schwanke, que me ensinou tanto durante esse período universitário, que acreditou no meu potencial e ajudou a formar a profissional que estou me tornando. A todo o LRC, que me acolheu e me proporcionou muito aprendizado.

Obrigada à universidade pública, por proporcionar um ensino gratuito e de qualidade. Obrigada à FAPERGS.

Por fim, agradeço a mim mesma, por toda dedicação e dificuldades superadas. Por ter conseguido crescer, amadurecer e me desenvolver, não deixando de lutar pelo que eu acredito.

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO

I. Publicação

GOMES, J. F.; SACHSE, A.; GREGÓRIO, J. R.; GUSMÃO, K. B.; SCHWANKE, A. J. Sustainable Synthesis of Hierarchical MWW Zeolites Using Silica from an Agro-industrial Waste, Rice Husk Ash. **Crystal Growth & Design**, v. 20, p. 178-188, 2019.

II. Participação em eventos

MCM-22 zeolite using biogenic silica from an agro-industrial waste - Synthesis and adsorption properties. **42^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. 2019.

Sustainable Synthesis of Hierarchical MWW Zeolites. **20^o Congresso Brasileiro de Catálise**. 2019.

Síntese de zeólita MWW com porosidade controlada empregando fonte alternativa de sílica visando a obtenção de sistemas catalíticos. **IX Feira de Inovação Tecnológica da UFRGS - FINOVA**. 2019.

III. Prêmios

Prêmio UFRGS Talento Inovador na modalidade Apresentação oral e vídeo. **Salão UFRGS 2019: IX FEIRA DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UFRGS - FINOVA**. 2019.

Prêmio Vídeo Destaque em Catálise – Graduação. **Sociedade Brasileira de Catálise**. 2020. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=qOPSzh5cYSc&t=25s>

“Se o mundo lá fora quer te apunhalar,
lembre que o seu corpo é só poeira estelar.
Tudo que importa é o agora e nada mais.
Tudo que nós somos é apenas o que a gente faz”

(Lucas Silveira)

RESUMO

Uma abordagem sustentável e econômica para obter zeólitas do tipo MWW hierárquicas foi desenvolvida por meio do uso de sílica extraída da cinza da casca de arroz, o maior resíduo agroindustrial do mundo. Foi realizado um estudo da cinética de cristalização da MCM-22 produzida com essa fonte de sílica alternativa e, além disso, foi investigada a sua síntese em condições não tradicionais de relações molares Si/Al e em condição estática a diferentes temperaturas, o que confirmou que a síntese da MCM-22 depende criticamente da razão molar Si/Al e de ocorrer sob agitação. A zeólita MCM-22 é conhecida por passar por um precursor bidimensional antes da calcinação, então testou-se a síntese de uma zeólita semelhante, porém com estrutura tridimensional por síntese direta, a MCM-49, com a mesma fonte de sílica, porém, a síntese não aconteceu da forma esperada, dando origem a um precursor bidimensional da MCM-22. Os materiais sintetizados passaram por procedimentos que proporcionam a obtenção de materiais hierárquicos pilarizados (MCM-36) e dessilicados, a fim de obter estruturas com mesoporosidade intercrystalina ou intracrystalina, respectivamente. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas, como DRX, fisissorção de N₂, FAAS, TGA, RMN ¹³C, FTIR, MEV e HRTEM. A natureza e a força da acidez dos materiais foram investigadas por quimissorção de piridina seguida de FTIR. Por fim, foi investigado o impacto da estrutura porosa e acidez desses materiais utilizando-os como catalisador nas reações de acetalização, avaliando suas conversões através de cromatografia gasosa e observando um melhor resultado para o material dessilicado.

Palavras-chave: Zeólita. MWW. MCM-22. MCM-49. MCM-36. Pilarização. Dessilicação. Cinza da casca de arroz. Sílica. Acetalização.

ABSTRACT

A sustainable and cost-efficient approach to obtaining hierarchical MWW-type zeolites was developed through the use of silica extracted from rice husk ash, the largest agro-industrial waste in the world. A study of the crystallization kinetics of MCM-22 produced with this alternative silica source was carried out. In addition, its synthesis was investigated under non-traditional conditions of Si/Al molar ratios and under static conditions at different temperatures, which confirmed that the synthesis of MCM-22 critically depends on the Si/Al molar ratio and that it occurs under agitation. The MCM-22 zeolite is known to go through a two-dimensional precursor before calcination, so the synthesis of a similar zeolite, but with three-dimensional structure by direct synthesis, was tested, the MCM-49, with the same silica source, but the synthesis did not happen as expected, giving rise to a two-dimensional precursor of MCM-22. The synthesized materials went through procedures that provide the obtainment of hierarchical pillarized materials (MCM-36) and desilicated, in order to obtain structures with intercrystalline or intracrystalline mesopores. The samples were characterized by different techniques, such as XRD, N₂ physisorption, FAAS, TGA, ¹³C NMR, FTIR, SEM and HRTEM. The nature and strength of the acidity of the materials were investigated through pyridine chemisorption followed by FTIR. Finally, the impact of the porous structure and acidity of these materials was investigated using them as a catalyst in the acetalization reactions, evaluating their conversions through gas chromatography and observing a better result for the desilicated material.

Keywords: Zeolite; MWW. MCM-22. MCM-49. MCM-36. Pillaring. Desilication. Rice Husk Ash. Silica. Acetalization.

LISTA DE ABREVIATURAS

BAS – Sítios ácidos de Brønsted

BET – Método de Adsorção de Brunauer-Emmett-Teller

CAC – Cinza da casca de arroz calcinada

CACL – Cinza da casca de arroz calcinada e lixiviada

CACL-MCM-22 – MCM-22 sintetizada com a sílica obtida a partir da cinza da casca de arroz calcinada e lixiviada

CACL-MCM-22P – Precursor da MCM-22 sintetizada com a sílica obtida a partir da cinza da casca de arroz calcinada e lixiviada

CAC-MCM-22 – MCM-22 sintetizada com a sílica obtida a partir da cinza da casca de arroz calcinada

CAC-MCM-22P – Precursor da MCM-22 sintetizada com a sílica obtida a partir da cinza da casca de arroz calcinada

CAC-MCM-22P-E – CAC-MCM-22P expandida

CAC-MCM-22P[49] – MCM-49 sintetizada com a sílica obtida a partir da cinza da casca de arroz calcinada

CAC-MCM-22[49] – MCM-49, após calcinação, sintetizada com a sílica obtida a partir da cinza da casca de arroz calcinada

CAC-MCM-22[49]D – CAC-MCM-22[49] dessilicada

CAC-MCM-22P-est135 – CAC-MCM-22P com tratamento hidrotérmico sem agitação a 135 °C

CAC-MCM-22P-est150 – CAC-MCM-22P com tratamento hidrotérmico sem agitação a 150 °C

CAC-MCM-22P[13] – CAC-MCM-22P com relação Si/Al = 13

CAC-MCM-22P[50] – CAC-MCM-22P com relação Si/Al = 50

CAC-MCM-22P[100] – CAC-MCM-22P com relação Si/Al = 100

CAC-MCM-36 – CAC-MCM-22 pilarizada

CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

C₁₆TABr – Brometo de hexadeciltrimetilamônio

DMF – Dimetilformamida

DRX – Difração de Raios X

FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)

FAO – *Food and Agriculture Organization* (Organização para a Alimentação e Agricultura)

FTIR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)

GC-FID – *Gas Chromatography Flame Ionization Detector* (Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama)

HMI – Hexametilenoimina

HRTEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução)

IRGA – Instituto Rio Grandense de Arroz

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional da Química Pura e Aplicada)

LAS – Sítios ácidos de Lewis

MCM-22 – *Mobil Composition of Matter-twenty-two*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NIP – Proteínas intrínsecas do tipo nodulina-26

NLDFT – *Non-Local Density Functional Theory* (Teoria Funcional da Densidade Não Local)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN ¹³C - CP-MAS – *Cross-Polarisation Magic Angle Spinning* (Ressonância Magnética Nuclear de Carbono)

S_{BET} – Área Superficial Específica

SC-MCM-22 – MCM-22 sintetizada com a sílica pirogênica

SC-MCM-22P – Precursor da MCM-22 sintetizada com a sílica pirogênica

TEOS – Ortossilicato de tetraetila

TGA – *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)

TPAOH – Hidróxido de tetrapropilamônio

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Perdas de massa determinadas por análise termogravimétrica para as amostras CAC-MCM-22P e CACL-MCM-22P durante seu período de cristalização. | 56 |
| Tabela 2 – Perdas de massa determinadas por análise termogravimétrica para a amostra CAC-MCM-22P[49] e CAC-MCM-22P. | 62 |
| Tabela 3 – Propriedades texturais dos materiais sintetizados. | 67 |
| Tabela 4 – Valores de BAS e LAS (μmol de Piridina por g de amostra) dos materiais acidificados CAC-MCM-22, CAC-MCM-36, CAC-MCM-22[49] e CAC-MCM-22[49]D em diferentes temperaturas. | 70 |
| Tabela 5 – Conversões da reação de acetalização do benzaldeído com pentaeritritol utilizando os materiais acidificados CAC-MCM-22, CAC-MCM-36, CAC-MCM-22[49] e CAC-MCM-22[49]D como catalisadores. | 72 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Proteína responsável pelo influxo de silício na raiz do arroz, em verde, e proteína responsável pelo efluxo, em vermelho. “Ex” representa a exoderme e “en”, a endoderme. ² | 21 |
| Figura 2 – Proteína localizada no lado adaxial das células do parênquima do xilema nas bainhas e lâminas foliares. ² | 22 |
| Figura 3 – Produção mundial de arroz em casca nos últimos 8 anos, em milhões de toneladas. ³ | 23 |
| Figura 4 – Histórico da área plantada (ha), produtividade (kg/ha) e produção (t) de arroz no Rio Grande do Sul nos últimos 100 anos. ⁵ | 24 |
| Figura 5 – Diferentes topologias zeolíticas com seus respectivos tamanhos de poros. Adaptado da literatura. ¹³ | 27 |
| Figura 6 – Unidades tetraédricas primárias e a construção das estruturas das zeólitas SOD, LTA e FAU através de suas diferentes conexões formando cavidades distintas. Adaptado da literatura. ¹⁷ | 28 |
| Figura 7 – Estrutura do precursor da zeólita MCM-22 (MCM-22P) e da MCM-22 calcinada, indicando seu canal sinusoidal e bidirecional com anel de 10 membros e suas supercavidades conectadas por anéis duplos de 6 membros. Adaptado da literatura. ²² | 30 |
| Figura 8 – Diferentes zeólitas da família MWW obtidos por síntese direta ou por tratamentos pós-síntese do precursor. Adaptado da literatura. ¹⁰ | 31 |
| Figura 9 – Etapas realizadas para a obtenção das zeólitas MWW hierárquicas a partir da cinza da casca de arroz..... | 34 |
| Figura 10 – Rampa de aquecimento utilizada para calcinação das zeólitas MCM-22 precursoras. | 36 |
| Figura 11 – Troca do cátion Na ⁺ por NH ₄ ⁺ seguida da decomposição do íon amônio e geração do sítio ácido na zeólita. ³⁴ | 39 |
| Figura 12 – Reação de acetalização do benzaldeído com pentaeritritol. | 39 |
| Figura 13 – Difratoograma de raios X das amostras CAC e CACL..... | 43 |
| Figura 14 – Isotherma de adsorção de nitrogênio da CAC e CACL a –196 °C. | 45 |
| Figura 15 – Difratoograma de raios X das amostras CACL-MCM-22, CAC-MCM-22 e SC-MCM-22. | 46 |
| Figura 16 – Espectro de RMN ¹³ C CP-MAS da amostra CAC-MCM-22P. | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 17 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a –196 °C das amostras CAC-MCM-22 e CACL-MCM-22. | 48 |
| Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras CAC-MCM-22P em (a) e (b) e CACL-MCM-22P em (c) e (d)..... | 49 |
| Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra CAC-MCM-22..... | 50 |
| Figura 20 – Difratoograma de raios X da CAC-MCM-22 e seu precursor durante seu processo de cristalização. | 51 |
| Figura 21 – Difratoograma de raios X da CACL-MCM-22 e seu precursor durante seu processo de cristalização. | 52 |
| Figura 22 – Difratoograma de raios X da SC-MCM-22 e seu precursor durante seu processo de cristalização. | 53 |
| Figura 23 – Espectros de infravermelho da amostra CAC-MCM-22P durante seu período de cristalização. | 54 |
| Figura 24 – Espectros de infravermelho da amostra CACL-MCM-22P durante seu período de cristalização. | 55 |
| Figura 25 – Difratoograma de raios X das amostras CAC-MCM-22P[13], CAC-MCM-22P[50], CAC-MCM-22P[100], CAC-MCM-22P-est135, CAC-MCM-22P-est150..... | 58 |
| Figura 26 – Difratoograma de raios X da CAC-MCM-22P[49] e CAC-MCM-22[49]. ... | 59 |
| Figura 27 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a –196 °C da CAC-MCM-22[49]. | 61 |
| Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra CAC-MCM-22[49]..... | 63 |
| Figura 29 – Tipos de acomodações do surfactante C ₁₆ TA ⁺ entre as lamelas da zeólitas MCM-22P. ³⁰ | 64 |
| Figura 30 – Difratoograma de raios X da amostra expandida CAC-MCM-22P-E, pilarizada CAC-MCM-36 e dessilicada CAC-MCM-22[49]D..... | 65 |
| Figura 31 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a –196 °C (a), | 66 |
| Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de CAC-MCM-36..... | 68 |
| Figura 33 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de CAC-MCM-22[49]D. | 69 |

Figura 34 – Esquema da estrutura geral da zeólita MCM-22, onde os canais sinusoidais de anéis de 10 membros estão representados em azul claro e as aberturas elípticas de 10 membros que conectam as supercavidades, em azul escuro.⁴⁴73

SUMÁRIO

| | | |
|------------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 2.1 | Arroz | 20 |
| 2.1.1 | Silício no arroz | 20 |
| 2.1.2 | Produção de arroz | 22 |
| 2.1.3 | Casca de arroz | 24 |
| 2.2 | Sílicas comerciais | 25 |
| 2.3 | Materiais Porosos Hierárquicos | 25 |
| 2.4 | Zeólitas | 26 |
| 2.4.1 | A topologia MWW | 29 |
| 2.5 | Reação de acetalização | 31 |
| 3 | OBJETIVOS | 33 |
| 3.1 | Objetivos gerais | 33 |
| 3.2 | Objetivos específicos | 33 |
| 4 | METODOLOGIA | 34 |
| 4.1 | Obtenção da sílica a partir da cinza da casca de arroz | 34 |
| 4.1.1 | Lixiviação | 35 |
| 4.2 | Síntese da zeólita MCM-22 | 35 |
| 4.2.1 | Síntese das zeólitas precursoras CAC-MCM-22P, CACL-MCM-22P e SC-MCM-22P | 35 |
| 4.2.2 | Calcinação dos precursores CAC-MCM-22P, CACL-MCM-22P e SC-MCM-22P 36 | |
| 4.2.3 | Síntese dos precursores em diferentes relações Si/Al CAC-MCM-22P[13], CAC-MCM-22P[50] e CAC-MCM-22P[100] | 36 |
| 4.2.4 | Síntese dos precursores em condições de cristalização estática CAC-MCM-22P-est135 e CAC-MCM-22P-est150 | 36 |
| 4.3 | Expansão do precursor CAC-MCM-22P | 37 |
| 4.4 | Pilarização da zeólita expandida CAC-MCM-22P-E | 37 |
| 4.5 | Síntese da zeólita CAC-MCM-22[49] | 37 |
| 4.6 | Dessilicação da zeólita CAC-MCM-22[49] | 38 |
| 4.7 | Troca catiônica | 38 |
| 4.8 | Testes catalíticos | 39 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.8.1 | Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (GC-FID)..... | 39 |
| 4.8.2 | Cálculo de conversão para as reações catalíticas..... | 40 |
| 4.9 | Técnicas de caracterização dos materiais sintetizados..... | 40 |
| 4.9.1 | Difração de Raios X (DRX)..... | 40 |
| 4.9.2 | Adsorção de Nitrogênio | 40 |
| 4.9.3 | Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ¹³ C – CP-MAS)..... | 41 |
| 4.9.4 | Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)..... | 41 |
| 4.9.5 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 41 |
| 4.9.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 41 |
| 4.9.7 | Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) | 41 |
| 4.9.8 | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 42 |
| 4.9.9 | Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) | 42 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 5.1 | Fonte de sílica..... | 43 |
| 5.1.1 | Difração de raios X (DRX) | 43 |
| 5.1.2 | Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)..... | 43 |
| 5.1.3 | Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) | 44 |
| 5.1.4 | Adsorção de Nitrogênio | 44 |
| 5.2 | MCM-22..... | 45 |
| 5.2.1 | Difração de raios X (DRX) | 45 |
| 5.2.2 | Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)..... | 46 |
| 5.2.3 | Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ¹³ C - CP-MAS) | 46 |
| 5.2.4 | Adsorção de Nitrogênio | 47 |
| 5.2.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 48 |
| 5.2.6 | Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) | 49 |
| 5.3 | Cinética de cristalização da CAC-MCM-22 e CACL-MCM-22..... | 50 |
| 5.3.1 | Difração de raios X (DRX) | 50 |
| 5.3.2 | Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)..... | 53 |
| 5.3.3 | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 54 |
| 5.3.4 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 55 |
| 5.4 | Síntese em condições variáveis..... | 57 |
| 5.5 | MCM-49..... | 58 |
| 5.5.1 | Difração de raios X (DRX) | 58 |
| 5.5.2 | Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)..... | 59 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 5.5.3 | Adsorção de Nitrogênio | 60 |
| 5.5.4 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 61 |
| 5.5.5 | Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) | 62 |
| 5.6 | Zeólitas MWW Hierárquicas | 63 |
| 5.6.1 | Difração de raios X (DRX) | 63 |
| 5.6.2 | Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)..... | 65 |
| 5.6.3 | Adsorção de Nitrogênio | 65 |
| 5.6.4 | Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) | 67 |
| 5.7 | Adsorção de piridina | 69 |
| 5.8 | Testes catalíticos | 72 |
| 5 | CONCLUSÕES | 75 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 76 |

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são materiais cristalinos microporosos que podem apresentar uma variedade de morfologias, propriedades físico-químicas, composições, hidrofobicidades e porosidades. Essas características tornam o material extremamente versátil, atuando amplamente como adsorvente, catalisador, trocador iônico e peneira molecular, podendo estar presente em diversos ramos, como na indústria alimentícia e de cosméticos, na separação e purificação de gás, na remediação ambiental, na medicina, na área de magnetismo e microeletrônica e em desenvolvimento de processos verdes.

Entre as mais de 250 estruturas de zeólitas existentes, as zeólitas com topologia MWW possuem um precursor zeolítico lamelar bidimensional que antecede a sua calcinação, como é o exemplo da MCM-22. A estrutura única da MCM-22, apresentando anéis de 10 e 12 membros, confere-lhe atividades catalíticas incomparáveis, além de seletividades e estabilidades para uma variedade de processos, como em craqueamento, isomerizações, alquilações, hidroisomerizações, desidratação e aromatização. Essa característica bidimensional dos precursores permite a realização de modificações estruturais, proporcionando a obtenção de materiais com estruturas de poros mais abertos. Um destes exemplos de modificação é a pilarização, dando origem à MCM-36, com pilares entre suas lamelas criando regiões de acessibilidade interlamelar mesoporosa. Outro exemplo é a dessilicação, removendo unidades zeolíticas estruturais, dando origem a mesoporos intracristalinos no material.

Para a síntese das zeólitas, fontes comerciais de sílica geralmente são utilizadas, as quais possuem elevado custo, chegando a 40% do total do custo de síntese. Além disso, estas sílicas necessitam de várias etapas de extração e purificação, que estão associadas à uma significativa produção de resíduos. Em vista disso, o uso de fontes de sílica de baixo custo e ambientalmente corretas é promissor.

A casca de arroz é um resíduo agrícola abundante, sendo considerada o maior resíduo agroindustrial do mundo. O Brasil é o 8º país que mais produz arroz mundialmente, sendo o Rio Grande do Sul responsável por mais de 70% dessa produção. De todas as milhões de toneladas de arroz que são produzidas anualmente, 22% em massa corresponde à casca desse grão. Essa casca é frequentemente descartada ou, ainda, pode ser utilizada como combustível em usinas termoelétricas,

visto que sua composição contém 70% de material orgânico, referente aos componentes lignocelulósicos. Quando utilizada como combustível, essa casca de arroz produz uma cinza residual, que, até agora, tem atraído pouco interesse comercial. Essa cinza necessita ser descartada em locais adequados de descarte de resíduos, pois seu descarte em campos abertos levaria a graves riscos ambientais relacionados à contaminação da água e poluição do solo e do ar. Sabe-se que 20% da massa da casca de arroz corresponde à sua cinza, que possui cerca de 90% de sílica.

No que diz respeito à síntese de zeólita de topologia MWW, apenas alguns estudos relatam tentativas de síntese através de estratégias verdes, cujo foco principal é a substituição e reciclagem de agentes direcionadores de estrutura orgânicos ou de agentes de expansão para obtenção de precursores expandidos. Assim, neste trabalho, explora-se o potencial de utilizar resíduos da casca de arroz como fonte de sílica na síntese de zeólitas MWW hierárquicas, desenvolvendo uma rota ambientalmente correta e, ao mesmo tempo, proporcionando uma redução de custos para a produção desses materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Arroz

O arroz é um membro da família Graminae, que também inclui gramíneas, bambus, trigo, cevada, aveia e milho, sendo a terceira maior cultura cerealífera do mundo.¹

2.1.1 Silício no arroz

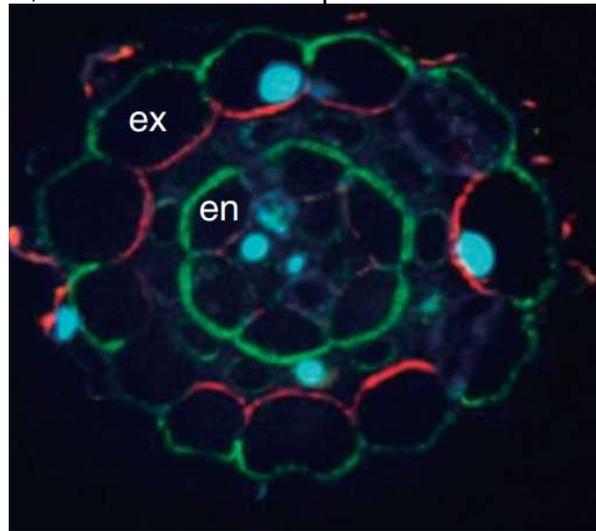
O silício é o segundo elemento mais abundante no solo, atrás somente do oxigênio. Devido à sua forte afinidade com o oxigênio, o silício sempre existe como sílica ou silicato na natureza, que são combinados com vários metais. O dióxido de silício compreende 50 a 70% da massa do solo. Portanto, todas as plantas cultivadas no solo conterão algum silício em seus tecidos, em concentrações variáveis entre as espécies e partes da planta.²

O silício exerce efeitos benéficos no crescimento das plantas. A presença desse elemento aumenta a resistência das plantas a doenças causadas por fungos e bactérias, pois é depositado abaixo da cutícula para formar uma camada dupla de cutícula-Si na folha, impedindo mecanicamente a penetração de fungos e pragas. A grande quantidade de sílica na casca do arroz é eficaz para proteger as panículas do excesso de transpiração, já que ela resulta em baixa fertilidade. Além disso, o silício mantém as folhas eretas, estimulando a fotossíntese do arroz. A presença de silício é, principalmente, importante para o crescimento saudável e alta produção de arroz, o que faz com que fertilizantes de silício sejam aplicados em arrozais em alguns países.²

As raízes das plantas absorvem o silício do solo na forma de ácido silícico, Si(OH)_4 . Estudos realizados por Jian Feng Ma e colaboradores² mostraram que o local de absorção de silício não está localizado nas pontas das raízes e sim nas regiões maduras, onde uma determinada proteína NIP realiza a atividade de influxo de ácido silícico. Essas proteínas estão localizadas no lado distal da membrana plasmática da exoderme e da endoderme das raízes principais e laterais. Uma segunda proteína, também pertencente ao grupo NIP, localizada na região proximal da membrana plasmática da exoderme e da endoderme é responsável pelo efluxo de silício. O silício

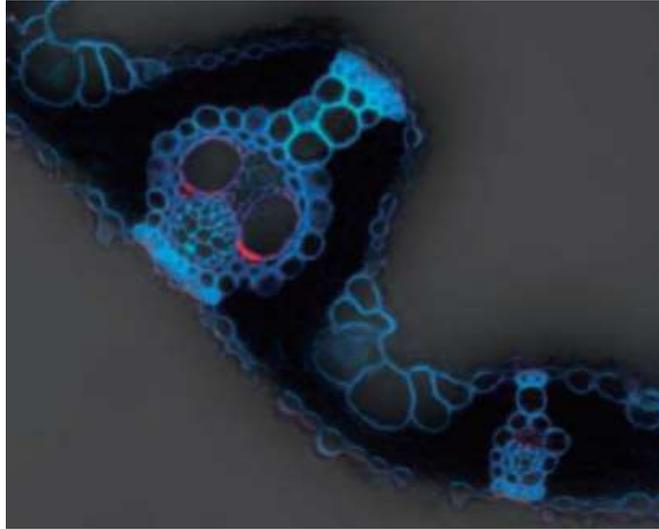
absorvido pela primeira proteína nas células exodérmicas é liberado pela segunda proteína para o apoplasto, em seguida o mesmo ocorre nas células endodérmicas e, então, o silício chega à estela, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Proteína responsável pelo influxo de silício na raiz do arroz, em verde, e proteína responsável pelo efluxo, em vermelho. “Ex” representa a exoderme e “en”, a endoderme.²



Após a absorção, mais de 90% do silício absorvido é translocado para o broto por fluxo transpiracional através do xilema, na forma de ácido monossilícico. Outra proteína pertencente ao grupo NIP, localizada no lado adaxial das células do parênquima do xilema nas bainhas e lâminas foliares (Figura 2), é responsável por exportar o ácido silícico do xilema para outras células da folha por via simplástica. Essa mesma proteína também está envolvida na transferência vascular de silício nos nós da planta, que é necessária para a distribuição preferencial de silício nas panículas.²

Figura 2 – Proteína localizada no lado adaxial das células do parênquima do xilema nas bainhas e lâminas foliares.²



Ao final, o silício absorvido é finalmente depositado como sílica em células específicas. Por exemplo, nas folhas do arroz, a sílica é depositada em células de feixes vasculares e, no grão de arroz, a sílica é depositada principalmente na casca.²

2.1.2 Produção de arroz

De acordo com as últimas estimativas da FAO (*Food and Agriculture Organization*), a produção mundial de arroz em casca foi de 774,5 milhões de toneladas em 2020. Em 2021, as novas projeções indicam uma produção de 783,4 milhões de toneladas.³ Esses dados nos mostram um aumento desde 2019, ano em que a produção apresentou uma queda de 1,1% em relação ao ano anterior, devido a condições climáticas desfavoráveis, como secas, ou reduções das áreas de arroz.⁴ Anteriormente, foi observado um crescimento constante na produção deste grão mundialmente (Figura 3).

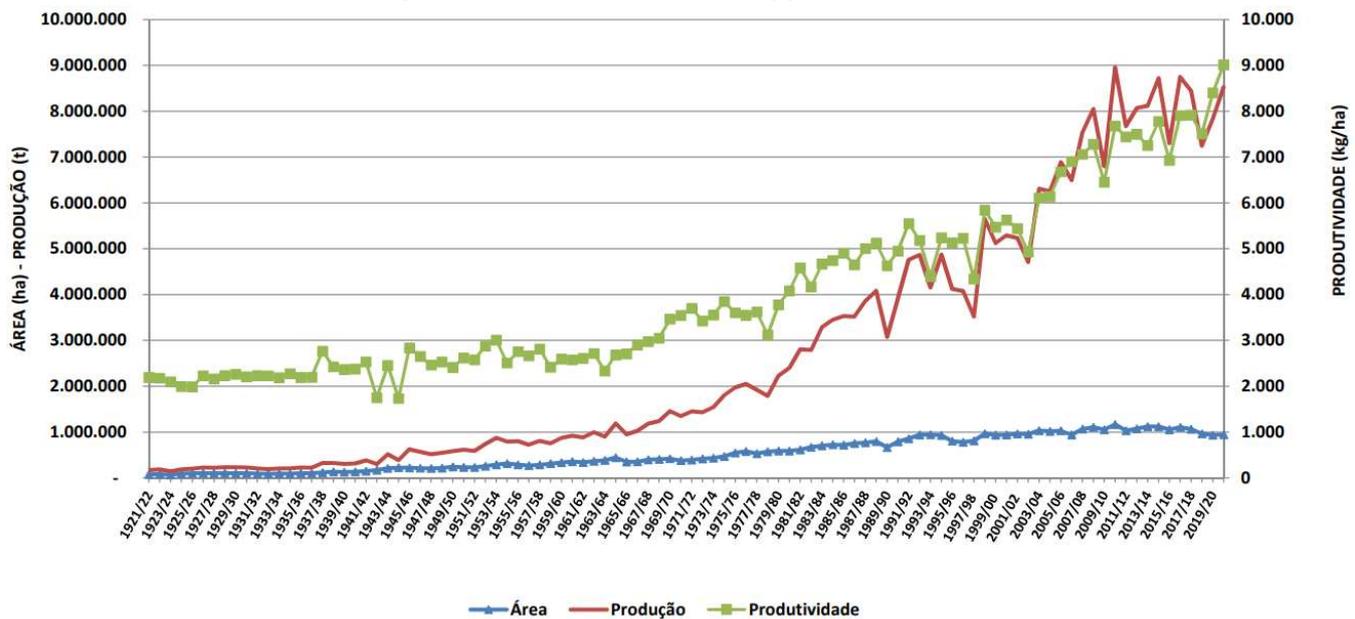
Figura 3 – Produção mundial de arroz em casca nos últimos 8 anos, em milhões de toneladas.³

| | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Arroz casca | | | | | | | | (e) | (p) |
| Produção mundial | 739.3 | 736.4 | 736.4 | 748.6 | 752.9 | 765.4 | 757.4 | 774.5 | 783.4 |
| China | 205.9 | 208.2 | 209.8 | 208.7 | 210.3 | 212.1 | 209.6 | 211.9 | 214.0 |
| Índia | 160.0 | 158.2 | 156.6 | 163.7 | 168.5 | 172.6 | 178.3 | 184.5 | 184.6 |
| Indonésia | 71.3 | 70.8 | 73.0 | 72.6 | 73.9 | 74.5 | 75.6 | 79.9 | 80.0 |
| Bangladesh | 51.2 | 51.8 | 52.5 | 52.1 | 51.4 | 54.2 | 54.4 | 55.8 | 56.8 |
| Vietnam | 45.1 | 45.0 | 45.1 | 43.2 | 42.8 | 44.0 | 43.4 | 42.7 | 42.9 |
| Tailândia | 33.5 | 27.4 | 32.4 | 33.7 | 34.5 | 32.7 | 28.3 | 30.3 | 31.4 |
| Birmânia | 28.3 | 28.2 | 27.5 | 28.6 | 29.5 | 30.4 | 25.3 | 25.1 | 24.9 |
| Brasil | 11.8 | 12.1 | 12.4 | 10.6 | 12.3 | 12.1 | 10.5 | 11.2 | 11.2 |
| Japão | 10.9 | 10.8 | 10.5 | 10.7 | 10.8 | 10.6 | 10.5 | 10.5 | 10.4 |

O Brasil é o maior produtor de arroz no continente americano e é o 8º país que mais produz arroz no mundo, ficando atrás apenas de países asiáticos. Em 2020, sua produção foi estimada em 11,2 milhões de toneladas e as projeções indicam que esse número se mantém em 2021.³

Entre as unidades da federação, o Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz em casca do Brasil, correspondendo a mais de 70% da produção nacional. No ano de 2020/21, a produção de arroz no estado foi de 8.523.527 toneladas, segundo dados do IRGA (Instituto Rio Grandense de Arroz).⁵ Deve-se observar que a área plantada não teve grande aumento nos últimos 10 anos (Figura 4), registrando pequenas oscilações, principalmente por influência de algumas condições climáticas desfavoráveis, como, por exemplo, períodos de estiagem prolongada, já que a cultura necessita fortemente de água para irrigação. Mas, observando a relação de área plantada e quantidade produzida, pode-se afirmar que houve importante ganho de produtividade através de inovações técnicas, como no manejo dos solos e no uso de insumos e sementes de última geração.⁶

Figura 4 – Histórico da área plantada (ha), produtividade (kg/ha) e produção (t) de arroz no Rio Grande do Sul nos últimos 100 anos.⁵



2.1.3 Casca de arroz

Após a produção do arroz em casca, o produto é beneficiado, ou seja, seus grãos são descascados e tratados em indústrias de beneficiamento, para que, enfim, ele possa ser encaminhado ao comércio para venda ao consumidor final. Nesse processo de beneficiamento muitos resíduos são gerados, como farelo, quirera e a casca de arroz.

A casca de arroz é a responsável pelo maior volume residual e corresponde a cerca de 22% da massa total de arroz produzido.⁷ Ela ocupa grandes espaços quando descartada e possui uma elevada demora para absorção natural quando lançada ao meio ambiente e, por isso, deve receber cuidados para seu descarte ou buscar uma reutilização para esse tipo de resíduo.⁸

A casca de arroz é uma fibra à base de celulose e contém aproximadamente 20% de sílica em sua forma amorfa, além de aproximadamente 40% de celulose e 30% de lignina.

Busca-se alternativas para esse material abundante e, visto que a casca desse grão é uma fonte de carbono, ela vem sendo cada vez mais utilizada como fonte de energia através da combustão nas próprias indústrias de beneficiamento, necessitando de poucos recursos e reduzindo custos de energia elétrica. Tal uso gera um segundo resíduo, obtendo-se a cinza da casca de arroz como resultado de sua

queima, que também possui algumas finalidades, podendo ser usada como substrato para produção de vários tipos de plantas e para a produção de cimentos e argamassas,⁸ porém, até agora, tem atraído pouco interesse comercial. Essa cinza deve ser descartada em locais adequados de descarte de resíduos, pois seu descarte em campos abertos levaria à graves riscos ambientais devido à presença de carbono residual e alto teor de sílica presentes, que podem causar a acidificação do solo e acúmulo de cinzas no leito dos rios, promovendo alterações nas características do solo e da água.⁹

As características das cinzas dependem da composição da casca de arroz e da temperatura e tempo de queima, tendo uma composição média de 90% de sílica amorfa, 5% de carbono e 2% de óxidos metálicos.⁷ Seu alto percentual de sílica mostra seu elevado potencial na síntese de zeólitas, uma vez que sua estrutura é composta majoritariamente de silício.

2.2 Sílicas comerciais

Soluções de silicato de sódio, sílica coloidal e sílica pirogênica são as fontes de sílica inorgânica mais comumente utilizadas na síntese de zeólitas. Seus métodos de produção envolvem a transformação direta de depósitos de quartzo em um processo agressivo desenvolvido a temperaturas elevadas.

As soluções de silicato de sódio são geralmente obtidas pela fusão da areia de sílica com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio a 1100-1200 °C, seguida pela dissolução do sal fundido resultante em água.¹

A sílica pirogênica é produzida a partir da pirólise por chama da areia de quartzo ou tetracloreto de silício vaporizado em um arco elétrico de 3000 °C.¹

A sílica coloidal é obtida por acidificação de silicatos ou pelo uso de uma resina de troca iônica.¹

2.3 Materiais Porosos Hierárquicos

Um material hierárquico é aquele que contém mais de uma escala de comprimento para seus elementos estruturais e esses elementos possuem função complementar.¹⁰

Uma organização hierárquica pode ser contínua ou descontínua, homogênea ou heterogênea, contendo elementos de tamanho muito diferentes. Assim, eles possuem combinações de composição ou estrutura que formam compartimentos ou caminhos de matéria com propriedades diferentes, como densidade e viscosidade, em um único sistema. Como resultado, a organização das estruturas individuais de forma hierárquica pode fazer com que propriedades específicas do material hierárquico superem as propriedades das estruturas individuais em si.¹⁰

Para os materiais porosos hierárquicos, seus poros devem possuir diferentes distribuições de tamanho, considerando-se a existência de uma interação entre os diferentes níveis de poros, que depende do padrão de interconectividade entre os poros de diferentes tamanhos, apresentando uma estrutura ordenada e bem classificada. Para a hierarquia do tipo I, poros maiores se dividem em várias espécies de poros menores. Para a hierarquia do tipo II, os poros menores se ramificam em um grande poro contínuo. Para ambos os casos, a interação entre os sistemas de poros deve permitir uma melhoria no transporte e na resistência à difusão.¹⁰

Os materiais zeolíticos, por exemplo, possuem somente um sistema de microporos bem definidos e, portanto, não apresentam porosidade hierárquica. Para criar esse tipo de porosidade, deve-se introduzir um sistema de poros adicional, intercrystalino ou intracrystalino. A introdução do novo sistema poroso pode ser realizada durante a cristalização do material, por uma agregação de cristais individuais de zeólita ou por extração seletiva de constituintes estruturais específicos em uma etapa pós-síntese.¹⁰

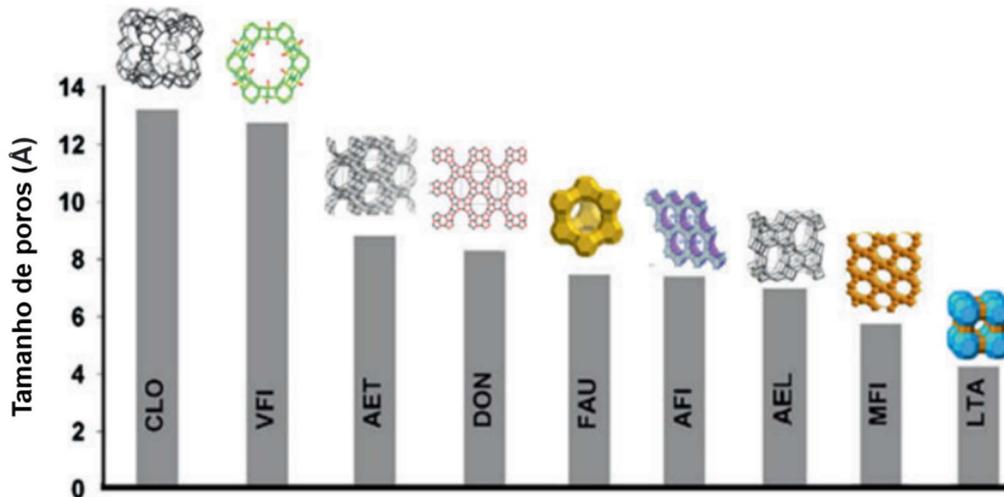
2.4 Zeólitas

O termo “zeólita” é derivado do grego Zeo (ferver) e Lithos (pedra). A origem do nome vem de quando Crönstedt descobriu a primeira zeólita, estilbita, e observou que o mineral natural liberava vapor quando submetido ao aquecimento em uma chama.¹¹ Sabe-se, atualmente, que o efeito ocorreu devido à dessorção da água, que está presente nos canais e cavidades do material.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos compostos por unidades tetraédricas TO_4 ($T = Si, Al$, geralmente) coordenadas por átomos de oxigênio,¹² gerando diferentes estruturas (Figura 5). A versatilidade desse material se deve à distribuição espacial dessas unidades tetraédricas, que geram estruturas porosas com

uma impressionante variedade de canais e cavidades da ordem das dimensões moleculares. Esses poros apresentam dimensões de até 2 nm, o que, de acordo com a IUPAC, lhes confere uma estrutura microporosa,¹³ e neles encontram-se moléculas de água, adsorvatos e cátions compensadores de carga. Além disso, essas cavidades permitem que esses materiais tenham uma superfície interna muito grande, quando comparada com a externa.

Figura 5 – Diferentes topologias zeolíticas com seus respectivos tamanhos de poros. Adaptado da literatura.¹⁴

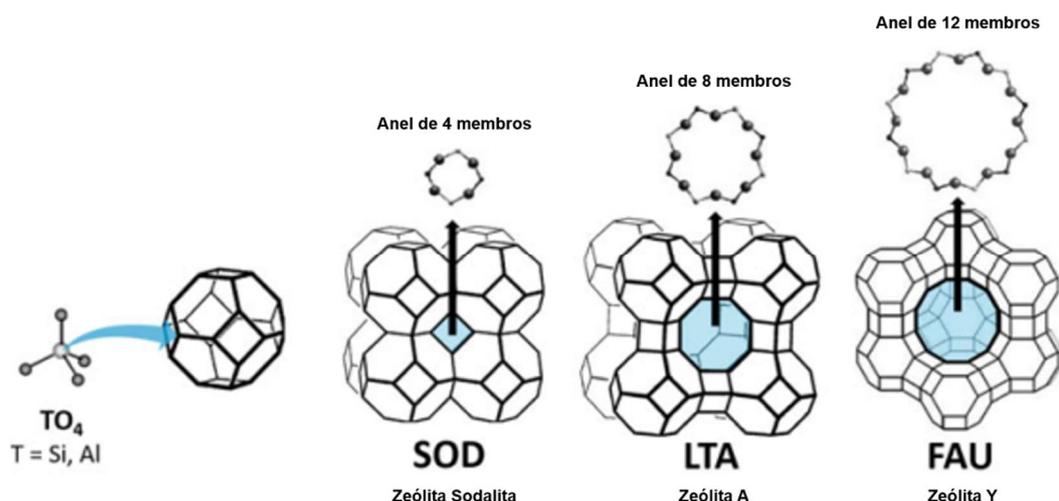


A cada topologia zeolítica é atribuído um código de três letras, que geralmente representa as iniciais do tipo de estrutura ou acrônimos da universidade ou centro de pesquisa onde foram descobertos, conforme reportado pela Associação Internacional de Zeólitas.¹⁵

A fórmula estrutural das zeólitas pode ser expressa como: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO)_y].w H_2O$; onde: M = cátion trocável; n = valência do cátion; (x+y) = número total de tetraedros por célula unitária e w = número de moléculas de água.¹⁶

Além das propriedades físico-químicas do material, o tamanho dos poros também limita a entrada e difusão de íons ou moléculas nos poros intracristalinos dos canais e cavidades.¹⁷ A união dos TO_4 gera unidades secundárias que formam o arranjo espacial da estrutura desses materiais e delimita o tamanho dos seus poros, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Unidades tetraédricas primárias e a construção das estruturas das zeólitas SOD, LTA e FAU através de suas diferentes conexões formando cavidades distintas. Adaptado da literatura.¹⁸



Além disso, a presença de alumínio no material gera um desequilíbrio de carga devido à substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na sua estrutura, sendo necessária a presença de cátions compensadores de carga, como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , entre outros. As diferentes relações molares de Si/Al das zeólitas lhes conferem diferentes características estruturais, o que lhes proporcionam diferentes aplicações. As zeólitas provenientes de sínteses com uma relação molar Si/Al baixa, entre 1 e 1,5, terão um alto número de cátions de compensação de carga devido ao excesso de alumínio, o que levará o material a uma aplicação como trocador de íons, como a zeólita A e X. A síntese de zeólitas com relação molar Si/Al mais altas, entre 10 e 100, produzirão zeólitas mais estáveis termicamente, como a MCM-22 e ZSM-5. As zeólitas com apenas silício em sua composição, como a Silicalita-1, Silicalita-2 e ITQ-1, apresentam maior hidrofobicidade.¹⁴ Para as zeólitas sintetizadas com silício e alumínio, a troca de cátions de compensação por prótons (H^+) irá gerar acidez de Brønsted, que são fundamentais no campo de catálise.¹⁹

A formação de zeólita é um processo complexo e fatores como o modo de preparação, natureza e ordem dos reagentes adicionados, a composição molar utilizada e as condições de síntese influenciam o produto final.

Os reagentes usados para a síntese de zeólitas compreendem fontes de sílica e alumínio para gerar a estrutura TO_4 , um agente mineralizante (OH^- ou F^-) para aumentar a solubilidade de fontes de silício e alumínio, um solvente e um agente direcionador de estrutura, podendo ser cátions ou compostos orgânicos.¹⁴

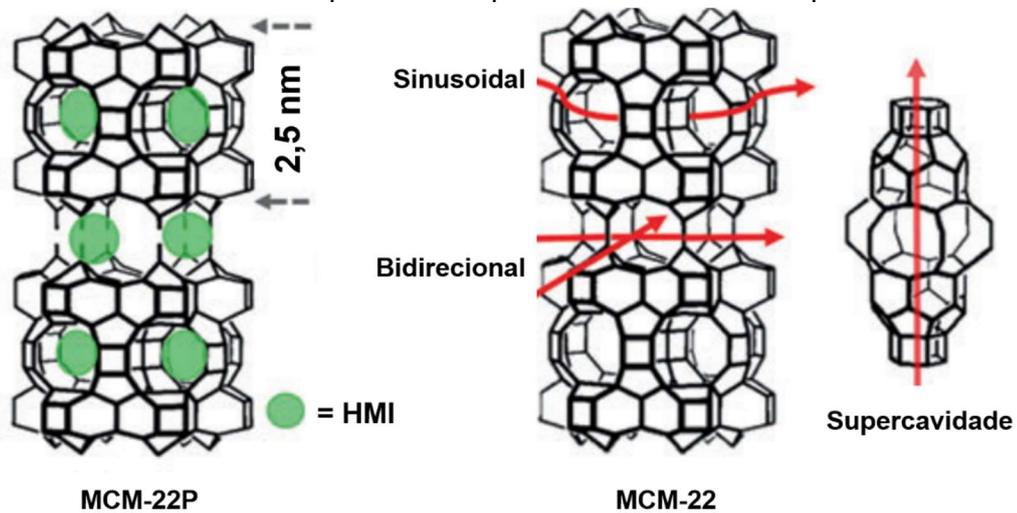
2.4.1 A topologia MWW

A MCM-22, zeólita de topologia denominada “MWW”, foi primeiramente sintetizada em meados de 1980 e patenteada em 1990. Através de uma publicação de 1994 foi descoberto que este material passava por um precursor zeolítico bidimensional que antecedia a sua calcinação. O material atraiu considerável interesse por sua síntese incomum e suas características estruturais, alta área superficial e possível aplicação comercial.²⁰ Sua síntese foi considerada um avanço, pois envolveu a formação de um precursor lamelar bidimensional, onde os espaços interlamelares são preenchidos por compostos orgânicos utilizados como direcionador de estrutura na síntese. Ao calcinar o precursor após a síntese, o direcionador é eliminado e as lamelas MWW se conectam através da condensação dos grupos silanóis, criando ligações na direção c e, formando, assim, uma zeólita MWW tridimensional.¹²

O precursor da MCM-22 contém lamelas com espessura de 2,5 nm com dois sistemas de poros independentes: um envolvendo lamelas com canais sinusoidais formados por anéis de 10 membros (0,40 × 0,50 nm) e o outro com semicavidades de 0,71 nm formadas por anéis de 12 membros, presentes na superfície superior e inferior das lamelas, que estão interconectadas por anéis duplos de 6 membros com uma abertura de aproximadamente 0,3 nm (Figura 7).²¹ Os grupos silanóis localizados na superfície superior e inferior de cada lamela interagem por meio de ligações de hidrogênio com o direcionador de estruturas, o que permite o empilhamento das lamelas MWW.²²

Após a calcinação, os grupos silanóis condensam e, conseqüentemente, um canal bidirecional com anel de 10 membros (0,40 x 0,55 nm) é formado, que, unindo-se às semicavidades de anéis de 12 membros, geram supercavidades com diâmetro interno livre de 0,71 nm e altura interna de 1,82 nm.²¹

Figura 7 – Estrutura do precursor da zeólita MCM-22 (MCM-22P) e da MCM-22 calcinada, indicando seu canal sinusoidal e bidirecional com anel de 10 membros e suas supercavidades conectadas por anéis duplos de 6 membros. Adaptado da literatura.²³



Ajustando-se a razão molar entre direcionador de estrutura e cátions inorgânicos para menor que 2, pode-se sintetizar diretamente uma zeólita MWW tridimensional, denominada MCM-49, primeiramente sintetizada em 1994.¹²

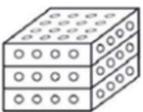
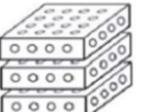
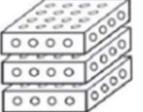
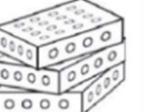
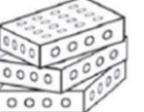
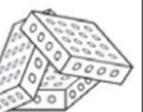
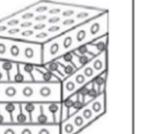
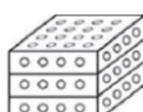
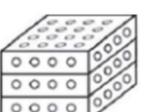
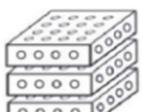
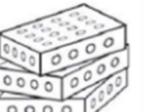
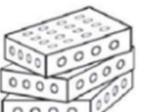
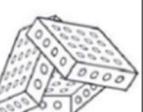
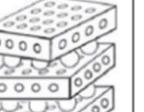
Os canais microporosos das zeólitas MWW impõem restrições consideráveis ao acesso de reagentes e produtos que possuem dimensões moleculares maiores que o tamanho dos seus poros, limitando as reações apenas à sua superfície externa.

Além dos materiais MWW que podem ser sintetizadas por síntese direta, o precursor zeolítico da MCM-22 possibilita a realização de tratamentos pós-síntese que podem permitir o controle sobre a estrutura cristalina, como a topologia de poro, ou propriedades físico-químicas, como a área de superfície externa ou introdução de heteroátomos.

O uso do precursor da MCM-22 possibilita a síntese de zeólitas hierárquicas, que combinam mesoporos com sua microporosidade intrínseca e, assim, melhoram a acessibilidade e difusão de reagentes, intermediários e produtos, permitindo ampliar sua aplicabilidade e aumentar sua capacidade catalítica.²⁴

Alguns dos exemplos de materiais da família MWW com estruturas de poros mais abertos obtidos tanto por síntese direta como por tratamentos pós síntese são apresentados na Figura 8. Pode-se perceber que, dependendo do tipo de organização e empilhamento das lamelas zeolíticas, materiais estabilizados, desordenados, deslaminados e pilarizados podem ser obtidos.

Figura 8 – Diferentes zeólitas da família MWW obtidos por síntese direta ou por tratamentos pós-síntese do precursor. Adaptado da literatura.¹¹

| | Zeólita 3D Convencional | Precursor laminado | | | | Deslaminado | Expandido/ pilarizado |
|-----------------------|--|--|---|--|---|--|---|
| | | Ordenado | | Desordenado | | | |
| | | Não modificado | Estabilizado | Não modificado | Estabilizado | | |
| Como sintetizado | Síntese  | Síntese  | Tratamento  | Síntese  | Tratamento  | Síntese, tratamento  | Tratamento  |
| Calcinado |  |  |  |  |  |  |  |
| Célula unitária | c ~25 Å c ~25 Å | c >26 Å c ~25 Å | c >26 Å c >26 Å | c >26 Å c ~25 Å | c >26 Å c >26 Å | c ~25 Å c ~25 Å | c >50 Å c ~50 Å |
| Exemplos de materiais | MCM-49 MCM-22 | MCM-22P MCM-22 | IEZ-MWW EMM-13P EMM-13 | EMM-10P EMM-10 ITQ-30 | EMM-12P EMM-12 | MCM-56; ITQ-2 (Tratamento) | MCM-22P Expandida MCM-36 |

Um exemplo de material de topologia MWW derivado do precursor da MCM-22 expandida é a ITQ-2. Após a expansão das lamelas zeolíticas com surfactante, as lamelas da MCM-22P são forçadas a se separarem por meio de tratamento de ultrassom, dando origem a uma estrutura deslaminada.¹²

Outras duas formas de obtenção de zeólitas hierárquicas são por pilarização e por dessilicação.

Na pilarização, os pilares das zeólitas lamelares permitem que o espaço entre as lamelas seja aumentado. Esse procedimento é precedido por um tratamento de expansão, onde surfactantes catiônicos com longas cadeias alquílicas são acomodados entre as lamelas. Logo após, com o uso de uma solução de alcóxido de silício seguida por uma calcinação, os pilares de sílica são formados, dando origem à MCM-36. O material mantém as características estruturais únicas da MCM-22, mas com um espaço interlamelar expandido.²⁵

A dessilicação permite a formação de mesoporosidade intracristalina através da remoção de fragmentos da estrutura zeolítica via ataque alcalino. A remoção destas unidades zeolíticas cria regiões de defeitos e mesoporosidade intracristalina.²⁵

2.5 Reação de acetalização

As reações de acetalização são de grande interesse industrial, pois os produtos derivados de acetais são importantes no contexto de polímeros renováveis e degradáveis devido à sua alta proporção de oxigênio em relação ao carbono.²⁷ Além disso, os acetais são importantes intermediários e produtos finais para indústrias de fragrâncias e sabores.²⁷

As reações clássicas de acetalização são realizadas principalmente utilizando ácidos minerais como catalisadores, que estão associados a muitas questões ambientais, incluindo toxicidade, corrosão e dificuldade de separação do meio reacional. Em vista disso, a busca por uma tecnologia mais limpa para a produção desses acetais é promissora e ambientalmente sustentável.

Na pesquisa, esse tipo de reação é frequentemente utilizado como modelo para avaliar a capacidade catalítica de materiais com fortes sítios ácidos e estruturas porosas hierárquicas,²⁸ porém ainda não se tem histórico de aplicações com zeólitas do tipo MWW.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho é explorar a possibilidade de utilizar a sílica da cinza da casca de arroz no desenvolvimento de uma rota ambientalmente correta e, ao mesmo tempo, de baixo custo, para sintetizar zeólitas de topologia MWW, usufruindo da capacidade desses materiais promissores ao realizar modificações estruturais para obtenção de zeólitas hierárquicas. Além disso, utilizá-los como catalisadores em reação de acetalização.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

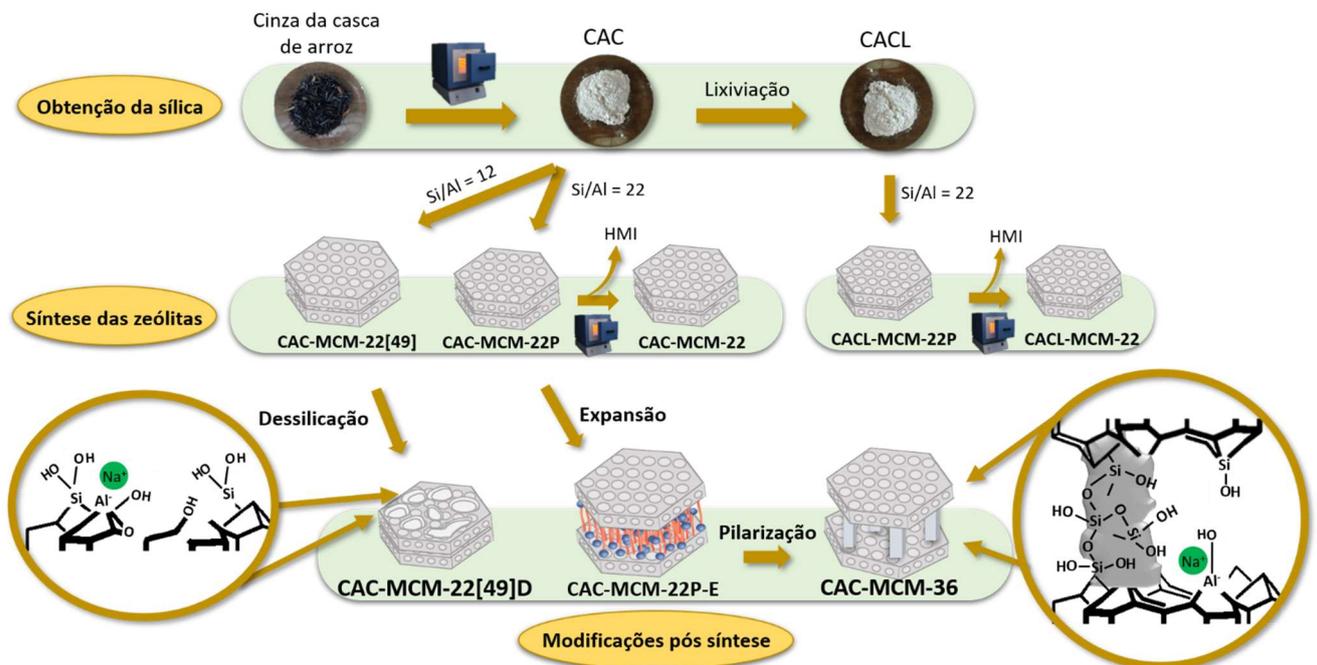
- a. Extrair a sílica da cinza da casca de arroz através de calcinação e lixiviação;
- b. Avaliar se o tratamento de lixiviação da sílica exerce influência nas zeólitas obtidas;
- c. Sintetizar, caracterizar e avaliar a cinética de cristalização da zeólita MCM-22 utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica;
- d. Testar diferentes condições de síntese para a zeólita MCM-22 sintetizada com a casca de arroz, alterando a agitação, temperatura e relação molar de Si/Al;
- e. Sintetizar e caracterizar a zeólita MCM-49 utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica;
- f. Sintetizar e caracterizar as zeólitas hierárquicas MWW por procedimentos de pilarização e dessilicação;
- g. Avaliar a performance catalítica dos materiais sintetizados em reações de acetalização.

4 METODOLOGIA

A cinza da casca de arroz foi disponibilizada pela SLC Agrícola, uma empresa produtora de commodities agrícolas localizada na cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Todos os reagentes utilizados no presente trabalho foram adquiridos da Sigma-Aldrich, com exceção do NaOH, adquirido da Nuclear. Todas as análises ocorreram na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no Campus do Vale, com exceção da análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e da adsorção de N₂ realizada com o analisador Micromeritics ASAP 2010, as quais ocorreram na *Faculté de Sciences Fondamentales et Appliquées*, localizada na França.

Na Figura 9 encontram-se as etapas realizadas para a obtenção das zeólitas MWW hierárquicas sintetizadas, desde a obtenção da sílica a partir da cinza da casca de arroz.

Figura 9 – Etapas realizadas para a obtenção das zeólitas MWW hierárquicas a partir da cinza da casca de arroz.



4.1 Obtenção da sílica a partir da cinza da casca de arroz

A cinza da casca de arroz foi lavada com água para remover algumas impurezas maiores e, então, foi calcinada a 600 °C por 5 horas em um forno mufla, a

fim de remover os resíduos orgânicos.²⁹ O material foi macerado para obtenção de um pó fino, denominado CAC (cinza da casca de arroz calcinada).

4.1.1 Lixiviação

O processo de lixiviação visou melhorar a pureza da sílica e foi realizado com uma mistura de 10 g de CAC e 225 mL de HCl 2,5 mol L⁻¹ em um Schlenk, que permaneceu em refluxo por 2 horas, a 100 °C e agitação constante. Após o resfriamento, filtrou-se em funil de Büchner e Kitassato, sob vácuo, lavou-se com água deionizada até pH = 8 e, então, secou-se em estufa a 80 °C por 12 horas.²⁹ O material foi denominado CACL (cinza da casca de arroz calcinada e lixiviada).

4.2 Síntese da zeólita MCM-22

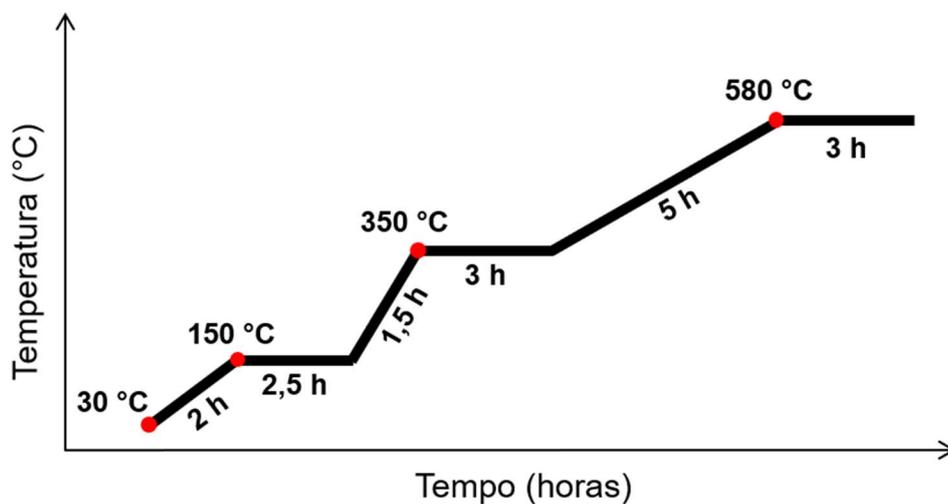
4.2.1 Síntese das zeólitas precursoras CAC-MCM-22P, CACL-MCM-22P e SC-MCM-22P

O procedimento de síntese foi adaptado do método proposto por Corma e colaboradores.³⁰ Primeiramente, 0,375 g de NaOH foi adicionado em um Becker de plástico contendo 81,18 g de água deionizada sob agitação mecânica, aguardando sua completa dissolução. Então, 0,375 g de NaAlO₂ foi adicionado ao sistema, até estar dissolvido completamente. Posteriormente, adicionou-se 4,98 g de HMI (hexametilenoimina) como direcionador de estrutura e o sistema permaneceu sob agitação por 30 minutos. Após, 6,0 g de CAC (para a síntese da CAC-MCM-22P), CACL (para a síntese da CACL-MCM-22P) ou sílica pirogênica (sílica comercial, para a síntese da SC-MCM-22P) foram adicionados (relação molar teórica Si/Al = 22) e a mistura permaneceu sob agitação mecânica em torno de 800 rpm por 2 horas. O gel formado foi dividido em autoclaves de aço com revestimento interno de Teflon e submetido à um tratamento hidrotérmico a 135 °C, com agitação das autoclaves em 60 rpm, por 7 dias. Após esse período, as autoclaves foram resfriadas à temperatura ambiente e o sólido foi recuperado por filtração através de um funil de Büchner e Kitassato, sob vácuo, sendo lavado até pH = 7. Então, o material foi seco a 60 °C por 12 horas.

4.2.2 Calcinação dos precursores CAC-MCM-22P, CACL-MCM-22P e SC-MCM-22P

Os materiais CAC-MCM-22P, CACL-MCM-22P e SC-MCM-22P sintetizados foram calcinados em forno mufla em uma rampa de aquecimento de até 580 °C por 17 horas, conforme indicado na Figura 9, para remoção do direcionador de estrutura (HMI) presente nos canais microporosos.³¹ Assim, foram obtidas as respectivas zeólitas tridimensionais CAC-MCM-22, CACL-MCM-22 e SC-MCM-22.

Figura 10 – Rampa de aquecimento utilizada para calcinação das zeólitas MCM-22 precursoras.



4.2.3 Síntese dos precursores em diferentes relações Si/Al CAC-MCM-22P[13], CAC-MCM-22P[50] e CAC-MCM-22P[100]

Os materiais CAC-MCM-22P[13], CAC-MCM-22P[50] e CAC-MCM-22P[100] possuem relações molares teóricas de Si/Al = 13, 50 e 100, respectivamente. Para o primeiro, utilizou-se 0,226 g de NaOH e 0,630 g de NaAlO₂; para o segundo, 0,497 g de NaOH e 0,164 g de NaAlO₂; e, para o último, 0,545 g de NaOH e 0,0,082 g de NaAlO₂. Todo o processo de síntese, com exceção das massas de NaOH e NaAlO₂, ocorreu de forma análoga ao descrito em 4.2.1.

4.2.4 Síntese dos precursores em condições de cristalização estática CAC-MCM-22P-est135 e CAC-MCM-22P-est150

Todo o processo de síntese, com exceção das condições do tratamento hidrotérmico, ocorreu de forma análoga ao descrito em 4.2.1. Para a CAC-MCM-22P-est135, esse processo ocorreu de forma estática (sem agitação das autoclaves na estufa) a 135 °C e para a CAC-MCM-22P-est150, estática a 150 °C.

4.3 Expansão do precursor CAC-MCM-22P

A expansão foi realizada utilizando 9,0 g de uma mistura aquosa de CAC-MCM-22P (20% em massa de sólido) e 35,0 g de solução aquosa 29% em massa de brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TABr$), surfactante responsável pela expansão das lâminas zeolíticas. À mistura, adicionou-se 11,1 g de solução aquosa 25% em massa de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). O sistema foi mantido sob refluxo, agitação magnética e temperatura de 80 °C por 18 horas.³² Então, o sólido foi colocado em tubos de centrífuga, onde foi adicionada água deionizada para lavagem do material e foi realizada uma centrifugação. Após a centrifugação, a água foi retirada e o processo foi repetido diversas vezes, até obtenção de pH = 9. O precursor expandido foi seco à 60 °C por uma noite e denominado CAC-MCM-22P-E.

4.4 Pilarização da zeólita expandida CAC-MCM-22P-E

O precursor expandido CAC-MCM-22P-E foi adicionado a um Schlenk, sob refluxo e agitação vigorosa a 80 °C e atmosfera de argônio. Após 30 minutos, adicionou-se ortossilicato de tetraetila 98% (TEOS) em relação 1:5 m/m (6 g de CAC-MCM-22P-E para 30 g de TEOS) para gerar os pilares de sílica entre as lamelas do material. O sistema foi mantido sob essas condições por 18 horas, quando então o sólido foi filtrado e seco a 60 °C por uma noite.³² Após, realizou-se a hidrólise do material com água deionizada em uma proporção de 1:9, a 40 °C, sob agitação, por 4 horas. Filtrou-se e secou-se a 60 °C por uma noite. A calcinação foi realizada em um reator tubular Pyrex a 550 °C em uma rampa de aquecimento de 3°C min⁻¹ sob fluxo de argônio, seguida de 8 horas sob fluxo de ar. A zeólita pilarizada foi denominada CAC-MCM-36.

4.5 Síntese da zeólita CAC-MCM-22[49]

A síntese foi realizada de forma similar à CAC-MCM-22P descrita no item 4.2.1, variando as massas para 0,72 g de NaOH e 0,63 g de NaAlO₂. Isso permite obter uma relação HMI/Na⁺ inferior a 2, necessária para que a síntese seja direcionada à MCM-49 e não MCM-22,³³ e resulta em uma relação molar teórica de Si/Al igual à 13. O material foi denominado CAC-MCM-22P[49] e, após calcinação nas mesmas condições utilizadas para a CAC-MCM-22P, foi chamado de CAC-MCM-22[49].

4.6 Dessilicação da zeólita CAC-MCM-22[49]

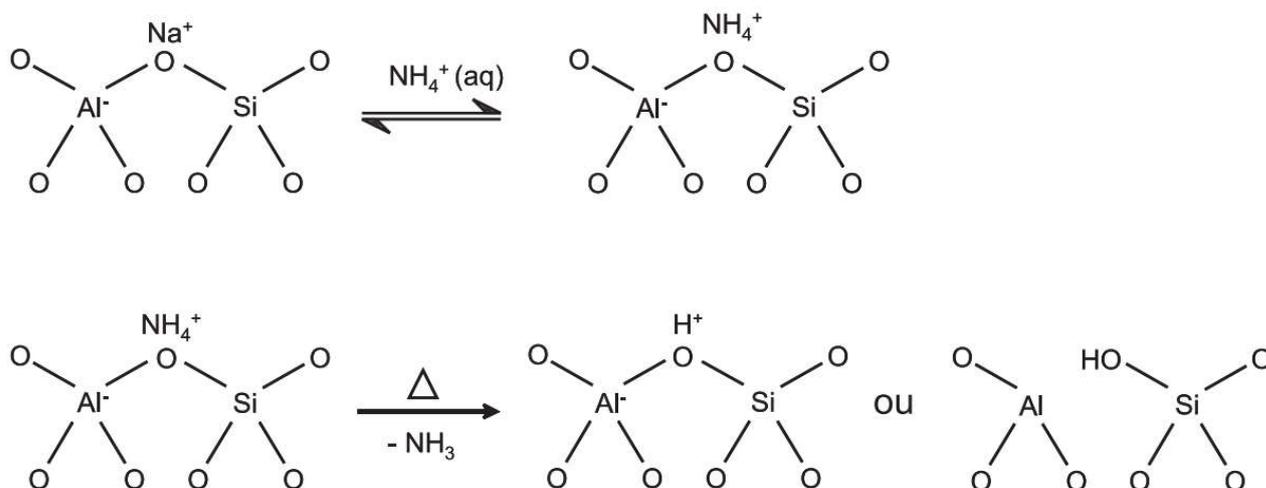
O procedimento foi adaptado da literatura.³⁴ 4,5 g do material CAC-MCM-22[49] calcinado foi adicionado a 75 mL de solução aquosa de C₁₆TABr 0,1 mol L⁻¹ e 75 mL de solução aquosa de NaOH 0,4 mol L⁻¹, sob refluxo e agitação magnética, a 70 °C por 2 horas. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água deionizada até pH = 8 e seco a 60 °C por 12 horas. O material dessilicado foi denominado CAC-MCM-22[49]D.

4.7 Troca catiônica

A forma ácida das zeólitas sintetizadas foi obtida através de três ciclos consecutivos de troca dos cátions Na⁺, presentes nos materiais, por NH₄⁺, conforme demonstrado na Figura 10.

A troca ocorreu com 0,5 g do material zeolítico em 50 mL de solução aquosa de NH₄NO₃ 1 mol L⁻¹, sob agitação magnética por 3 horas a 40 °C. Então, filtrou-se e secou-se a 80 °C. Após o terceiro ciclo de troca, o material foi calcinado a 500 °C, em uma rampa de 5 °C min⁻¹, por 2 horas, liberando NH₃ e mantendo os cátions H⁺.

Figura 11 – Troca do cátion Na^+ por NH_4^+ seguida da decomposição do íon amônio e geração do sítio ácido na zeólita.³⁵

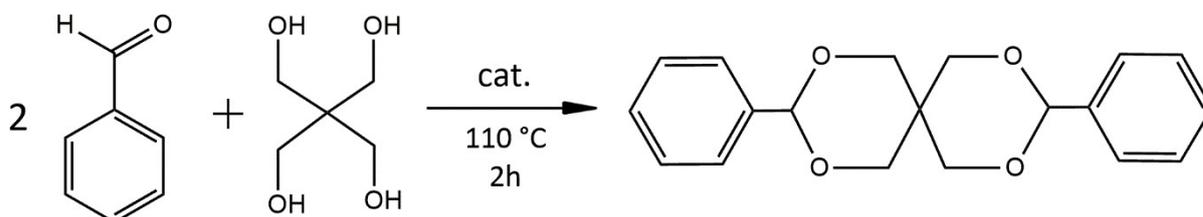


4.8 Testes catalíticos

Para a acetalização de benzaldeído com pentaeritritol, misturou-se em um Schlenk 0,54 g (5 mmol) de benzaldeído, 0,34 g (2,5 mmol) de pentaeritritol, 2 mL de tolueno e 10 mg do catalisador ácido obtido após a troca catiônica das zeólitas sintetizadas. A reação ocorreu sob refluxo e agitação magnética por 2 horas a 110 °C. Após resfriamento a temperatura ambiente, a mistura foi diluída com 4 mL de dimetilformamida (DMF) e filtrada para retirada do catalisador.

As reações estão apresentadas na Figura 11.

Figura 12 – Reação de acetalização do benzaldeído com pentaeritritol.



4.8.1 Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (GC-FID)

As reações foram analisadas por Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (GC-FID) equipada com coluna Agilent J&Q DB-5, com injeção de 4 μL , para determinar a conversão do benzaldeído.

4.8.2 Cálculo de conversão para as reações catalíticas

A conversão do benzaldeído para cada um dos materiais foi calculada a partir da equação representada abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(\text{Área 1}) - (\text{Área 2})}{(\text{Área 1})} \times 100$$

Onde a Área 1 corresponde à área do pico do benzaldeído na reação sem catalisador e Área 2 corresponde à área do pico do benzaldeído na reação com o catalisador, observadas no cromatograma.

4.9 Técnicas de caracterização dos materiais sintetizados

4.9.1 Difração de Raios X (DRX)

Todos os materiais sintetizados foram analisados por difração de raios X (DRX) utilizando o difratômetro Rigaku Ultima IV com radiações de Cu-K α 1 ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) na região de $2\theta = 3 - 40^\circ$ com passo angular de $0,02^\circ$. Os materiais hierárquicos CAC-MCM-22P-E e CAC-MCM-36 também foram analisados na região de $2\theta = 1,2 - 3^\circ$ para observar o aumento do espaçamento entre as lamelas do material.

As distâncias interplanares relativas aos espaçamentos basais d_{001} foram calculadas através da equação de Bragg:

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

4.9.2 Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196°C foram medidas com um analisador de adsorção manométrico Micromeritics Tristar 3020 (para as amostras CAC, CACL, CAC-MCM-22 e CACL-MCM-22) e com um analisador Micromeritics ASAP 2010 (para os demais materiais), para observar a porosidade dos materiais. Antes das medições serem feitas, as amostras foram desgaseificadas por 12 horas a

300 °C. A área de superfície específica (S_{BET}) foi calculada pelo método BET³⁶ a partir dos dados de adsorção de nitrogênio na faixa de pressão relativa de 0,06 a 0,11. O volume microporoso (V_{micro}) foi estimado pelo método t-plot.³⁷ A distribuição do tamanho dos poros foi obtida pela Teoria Funcional da Densidade Não Local (NLDFT).

4.9.3 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C – CP-MAS)

A análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C – CP-MAS) foi realizada em um instrumento Agilent 500 MHz DD2 e a amostra foi analisada em clorofórmio-D1.

4.9.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A análise elementar para verificar as impurezas presentes na CAC e para determinar as relações molares Si/Al reais dos materiais sintetizados foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) em um equipamento PerkinElmer AAnalyst 200, utilizando lâmpada de cátodo oco PerkinElmer Lumina Hollow Cathode Lamp, após dissolução dos sólidos em uma solução de HNO_3/HF .

4.9.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas (TGA) foram utilizadas para confirmar a presença do agente direcionador de estrutura orgânico ocluído nos canais e cavidades dos materiais sintetizados. Foi utilizado um equipamento TA Instruments Thermal Analyzer Q50 com fluxo de ar em uma rampa de 20 °C min^{-1} de 25 °C até 800 °C.

4.9.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio JEOL JSM-6390LV operando a 15 kV.

4.9.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foi utilizada para determinar a textura e morfologia das amostras. A realização da análise foi feita com um microscópio Philips CM 120 equipado com um filamento LaB6.

4.9.8 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram analisados a fim de obter informações sobre a vibração dos grupos TO_4 das zeólitas sintetizadas. Utilizou-se o espectrômetro de infravermelho Bruker Alpha II por reflectância total atenuada em uma resolução de 4 cm^{-1} .

Além disso, a acidez das zeólitas acidificadas após troca catiônica também foi caracterizada através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da piridina adsorvida quimicamente nas amostras. As análises foram realizadas em um espectrômetro Nicolet Magna 550-FT-IR com uma resolução óptica de 2 cm^{-1} . Primeiramente, 20 mg das zeólitas foram prensadas em pastilhas de diâmetro de 1,6 cm e foi realizado um pré-tratamento a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo, em uma célula de infravermelho. A adsorção da piridina foi realizada a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Então, a célula foi evacuada a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ para remover toda a piridina fisissorvida. A quantidade de piridina adsorvida nos sítios de Brønsted e Lewis foi determinada integrando as áreas das bandas localizadas em 1545 e 1454 cm^{-1} , respectivamente, e utilizando os coeficientes de extinção da interação da piridina com os sítios ácidos $\epsilon(1545 \text{ cm}^{-1}) = 1,13$ e $\epsilon(1454 \text{ cm}^{-1}) = 1,28 \text{ cm mol}^{-1}$, medido a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.³⁸

4.9.9 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A análise elementar CHN foi utilizada para determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos materiais sintetizados. Sua realização foi feita com um analisador CHN Perkin Elmer 2400 Series II.

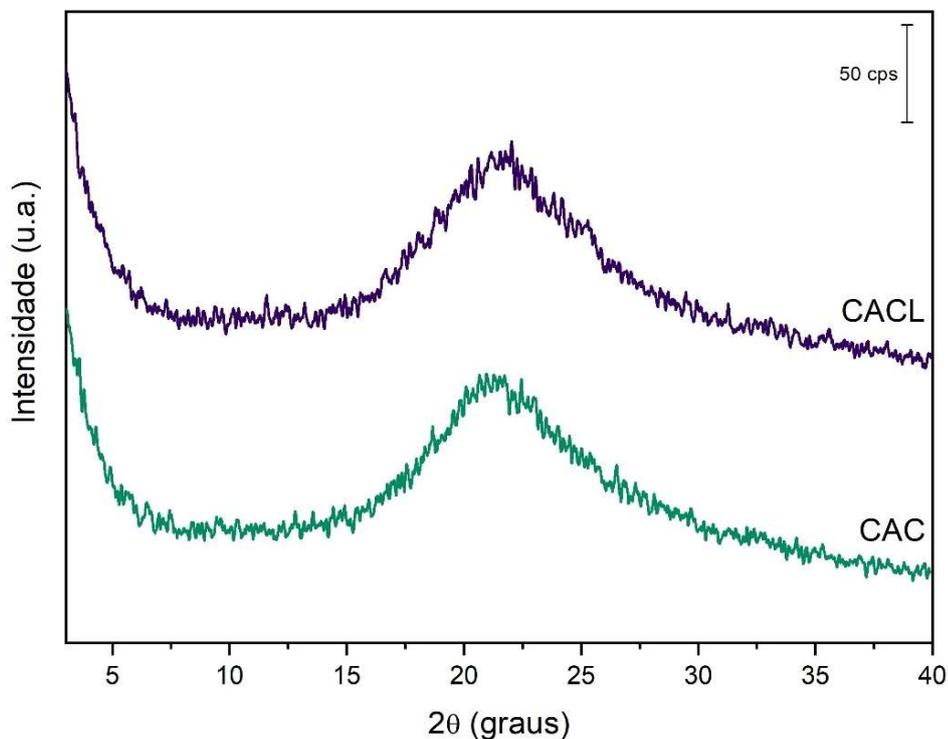
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fonte de sílica

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Ambas as amostras CAC e CACL apresentaram uma larga banda de difração entre $2\theta = 15^\circ$ e 30° , indicando que os procedimentos de calcinação e lixiviação produzem apenas sílica amorfa, conforme Figura 12.

Figura 13 – Difratoograma de raios X das amostras CAC e CACL.



5.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A lixiviação ácida da casca de arroz foi realizada para remover as principais impurezas de óxidos (K_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3) presentes. Os resultados de FAAS comprovam a presença de K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{3+} nas concentrações de 1320, 130, 80 e 71 $mg\ g^{-1}$, respectivamente, na CAC. A amostra de CACL apresenta menores concentrações desses cátions, com valores de 580, 40, 23 e 19 $mg\ g^{-1}$.

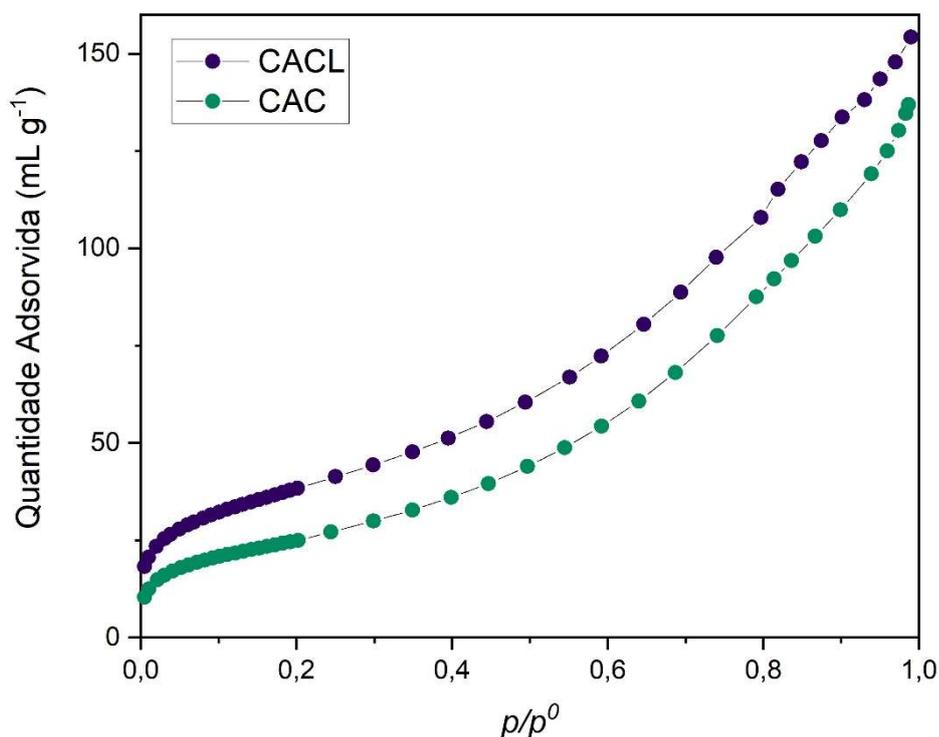
5.1.3 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A análise elementar CHN da CAC mostrou teores de 0,065%, 0,17% e 0,03% para carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. Para a CACL, os teores foram de 0,07%, 0,095% e 0,01%. Visto que a casca de arroz antes de qualquer procedimento continha 43,5%, 2,33% e 0,55% desses elementos, pode-se confirmar a remoção satisfatória do conteúdo orgânico para ambas as sílicas estudadas.

5.1.4 Adsorção de Nitrogênio

Tanto CAC quanto CACL apresentaram isotermas de adsorção de N₂ do tipo II a -196 ° C, características de materiais não porosos,¹³ apresentando área superficial específica S_{BET} de 90 e 140 m² g⁻¹, respectivamente, conforme apresentado na Figura 13.

Yalçin e colaboradores³⁹ observaram que, ao aumentar a área superficial específica da sílica, sua reatividade é aumentada, levando a uma taxa de nucleação e cristalização superiores nas zeólitas. Sendo assim, espera-se que a CACL seja uma melhor fonte de sílica para a síntese de zeólitas e que o produto cristalino seja formado em menores tempos de síntese.

Figura 14 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da CAC e CACL a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

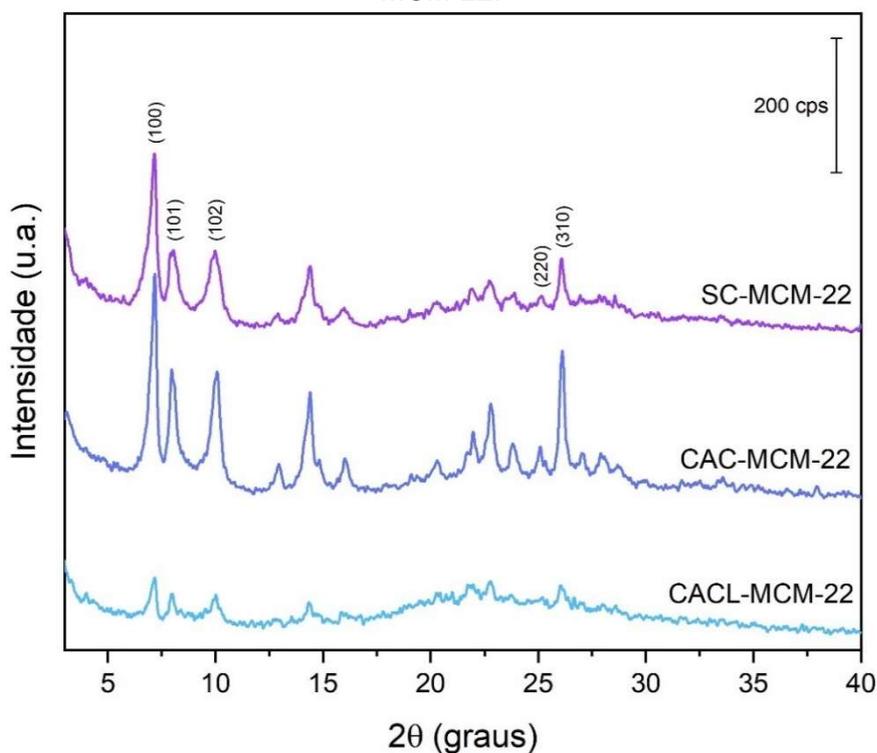
5.2 MCM-22

5.2.1 Difração de raios X (DRX)

Nas amostras CAC-MCM-22 e CACL-MCM-22, assim como na SC-MCM-22, é possível observar o surgimento de reflexões em $2\theta = 7,1^{\circ}$, $8,0^{\circ}$, $10,0^{\circ}$, $25,1^{\circ}$ e $26,1^{\circ}$, que correspondem aos planos (100), (101), (102), (220) e (310), característicos de zeólitas de topologia MWW.¹¹

O difratograma da CAC-MCM-22 apresenta picos com maiores intensidades quando comparada à CACL-MCM-22, conforme mostrado na Figura 14. Ao comparar o plano de difração (310) da CAC-MCM-22, é observada uma intensidade 4,2 vezes maior em relação à CACL-MCM-22, indicando que o material CAC-MCM-22 possui maior cristalinidade, apesar da fonte de sílica CACL ter sido descrita como mais reativa.³⁹ Além disso, obteve-se um resultado surpreendente ao observar que a reflexão característica do plano (310) da CAC-MCM-22 apresentou intensidade maior que o da SC-MCM-22, que foi sintetizada de forma tradicional, utilizando a sílica comercial.

Figura 15 – Difratoograma de raios X das amostras CACL-MCM-22, CAC-MCM-22 e SC-MCM-22.

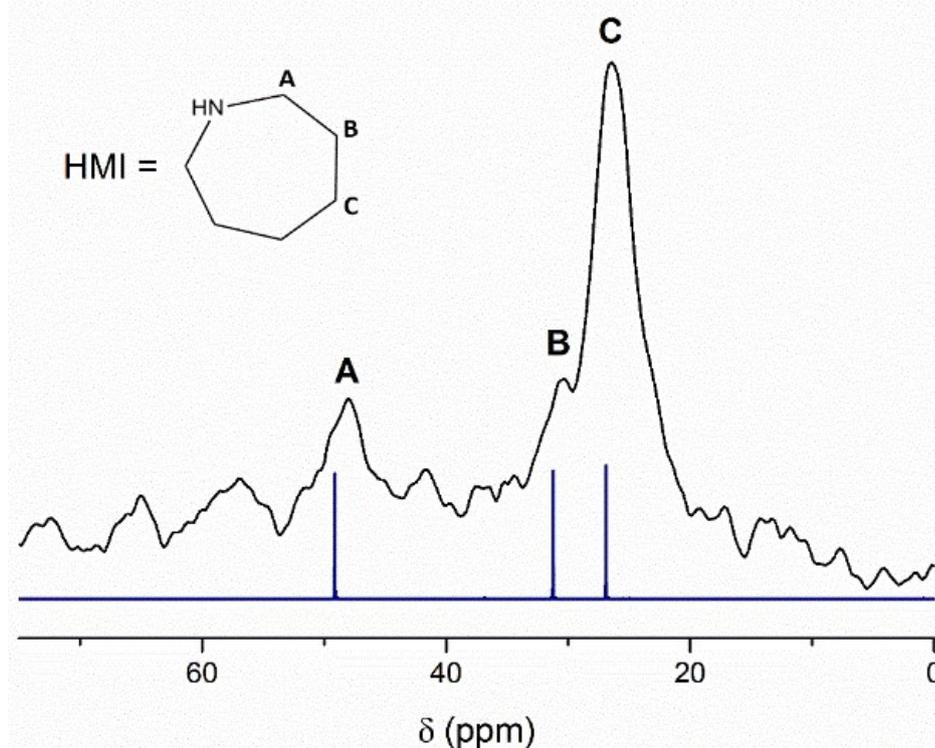


5.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Através da análise de FAAS, a amostra CAC-MCM-22P mostrou a presença dos cátions K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{3+} com concentrações de 410, 110, 451 e 68 $mg\ g^{-1}$, respectivamente. A existência desses cátions metálicos no material ocorreu devido aos óxidos presentes na fonte de sílica CAC e sugerem que eles também atuam como cátions de compensação de carga na estrutura da zeólita.

5.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C - CP-MAS)

A espectroscopia RMN ^{13}C - CP-MAS foi realizada para evidenciar a presença do direcionador de estrutura na amostra CAC-MCM-22P. Como pode ser observado na Figura 15, os picos característicos do HMI estão presentes, indicando a integridade do composto orgânico na estrutura após a síntese.

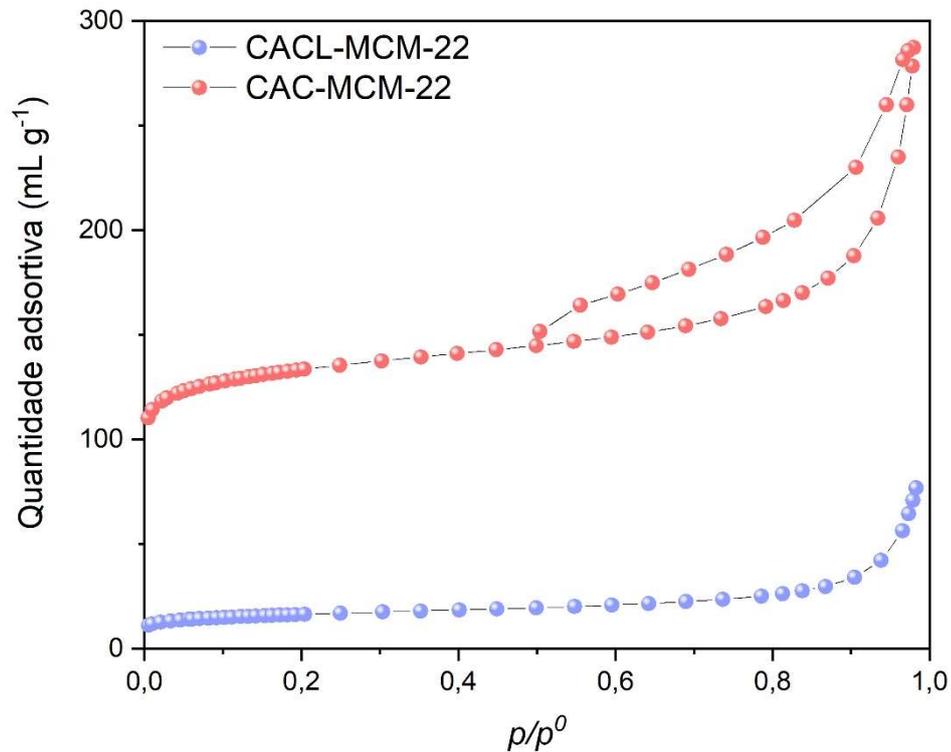
Figura 16 – Espectro de RMN ^{13}C CP-MAS da amostra CAC-MCM-22P.

5.2.4 Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196°C das amostras CAC-MCM-22 e CACL-MCM-22, apresentados na Figura 16, são do tipo I, características de materiais microporosos.¹³ O aumento da quantidade de N_2 adsorvido em alta pressão relativa (0,8) pode ser atribuído à presença de porosidade intercrystalina (grandes mesoporos ou macroporos).

Os volumes microporosos da CAC-MCM-22 e CACL-MCM-22 foram calculados como sendo $0,10\text{ mL g}^{-1}$ e $0,01\text{ mL g}^{-1}$, respectivamente. Os volumes totais de poros foram de $0,52\text{ mL g}^{-1}$ para CAC-MCM-22 e $0,12\text{ mL g}^{-1}$ para CACL-MCM-22. A amostra CAC-MCM-22 mostra um *loop* de histerese do tipo H5, indicando a ocorrência de cavitação e, portanto, a presença de mesoporos parcialmente bloqueados.¹³

Figura 17 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a –196 °C das amostras CAC-MCM-22 e CACL-MCM-22.

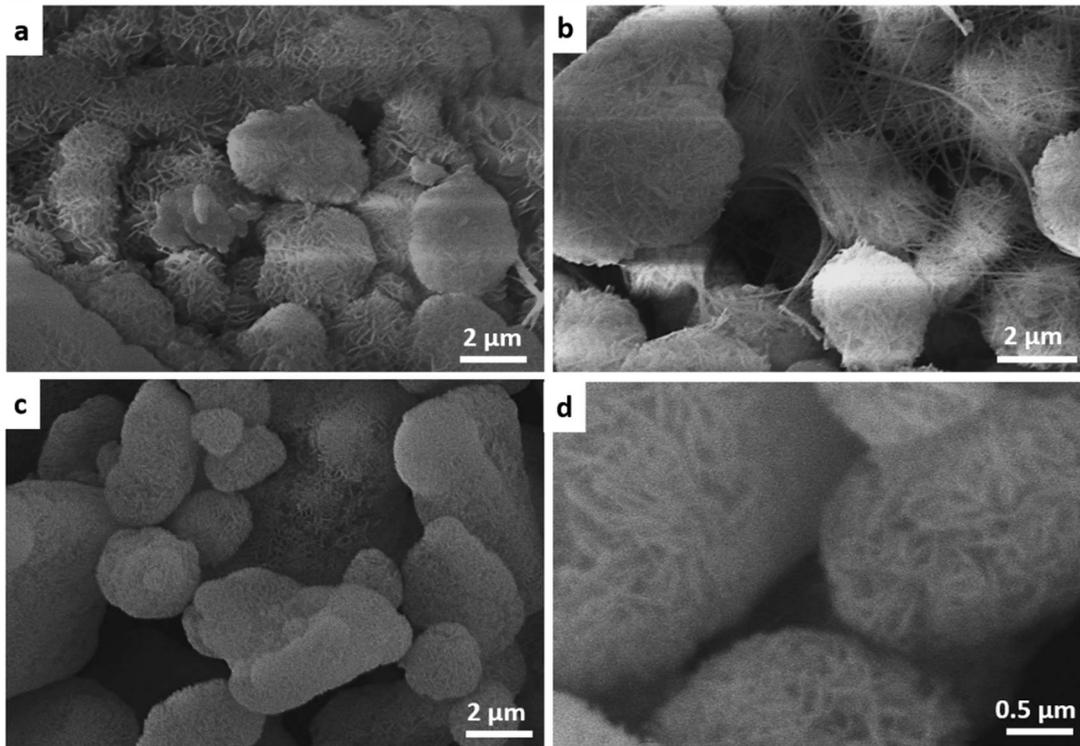


5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas imagens de MEV da amostra de CAC-MCM-22P, observa-se partículas de vários tamanhos (Figura 17a), compostas por cristalitos com comprimento de aproximadamente 0,5 μm . Além disso, estruturas fibrosas semelhantes a teias de aranha estão presentes (Figura 17b).

Para a amostra de CACL-MCM-22P, partículas de diferentes dimensões com superfícies lisas podem ser observadas (Figura 17c). Em maiores magnificações (Figura 17d), essas partículas apresentam cristalitos finos e ausência de estrutura fibrosa.

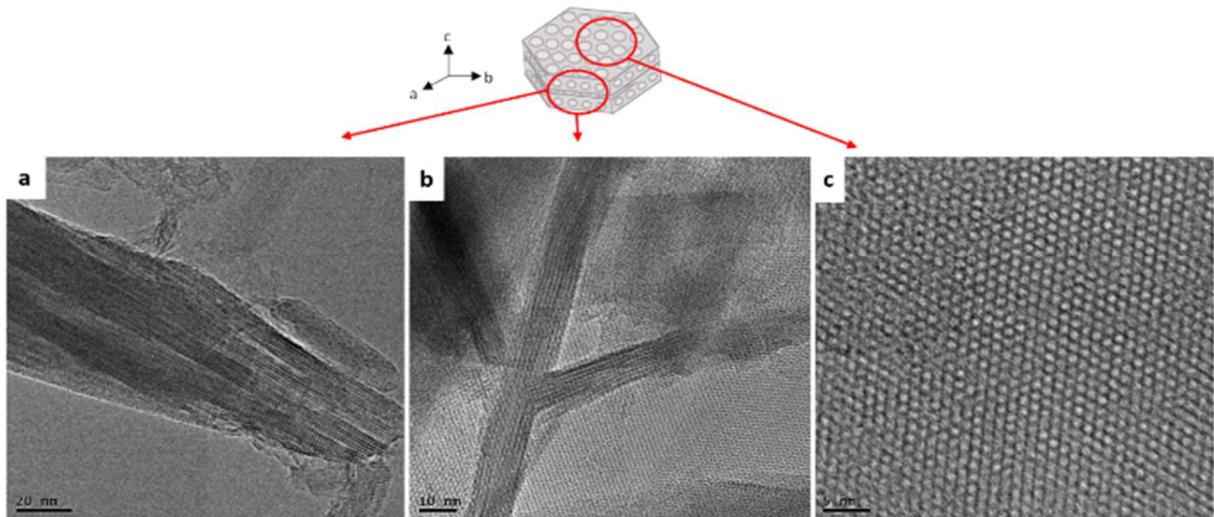
Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras CAC-MCM-22P em (a) e (b) e CACL-MCM-22P em (c) e (d).



5.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A fim de realizar uma caracterização mais aprofundada da amostra CAC-MCM-22, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 18). Cristais finos formados pelo empilhamento regular das lamelas no plano ab podem ser observados na Figura 18a, as quais são típicas de zeólitas tipo MCM-22. A Figura 18b mostra a imagem de um conjunto de três cristais, representados pelas regiões de alta densidade, no plano ab em alguns cristais orientados para o plano c. A Figura 18c apresenta uma imagem obtida no plano c, onde pode-se observar um sistema de poros hexagonais regulares típico da zeólita MCM-22.

Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra CAC-MCM-22.

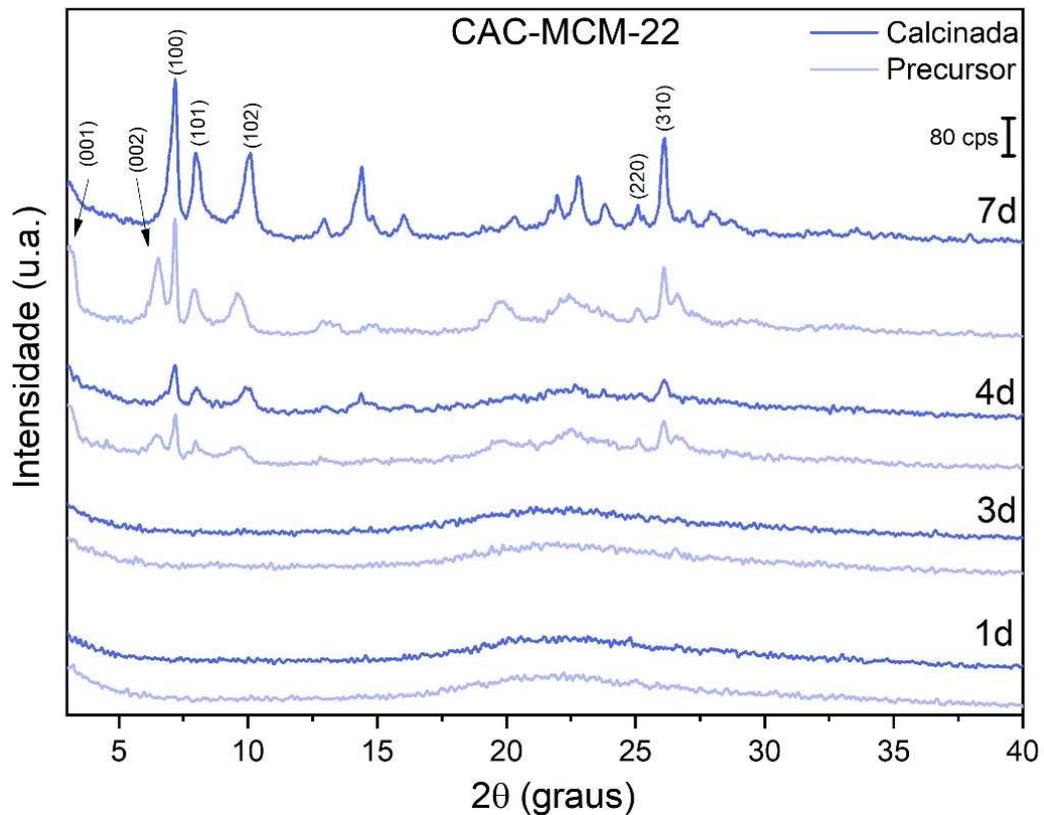


5.3 Cinética de cristalização da CAC-MCM-22 e CACL-MCM-22

5.3.1 Difração de raios X (DRX)

Para avaliar os estágios de nucleação e crescimento zeolítico, foi realizada a cinética de cristalização da CAC-MCM-22 (Figura 19) e CACL-MCM-22 (Figura 20) através da retirada do material durante seu tratamento hidrotérmico após 1, 3, 4 e 7 dias de síntese. O mesmo ocorreu com a SC-MCM-22 (Figura 21) para comparação dos materiais.

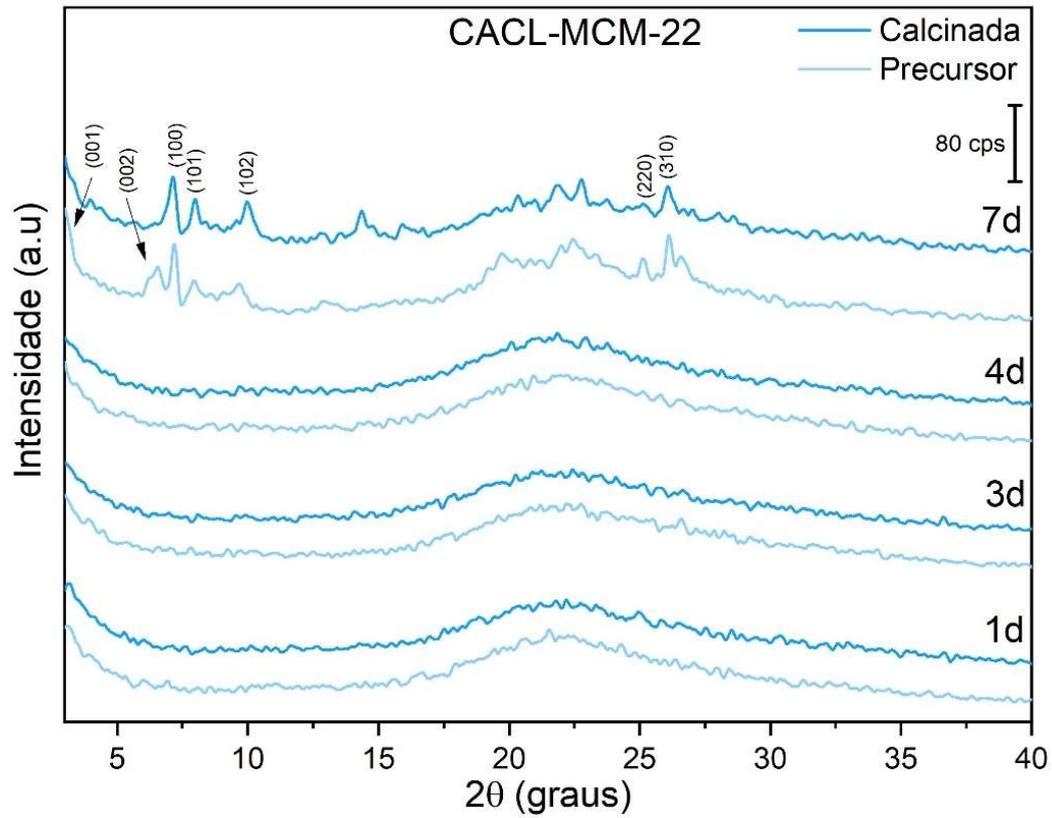
Figura 20 – Difratoograma de raios X da CAC-MCM-22 e seu precursor durante seu processo de cristalização.



Para a CAC-MCM-22, a cristalização inicia no período de 4 dias de síntese hidrotérmica, observada através do aparecimento dos picos de difração característicos da estrutura MWW.

Para as amostras precursoras, os picos de difração localizados em $2\theta = 3,3^\circ$ e $6,6^\circ$ correspondem aos planos de reflexão (001) e (002), respectivamente, relativos ao empilhamento lamelar das zeólitas de topologia MWW e indicam que o espaçamento basal d_{001} do material é de 2,7 nm. Isso significa que cada lamela individual tem uma espessura de 2,5 nm e elas são separadas entre si por grupos silanóis com um tamanho típico de 0,2 nm. Após a calcinação, as reflexões (001) e (002) não são mais observáveis como resultado da condensação desses grupos e da queima do direcionador de estruturas, permitindo o desenvolvimento da estrutura tridimensional da CAC-MCM-22.

Figura 21 – Difratograma de raios X da CACL-MCM-22 e seu precursor durante seu processo de cristalização.

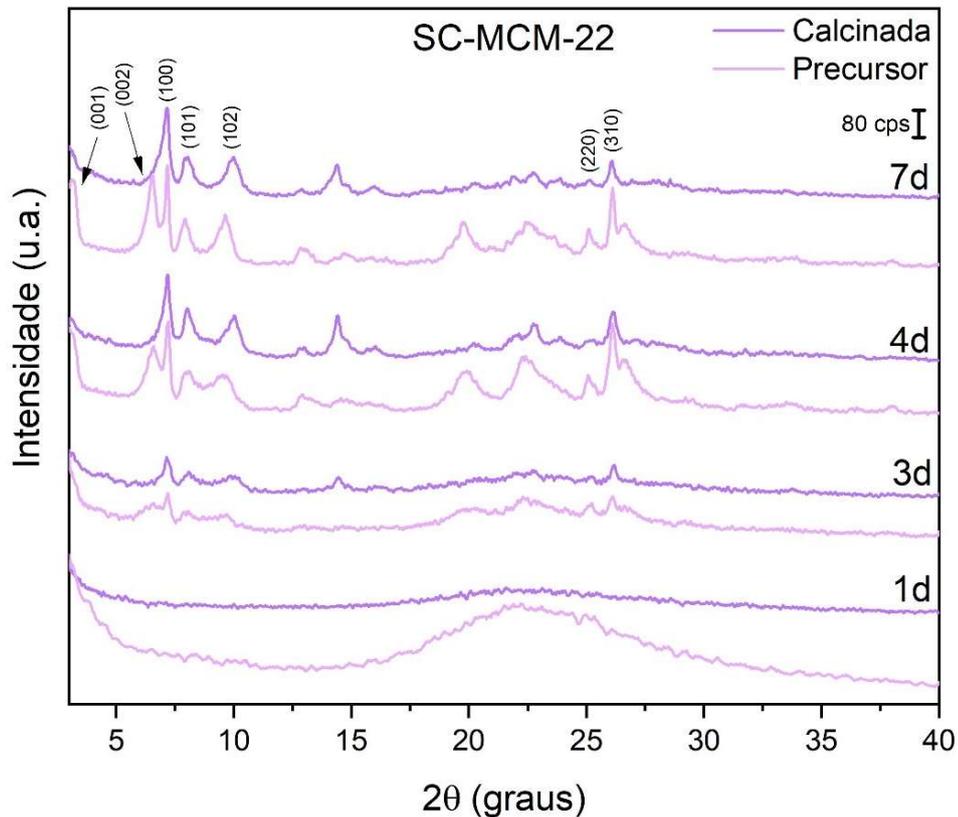


Ao contrário do esperado, o uso do material lixiviado CACL como fonte de sílica não causou um aumento na cinética de cristalização. A partir da análise de DRX, observou-se que os picos característicos estão presentes somente após 7 dias de síntese. Além disso, a intensidade do pico correspondente ao plano de difração (310) para a amostra de 7 dias apresentou uma intensidade semelhante ao pico observado para a amostra de 4 dias sintetizada com a CAC, indicando que, apesar de não terem sido avaliados os materiais com 5 e 6 dias de síntese, a cristalização inicia-se no sétimo dia ao utilizar CACL como fonte de sílica.

A cinética de cristalização mais rápida da CAC-MCM-22 em relação à CACL-MCM-22 pode ser explicada pela presença de óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes na CAC que são removidos através da lixiviação ácida, como observado nos resultados da análise de FAAS para as fontes de sílica. Assim, sugere-se que esses cátions desempenham um papel fundamental na nucleação e cristalização do processo de síntese. As reações de óxidos de metais (M) alcalinos com água ($M_2O + H_2O \rightarrow 2MOH$) e de óxidos de metais alcalino-terrosos com água ($MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2$) são propensas a aumentar a concentração de OH^- na mistura.

Os íons OH^- são agentes mineralizantes, tornando a fonte de sílica uma espécie solúvel.⁴⁰

Figura 22 – Difratoograma de raios X da SC-MCM-22 e seu precursor durante seu processo de cristalização.



Para a SC-MCM-22, observa-se a presença de picos característicos da MWW no período de 3 dias de síntese hidrotérmica com uma intensidade semelhante ao da CAC-MCM-22 aos 4 dias, indicando que a cristalização ocorre de forma um pouco mais acelerada.

5.3.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

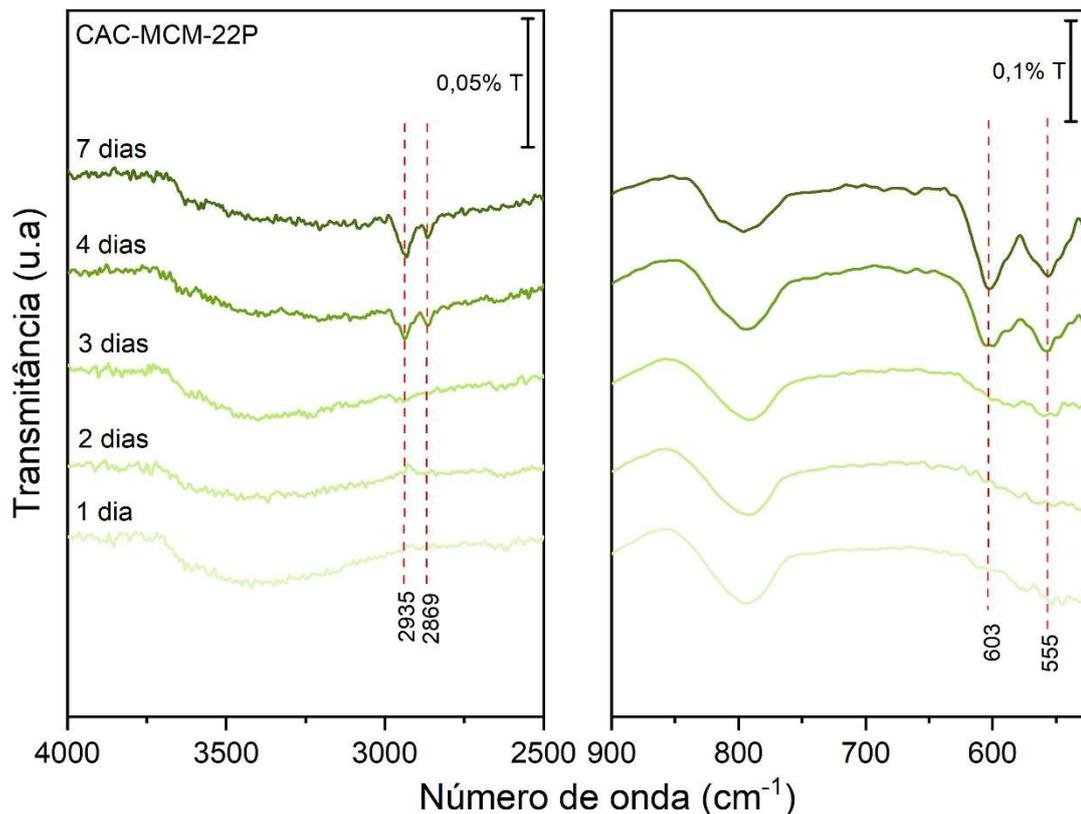
A análise de FAAS permitiu determinar a razão molar Si/Al real para os materiais. O valor foi um pouco menor do que a razão teórica esperada de $\text{Si/Al} = 22$, obtendo um resultado de 19 para a CAC-MCM-22 e 16 para a CACL-MCM-22. Isso colabora com a hipótese de que os óxidos presentes na CAC auxiliam na solubilização da sílica ao aumentar a concentração de OH^- na mistura de síntese.

5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Como observado na Figura 7, as zeólitas com estrutura MWW apresentam unidades de construção secundárias formadas por anéis duplos de 6 membros TO_4 tetraédricos que conectam as semicavidades das superfícies superior e inferior de cada lamela MWW. A presença dessas unidades de construção secundárias causa bandas vibracionais características que são localizadas em aproximadamente 600 e 555 cm^{-1} .³⁰

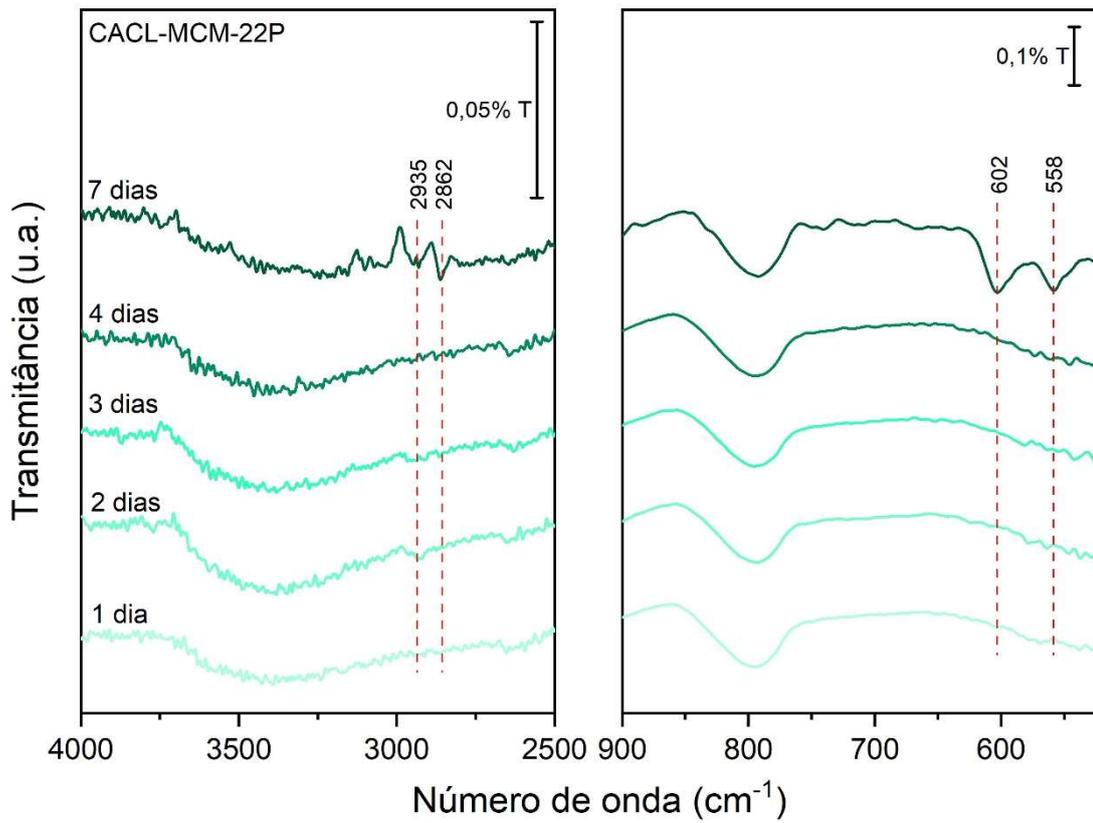
Para CAC-MCM-22P, essas bandas começam a aparecer para a amostra com 3 dias de tratamento hidrotérmico, como mostrado na Figura 22, sugerindo que essas unidades de construção são formadas nos primeiros 2 dias de cristalização.

Figura 23 – Espectros de infravermelho da amostra CAC-MCM-22P durante seu período de cristalização.



Para a amostra CACL-MCM-22P, as bandas características surgem após 4 dias de cristalização, como mostrado na Figura 23.

Figura 24 – Espectros de infravermelho da amostra CACL-MCM-22P durante seu período de cristalização.



Para ambas as amostras, com o aumento do tempo de cristalização as bandas são mais intensificadas, indicando que mais HMI se encontra ocluída nos microporos.

Além disso, ainda é possível verificar as bandas localizadas em 2935 e em torno de 2860 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramento da ligação C-H na HMI.

5.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As perdas de peso observadas podem ser separadas em quatro eventos distintos, que estão especificadas na Tabela 1:

- (i) a remoção de água, que é fisicamente adsorvida na superfície do material (25–140 °C);
- (ii) a combustão das moléculas de HMI presentes nas semicavidades dos anéis de 12 membros das lamelas (140–320 °C);
- (iii) a combustão de moléculas de HMI ocluídas em canais sinusoidais dos anéis de 10 membros na lamela (320–510 °C);

- (iv) a combustão de moléculas de HMI com forte interação e a desidroxilação de grupos silanóis presentes na superfície da estrutura do material (510-800 °C).

A amostra CAC-MCM-22P mostrou uma perda total de 16,6% em massa, aproximadamente o dobro da observada para a amostra CACL-MCM-22P (8,73% em massa), o que confirma a cristalização mais rápida ao usar CAC como fonte de sílica. Além disso, observou-se que as perdas de massa da CAC-MCM-22P aumentaram de forma constante, indicando a incorporação gradual da HMI na estrutura da zeólita. Esses resultados se comparam bem com o evidenciado pelos resultados de DRX. Para a CACL-MCM-22P, essa incorporação gradual ocorre apenas a partir do 4º dia de síntese.

Para CAC-MCM-22P, observou-se que a perda durante o evento (iii) é maior do que durante o evento (ii) (4,95 e 3,06% em massa, respectivamente), o que sugere que mais moléculas de HMI estão acomodadas nas lamelas do que na superfície do material. Para a CACL-MCM-22P, a diferença de perda de massa entre os eventos (ii) e (iii) não é significativa.

A análise de CHN de CAC-MCM-22P revelou um conteúdo de 13,76% em massa, que está próximo da perda de 13,2% em massa obtida durante os eventos (ii), (iii) e (iv) observados em TGA, confirmando que a perda se deve ao composto orgânico utilizado como direcionador.

Tabela 1 – Perdas de massa (%) determinadas por análise termogravimétrica para as amostras CAC-MCM-22P e CACL-MCM-22P durante seu período de cristalização.

| AMOSTRA | 25 – 140 °C | 140 – 320 °C | 320 -510 °C | 5 | TOTAL |
|----------------------|-------------|--------------|-------------|---|-------|
| | | | | 1 | |
| | | | | 0 | |
| | | | | – | |
| | | | | 8 | |
| | | | | 0 | |
| | | | | 0 | |
| | | | | ° | |
| | | | | C | |
| CAC-MCM-22P – 1 dia | 3,10 | 1,82 | 1,33 | 0 | 6,98 |
| | | | | , | |
| | | | | 7 | |
| | | | | 3 | |
| | | | | 4 | |
| CAC-MCM-22P – 2 dias | 0,366 | 1,47 | 1,44 | 0 | 4,07 |
| | | | | , | |

| | | | | | |
|-----------------------|--------|------|-------|-----------------------|------|
| CAC-MCM-22P – 3 dias | 1,55 | 1,79 | 2,00 | 7 9 4 1 | 6,46 |
| CAC-MCM-22P – 4 dias | 2,17 | 2,50 | 3,48 | , 1 2 | 11,0 |
| CAC-MCM-22P – 7 dias | 3,37 | 3,06 | 4,95 | , 8 5 5 | 16,6 |
| CACL-MCM-22P – 1 dia | 1,41 | 1,12 | 0,814 | , 2 2 0 | 3,71 |
| CACL-MCM-22P – 2 dias | 2,10 | 1,76 | 1,19 | , 3 6 2 0 | 5,60 |
| CACL-MCM-22P – 3 dias | 0,0610 | 1,19 | 1,20 | , 5 5 0 0 | 3,09 |
| CACL-MCM-22P – 4 dias | 0,818 | 1,28 | 1,12 | , 6 3 8 0 | 3,87 |
| CACL-MCM-22P – 7 dias | 1,45 | 2,32 | 2,61 | , 6 4 9 2 | 8,73 |
| | | | | , 3 5 | |

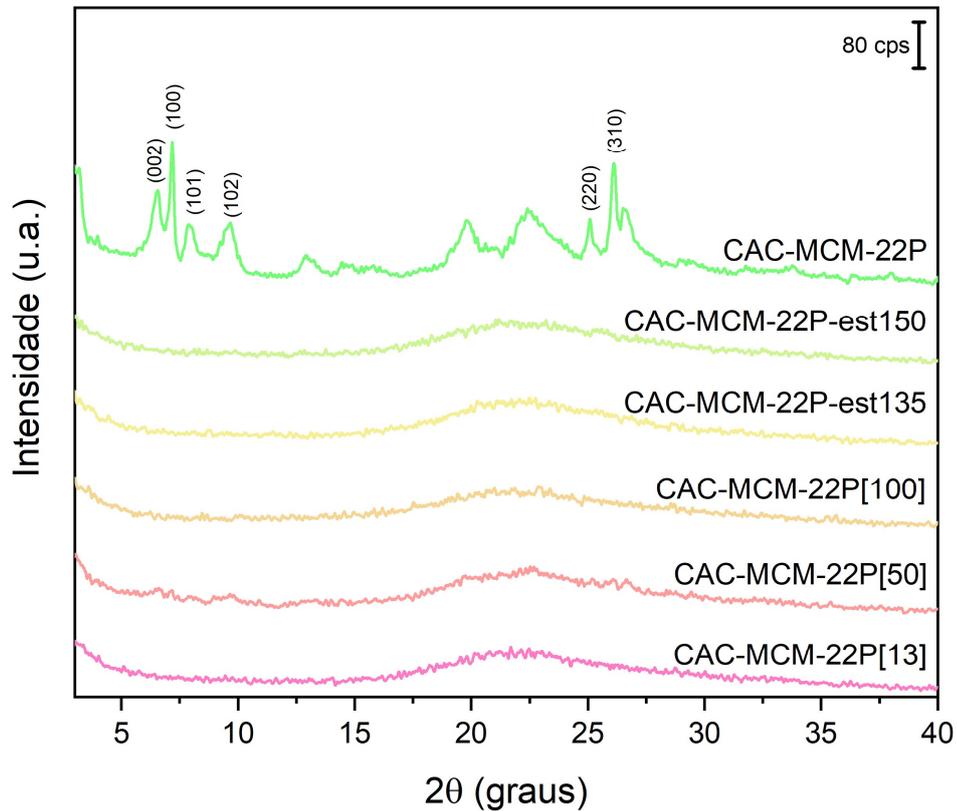
5.4 Síntese em condições variáveis

A fim de estudar a influência da composição química do gel de síntese e as condições do tratamento hidrotérmico na síntese do precursor da MCM-22 usando CAC, o procedimento de síntese foi realizado variando as razões molares Si/Al para 13, 50 e 100 e também testou-se a síntese em estático, sem agitação durante os 7 dias, sob temperatura de 135 °C e 150 °C.

No que diz respeito à razão molar Si/Al do gel de síntese, apenas a síntese padrão com uma composição de gel de Si/Al = 22 permitiu o desenvolvimento da zeólita MCM-22. Além disso, as sínteses em estático, para ambas as temperaturas testadas, não levaram à cristalização do material, apresentando uma larga banda de

difração entre $2\theta = 15^\circ$ e 30° , característica de amostras amorfas. Esses resultados estão apresentados na Figura 24 e confirmam que a síntese da MCM-22 depende criticamente da razão molar Si/Al e de ocorrer sob agitação.

Figura 25 – Difratograma de raios X das amostras CAC-MCM-22P[13], CAC-MCM-22P[50], CAC-MCM-22P[100], CAC-MCM-22P-est135, CAC-MCM-22P-est150.



5.5 MCM-49

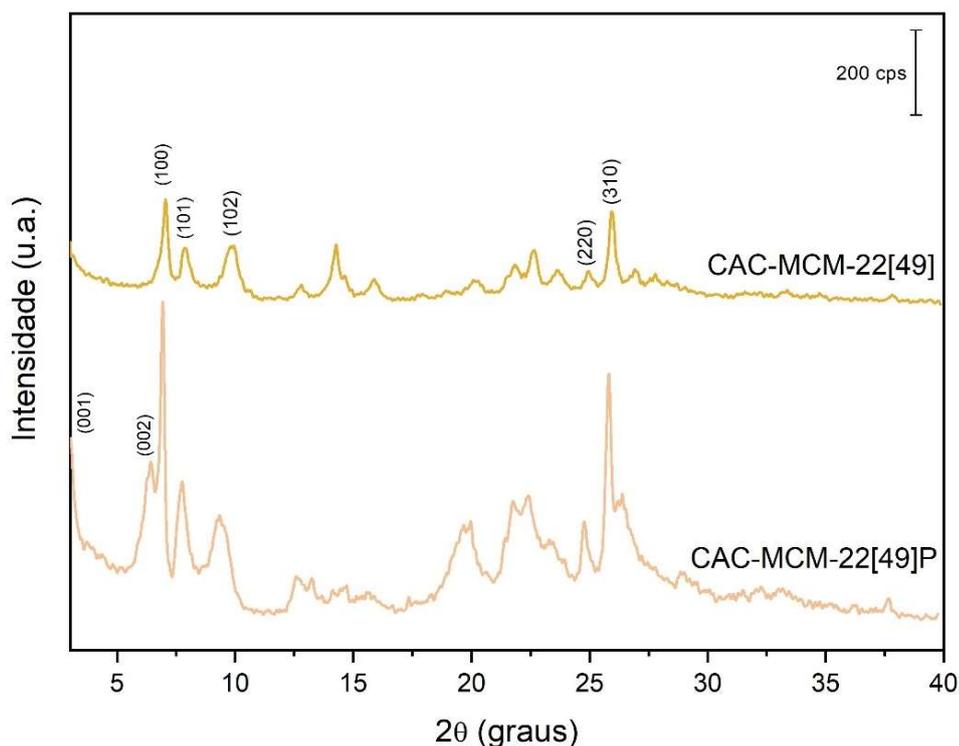
5.5.1 Difração de raios X (DRX)

Ampliando o possível uso de CAC como fonte alternativa de sílica para materiais do tipo MWW, a síntese de MCM-49 foi investigada.

A zeólita tridimensional MCM-49 foi obtida originalmente por síntese direta, sem que seja necessário passar por um processo de calcinação para retirada do agente orgânico dos seus canais, ajustando-se a razão molar da HMI e cátions inorgânicos para inferior à 2 na mistura de síntese.³³ Porém, a partir da análise de DRX, observou-se que o uso de CAC como fonte de sílica levou ao desenvolvimento dos picos de difração (001) e (002) característicos do precursor zeolítico, como ocorre com a MCM-

22 (Figura 25). Portanto, o precursor da MCM-22 foi alcançado em vez da esperada MCM-49 tridimensional. Em relação à intensidade do pico de difração (310), a CAC-MCM-22[49] apresentou a mesma intensidade que a CAC-MCM-22, confirmando sua alta cristalização.

Figura 26 – Difratoograma de raios X da CAC-MCM-22P[49] e CAC-MCM-22[49].



A formação de um precursor zeolítico MCM-22 ao invés do material tridimensional MCM-49 pode ser atribuída à presença de cátions alcalinos na CAC, pois podem atuar como íons direcionadores de estrutura e, assim, favorecer o desenvolvimento de certas conformações. Anteriormente, foi relatado por Vuono e colaboradores que a presença de íons K^+ na síntese da MCM-49 favoreceu a formação de MCM-22P.⁴¹ Como observado nos resultados de FAAS para a fonte de sílica, na CAC os íons K^+ apresentam-se significativamente, com 1320 mg g^{-1} , confirmando esses resultados.

5.5.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

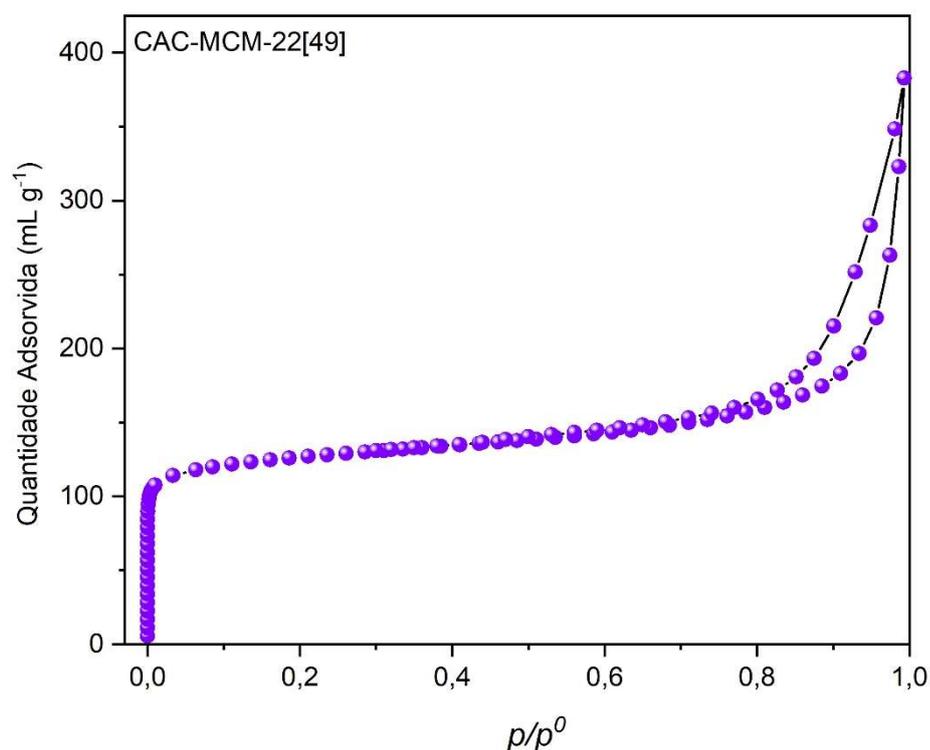
Realizou-se a análise de FAAS para determinar a razão Si/Al real da amostra de CAC-MCM-22[49]. A relação Si/Al determinada foi igual à 10, sendo pouco inferior

à teórica de Si/Al = 13, e apresentando diferença entre o valor teórico e real igual ao material CAC-MCM-22.

5.5.3 Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C da CAC-MCM-22[49] (Figura 26) são do tipo I, confirmando sua natureza microporosa,¹³ assim como a CAC-MCM-22 sintetizada. Também como a CAC-MCM-22, observa-se o aumento da quantidade de N₂ em pressões relativas maiores que 0,8, indicando a presença de porosidade intercrystalina (grandes mesoporos ou macroporos).

O volume microporoso da CAC-MCM-22[49] foi de 0,14 mL g⁻¹, sendo maior do que o obtido para a CAC-MCM-22, de 0,10 mL g⁻¹. Além disso, o volume total de poros também foi superior, sendo de 0,59 mL g⁻¹ para a CAC-MCM-22[49] e de 0,52 mL g⁻¹ para a CAC-MCM-22.

Figura 27 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a –196 °C da CAC-MCM-22[49].

5.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A partir dos resultados de TGA para a CAC-MCM-22P[49], observou-se uma perda total de 29,0% em massa, o que corresponde a quase o dobro do observado para CAC-MCM-22P. Essa diferença pode ser atribuída ao aumento do teor de hidróxido de sódio e alumínio utilizado em sua síntese para obtenção da razão molar teórica Si/Al = 13, que favorece a incorporação do direcionador na estrutura zeolítica.

O evento (iii), característico da queima da HMI ocluída nos canais sinusoidais dos anéis de 10 membros do material, apresentou valores semelhantes, com uma diferença de apenas 0,97% a mais na perda de massa, quando comparada à CAC-MCM-22P. Porém, uma diferença significativa foi observada no evento (ii), onde a perda foi de 3,06 e 9,90% em massa para a CAC-MCM-22P e CAC-MCM-22P[49], respectivamente, indicando que a maioria das moléculas de HMI estão localizadas entre as lamelas da CAC-MCM-22P[49].

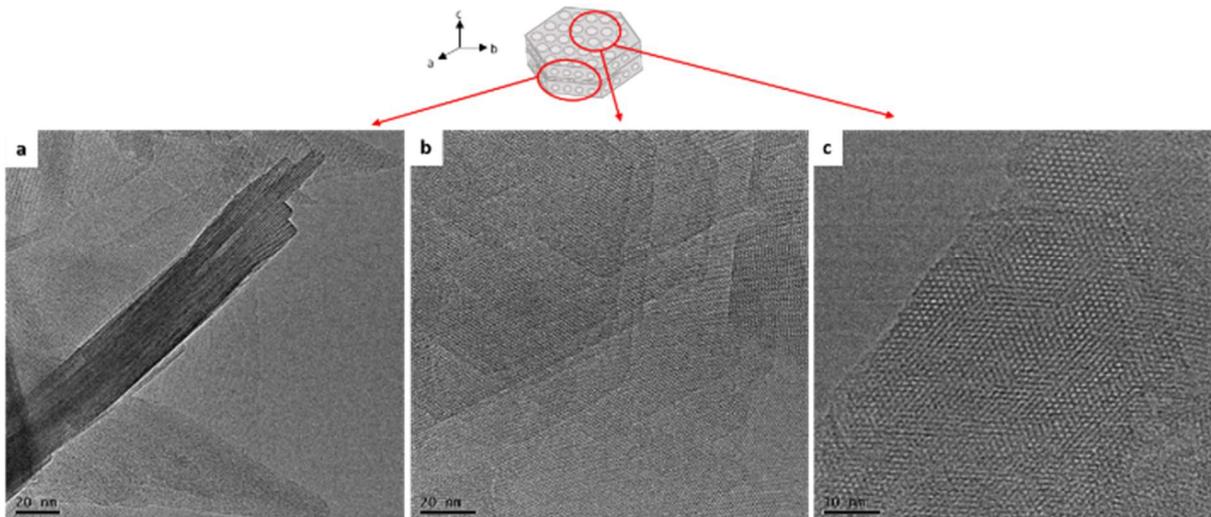
Tabela 2 – Perdas de massa (%) determinadas por análise termogravimétrica para a amostra CAC-MCM-22P[49] e CAC-MCM-22P.

| A | 25 – 140 °C | 140 – 320 °C | 3 | 510 – 800 °C | TOTAL |
|---|-------------|--------------|----------|--------------|-------|
| M | | | 2 | | |
| O | | | 0 | | |
| S | | | - | | |
| T | | | 5 | | |
| R | | | 1 | | |
| A | | | 0 | | |
| | | | ° | | |
| | | | C | | |
| C | 3.37 | 3.06 | 4 | 5.22 | 16.6 |
| A | | | . | | |
| C | | | 9 | | |
| - | | | 5 | | |
| M | | | | | |
| C | | | | | |
| M | | | | | |
| - | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| P | | | | | |
| C | 4.34 | 9.90 | 5 | 8.87 | 29.0 |
| A | | | . | | |
| C | | | 9 | | |
| - | | | 2 | | |
| M | | | | | |
| C | | | | | |
| M | | | | | |
| - | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| P | | | | | |
| [| | | | | |
| 4 | | | | | |
| 9 | | | | | |
|] | | | | | |

5.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Observando os resultados da análise de microscopia eletrônica de transmissão realizada para obter mais informações texturais da CAC-MCM-22[49], percebe-se que as imagens apresentam o empilhamento de quatro cristais (com espessura de 20 nm) que correspondem a oito lamelas regularmente empilhadas (Figura 27a). As imagens obtidas no plano c (Figura 27b e 27c) permitem observar a estrutura cristalina regular da zeólita.

Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra CAC-MCM-22[49].



5.6 Zeólitas MWW Hierárquicas

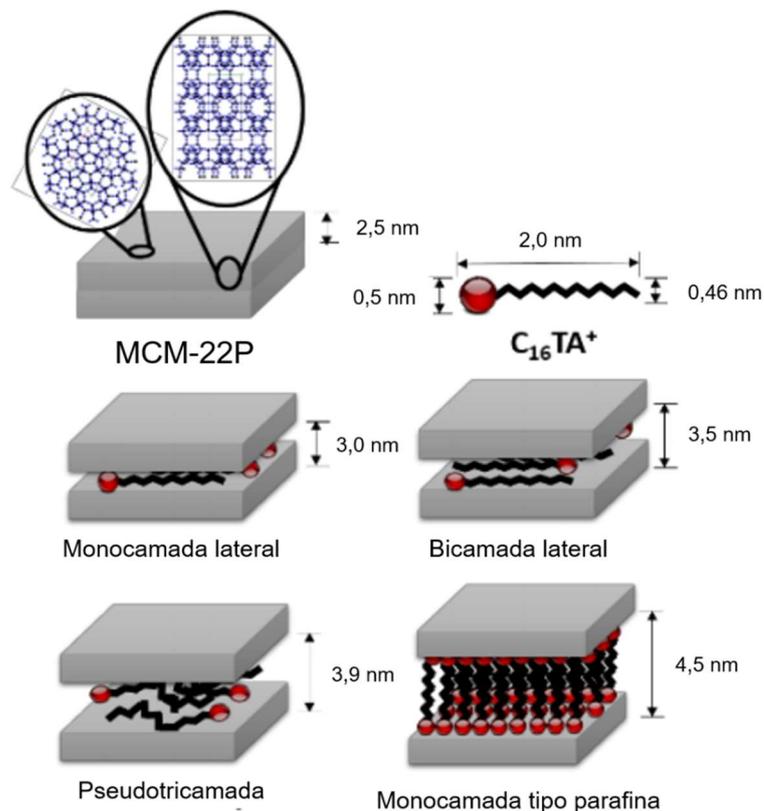
CAC-MCM-22P e CAC-MCM-22P[49] foram usados como precursores para obter zeólitas do tipo MWW hierárquicas através de pilares e dessilicação, respectivamente.

5.6.1 Difração de raios X (DRX)

O procedimento de expansão da CAC-MCM-22P resultou na sobreposição dos planos de difração (101) e (102), produzindo uma larga reflexão entre $2\theta = 8$ e 10° (Figura 28). Isso indica a perda parcial da ordem de alinhamento na direção de empilhamento das lamelas.⁴² Para a amostra CAC-MCM-22P-E, foi observado um deslocamento do plano de reflexão (001) para $2\theta = 2,0^\circ$, o qual se localizava em $2\theta = 3,3^\circ$ para a zeólita tradicional MCM-22. Isso corresponde a um espaçamento d_{001} de 4,4 nm, resultado das moléculas de surfactante intercaladas entre as lamelas, devido

à sua estrutura MWW híbrida orgânico-inorgânico. O aumento no espaçamento d_{001} , que para a MCM-22 era de 2,7 nm, após o procedimento de expansão, indica que as lamelas estão separadas por uma distância de 1,9 nm, significando que as moléculas de surfactante não estão acomodadas de forma totalmente vertical entre elas, considerando o comprimento teórico de $C_{16}TA^+$ como sendo de 2,0 nm, como mostrado na Figura 28.³¹

Figura 29 – Tipos de acomodações do surfactante $C_{16}TA^+$ entre as lamelas da zeólitas MCM-22P.³¹

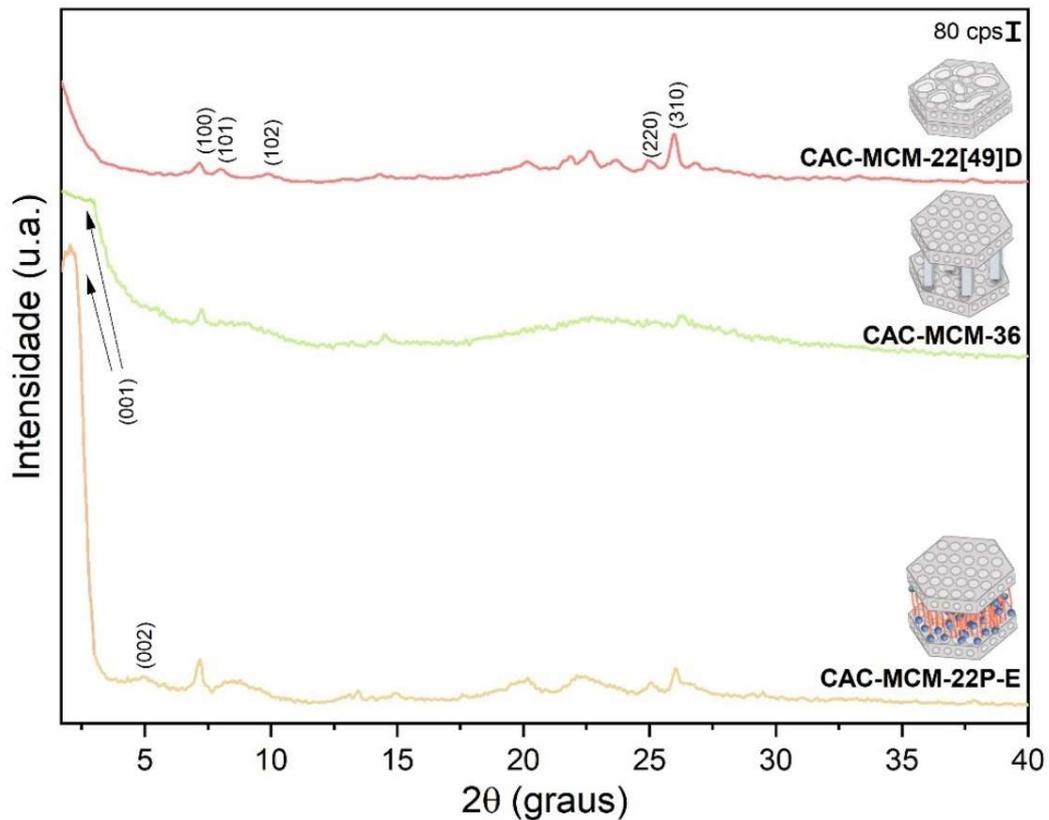


Após a pilarização, no padrão de DRX da amostra CAC-MCM-36 foi observado o alargamento do pico (001), o que indica que a ordem de empilhamento das lamelas não ocorre de forma homogênea. Além disso, observa-se uma redução na intensidade das reflexões (220) e (310), que pode ser atribuído ao aumento do teor de sílica amorfa correspondente aos pilares feitos desse material, assim como a larga região pronunciada entre $2\theta = 15$ e 30° .

Para a amostra CAC-MCM-22[49]D, observa-se a presença dos picos de difração intracristalinos (100), (220) e (310) da estrutura MWW. Este último apresenta intensidade semelhante quando comparado à CAC-MCM-22[49], indicando que a

crystalinidade do material é mantida, porém o pico (100) é menos intenso, sugerindo que a dessilicação remove fragmentos zeolíticos preferencialmente do plano (100) do cristal.

Figura 30 – Difratoograma de raios X da amostra expandida CAC-MCM-22P-E, pilarizada CAC-MCM-36 e dessilicada CAC-MCM-22[49]D.



5.6.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Através da análise de FAAS, determinou-se a relação Si/Al real dos materiais MWW hierárquicos sintetizados.

Para a CAC-MCM-36 o valor foi de 49, um aumento significativo em relação à CAC-MCM-22 de partida com relação Si/Al = 19, o que colabora com os resultados de DRX que observam a presença de sílica amorfa nos pilares.

Para a CAC-MCM-22[49]D a razão Si/Al observada foi de 7, confirmando o fenômeno de dessilicação que remove partes da estrutura de sílica do material para gerar os mesoporos.

5.6.3 Adsorção de Nitrogênio

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C dos materiais hierárquicos CAC-MCM-36 e CAC-MCM-22[49]D, observa-se uma elevada quantidade de N₂ adsorvido em baixas pressões relativas, característico de fortes interações adsorbato-adsorvente e/ou preenchimento dos microporos (Figura 30a).¹³ A etapa de adsorção entre as pressões relativas de 0,12 e 0,4 pode ser atribuída ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos, resultante dos procedimentos de pilarização e dessilicação.

Em baixas pressões relativas, um menor volume microporoso pode ser observado para a CAC-MCM-36 e CAC-MCM-22[49]D em comparação com CAC-MCM-22 e CAC-MCM-22[49], que pode ser atribuído aos tratamentos de pilarização e dessilicação (Figura 30b).

A distribuição de tamanho de poro por NLDFT da CAC-MCM-36 e da CAC-MCM-22[49]D mostra estruturas com microporos e mesoporos combinados (Figura 30c). Na amostra CAC-MCM-36, grandes microporos e pequenos mesoporos (1,3 – 4 nm) podem ser evidenciados. No caso da amostra CAC-MCM-22[49]D, a distribuição do tamanho dos poros é mais ampla, sendo de 1,6 a 5 nm, apresentando um máximo centrado em 3,8 nm. Com relação à microporosidade, ocorreu uma diminuição do volume microporoso para ambos os materiais hierárquicos, como mostrado na Tabela 3 comparativa. Para a amostra pilarizada CAC-MCM-36, isso pode ser atribuído ao procedimento de expansão, no qual o emprego do tratamento alcalinos em temperaturas elevadas é propenso a levar à degradação de algumas lamelas zeolíticas. O procedimento de pilarização também pode fazer com que a sílica amorfa dos pilares gerados obstrua alguns microporos. Na amostra dessilicada CAC-MCM-22[49]D, ocorre uma diminuição da microporosidade para 0,07 mL g⁻¹, podendo ser atribuída à geração de mesoporos onde antes existiam os microporos na estrutura da CAC-MCM-22[49].

Figura 31 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C (a), gráfico logarítmico de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C (b), e distribuição de tamanho de poro por NLDFT (c) das amostras CAC-MCM-22[49]D, CAC-MCM-36, CAC-MCM-22P e CAC-MCM-22P[49].

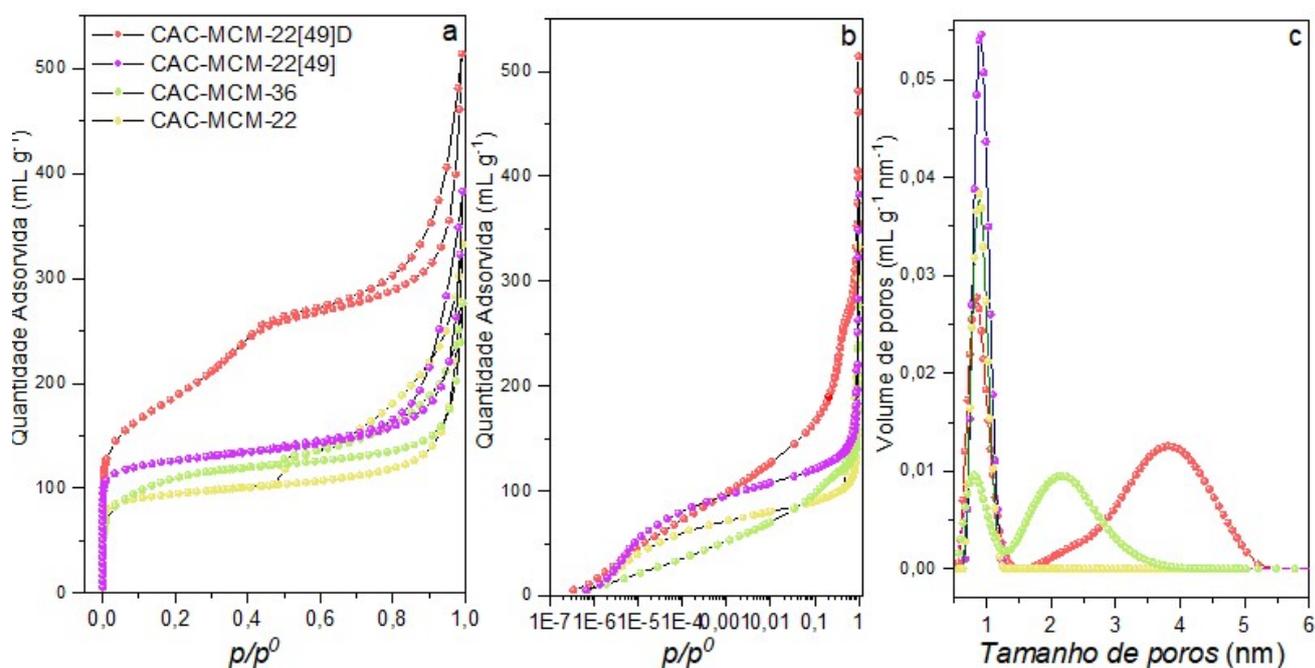


Tabela 3 – Propriedades texturais dos materiais sintetizados.

| AMOSTRA | VOLUME DE | VOLUME TOTAL |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| | MICROPOROS | DE POROS |
| | (mL g ⁻¹) | (mL g ⁻¹) |
| CAC-MCM-22 | 0,10 | 0,52 |
| CACL-MCM-22 | 0,01 | 0,12 |
| CAC-MCM-22[49] | 0,14 | 0,59 |
| CAC-MCM-22[49]D | 0,07 | 0,80 |
| CAC-MCM-36 | - | 0,43 |

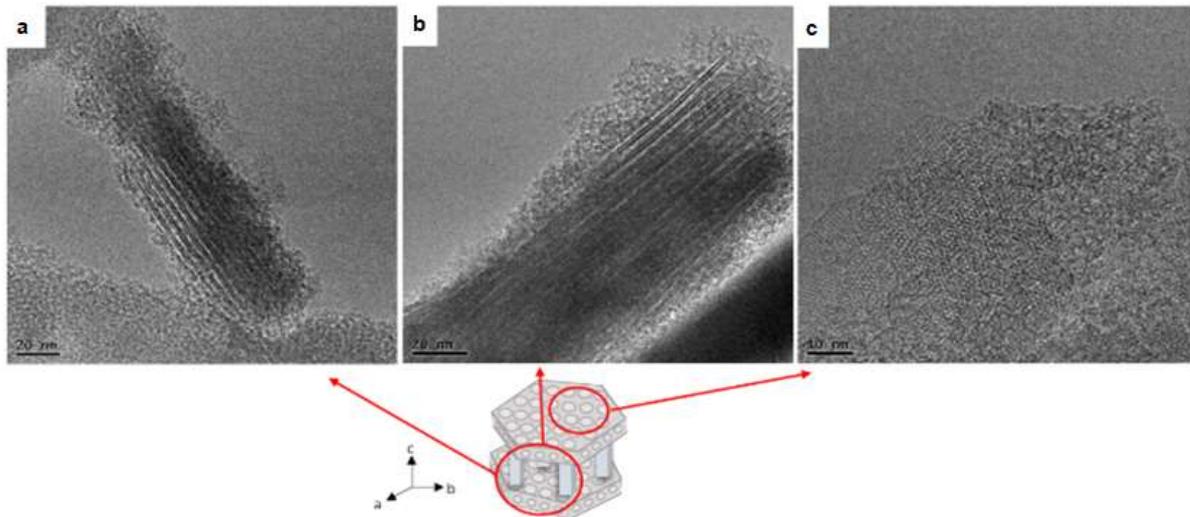
5.6.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Para obter maiores informações sobre a estrutura das zeólitas hierárquicas obtidas, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

No que diz respeito à amostra CAC-MCM-36, as Figuras 31a e 31b revelam uma maior separação das lamelas MWW, ao observar as regiões de menor densidade, quando comparado à análise da amostra CAC-MCM-22. Essas regiões interlamelares variam de 1,2 a 4,0 nm, o que está de acordo com o que já foi evidenciado pela fisssorção de N₂. A partir dessas imagens, ainda é difícil compreender mais informações sobre as propriedades (dimensões laterais, periodicidade, ordem) dos pilares, devido à sua natureza amorfa.²² No entanto, é certo

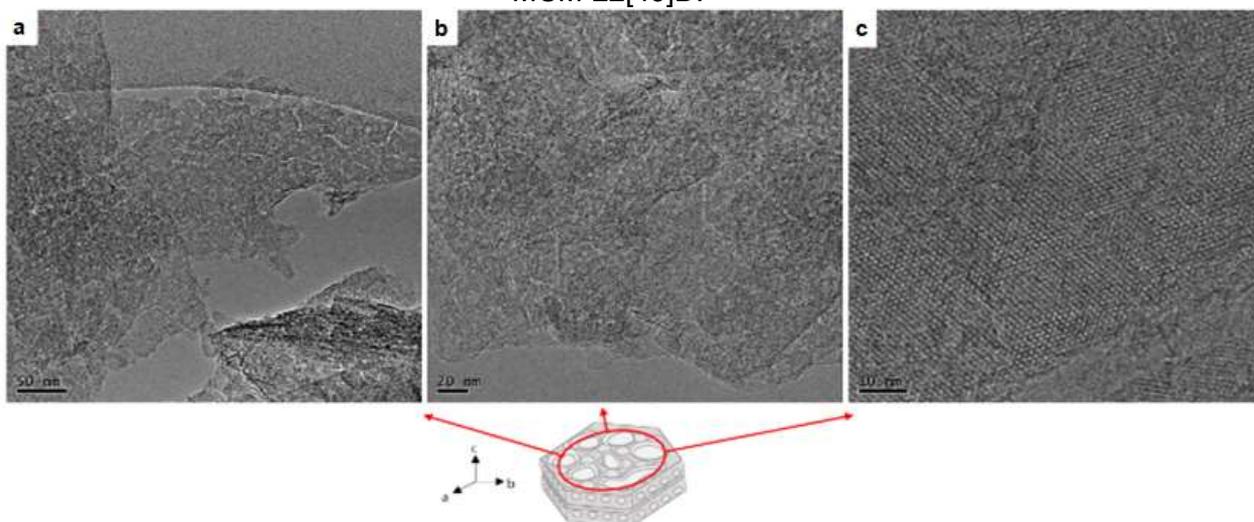
que as semicavidades entre as superfícies das lamelas MWW ficam expostas devido aos pilares. Além disso, foi observada sílica amorfa envolvendo esses conjuntos de cristais, o que corrobora com os resultados de DRX para esse material, além de concordar com o aumento da razão molar Si/Al após a pilarização. Pela Figura 31c, o sistema microporoso hexagonal pode ser observado. Todos esses resultados confirmaram que CAC-MCM-36 combina microporos com mesoporos interlamelares.

Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de CAC-MCM-36.



Em relação à CAC-MCM-22[49]D, o efeito do procedimento de dessilicação foi observado nas imagens obtidas no plano c (Figura 32a, 32b e 32c). As regiões mais claras correspondem aos mesoporos e percebe-se uma distribuição de tamanho bastante homogênea. Esses resultados concordam com o que foi observado por DRX, onde concluiu-se que a dessilicação ocorre preferencialmente do plano (100), e por fisissorção de N_2 , onde obteve-se por NLDFT que a distribuição de tamanho de poro se dá entre 1,6 e 5 nm. Além disso, pela Figura 32a, pode-se deduzir que o processo de dessilicação leva a mesoporos que conectam a superfície externa do cristal.

Figura 33 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de CAC-MCM-22[49]D.



5.7 Adsorção de piridina

A acidez é um parâmetro chave na atividade catalítica da zeólita. Para obter mais informações sobre a natureza e a força ácida dos materiais sintetizados, foram realizadas quimissorções de piridina seguidas por espectroscopia de infravermelho (Tabela 4).

A amostra CAC-MCM-22 (Si/Al = 19) apresenta valores de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS) de 189 e 123 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Para CAC-MCM-22[49], observou-se um aumento para ambos os sítios, com seus valores totalizando 332 e 306 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Esses resultados podem ser atribuídos ao aumento do teor de alumínio (Si/Al = 10) na amostra. Isso ocorre visto que a substituição de átomos de Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura da zeólita gera cargas negativas. Sendo os átomos de alumínio tetracoordenados, pertencendo à estrutura cristalina, as cargas negativas formadas devem ser compensadas por cátions, que podem sofrer troca catiônica por prótons e, assim, formar os sítios ácidos de Brønsted. Já os átomos de alumínio que possuem coordenação octaédrica, localizados fora da rede (extraestrutural), geram os sítios ácidos de Lewis.⁴³ Ainda, o aumento no teor de alumínio também pode gerar alumínio extraestrutural após o tratamento de troca catiônica, conforme relatado anteriormente na literatura.⁴⁴ De fato, a razão BAS/LAS é menor para CAC-MCM-22[49] do que para CAC-MCM-22, indicando maior presença desses sítios ácidos de Lewis correspondentes aos alumínios fora da rede. Todas as amostras mostraram perfis semelhantes, com razões BAS/LAS mais baixas com o

aumento da temperatura, o que sugere que as espécies de alumínio não estrutural foram geradas gradualmente em temperaturas mais altas.

A amostra CAC-MCM-36, com razão Si/Al = 49, mostrou uma diminuição nos sítios ácidos e indica que os pilares de sílica “diluíram” os BAS. Também foi observado que a razão BAS/LAS diminuiu quando comparada à CAC-MCM-22, o que sugere que os tratamentos de expansão e pilarização aumentam o conteúdo de espécies de alumínio extraestruturais.

A amostra CAC-MCM-22[49]D apresentou BAS 1,3 vezes menor em relação à CAC-MCM-22[49]. Além disso, a razão BAS/LAS = 0,6 da CAC-MCM-22[49]D é significativamente menor do que a da CAC-MCM-22[49], de 1,1.

Ao tratar as amostras quimissorvidas com piridina em várias temperaturas (250, 350 e 450 °C), a força dos sítios ácidos pode ser determinada. A partir disso, pode-se deduzir que, embora apresentem diferentes razões BAS/LAS, a força dos sítios é comparável para todas as amostras.

Tabela 4 – Valores de BAS e LAS (μmol de Piridina por g de amostra) dos materiais acidificados CAC-MCM-22, CAC-MCM-36, CAC-MCM-22[49] e CAC-MCM-22[49]D em diferentes temperaturas.

| A | TEMPERATURA (°C) | BAS | LAS | BAS/LAS | T |
|----------|-------------------------|------------|------------|----------------|----------|
| M | | | | | O |
| O | | | | | T |
| S | | | | | A |
| T | | | | | L |
| R | | | | | |
| A | | | | | |
| C | 150 | 189 | 123 | 1,5 | 31 |
| A | | | | | 2 |
| C- | | | | | |
| M | | | | | |
| C | | | | | |
| M | | | | | |
| - | | | | | |
| 22 | | | | | |
| | 250 | 159 | 90 | 1,7 | 24 |
| | 350 | 79 | 60 | 1,3 | 9 |
| | 450 | 6 | 33 | 0,2 | 13 |
| | | | | | 9 |
| | | | | | 39 |

| | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|---------|
| C A C- M C M - 22 [4 9] | 150 | 332 | 306 | 1,1 | 63 8 |
| | 250 | 249 | 214 | 1,1 | 46 3 |
| | 350 | 153 | 188 | 0,8 | 34 1 |
| | 450 | 30 | 137 | 0,2 | 16 7 |
| C A C- M C M - 36 | 150 | 64 | 72 | 0,9 | 13 6 |
| | 250 | 42 | 44 | 0,9 | 86 |
| | 350 | 23 | 40 | 0,6 | 63 |
| | 450 | 3 | 23 | 0,1 | 26 |
| C A C- M C M - 22 [4 9] D | 150 | 252 | 415 | 0,6 | 66 7 |
| | 250 | 143 | 300 | 0,5 | 44 3 |
| | 350 | 54 | 227 | 0,2 | 28 1 |
| | 450 | 1 | 147 | 0,0 | 14 8 |

5.8 Testes catalíticos

A atividade catalítica é influenciada pela natureza, concentração, força e acessibilidade dos sítios ácidos presentes nas zeólitas do tipo MWW.

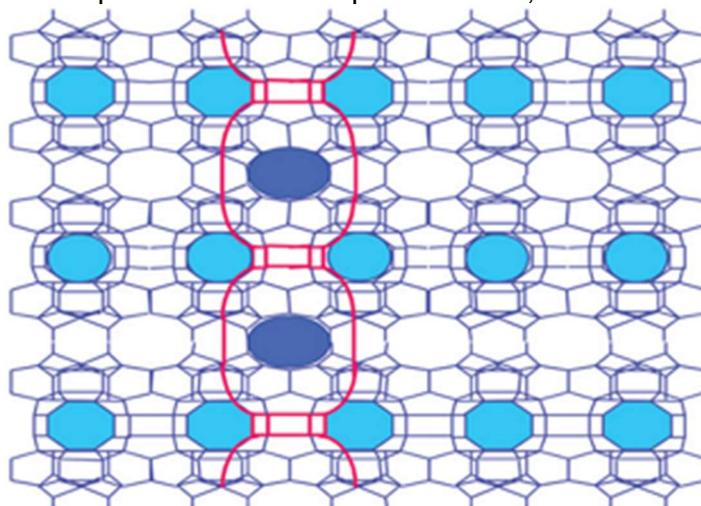
O desempenho catalítico dos materiais obtidos para a reação de acetalização do benzaldeído com pentaeritritol é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Conversões da reação de acetalização do benzaldeído com pentaeritritol utilizando os materiais acidificados CAC-MCM-22, CAC-MCM-36, CAC-MCM-22[49] e CAC-MCM-22[49]D como catalisadores.

| AMOSTRA | CONVERSÃO (%) |
|-----------------|---------------|
| CAC-MCM-22 | 29,7 |
| CAC-MCM-36 | 49,4 |
| CAC-MCM-22[49] | 61,0 |
| CAC-MCM-22[49]D | 63,4 |

Os canais sinusoidais de anéis de 10 membros da zeólita MWW (0,41 nm x 0,51 nm) e as aberturas elípticas de 10 membros (0,40 x 0,55 nm) que conectam as supercavidades da lamela (Figura 33) podem limitar o acesso de moléculas de benzaldeído (0,59 x 0,49 x 0,20 nm) e pentaeritritol (0,54 x 0,53 x 0,53 nm) aos sítios ativos localizados dentro dos microporos. O produto volumoso dibenzilideno pentaeritritol (1,41 x 8,62 x 4,50 nm) indica que a reação deve ocorrer nos sítios localizados na superfície das lamelas MWW.

Figura 34 – Esquema da estrutura geral da zeólita MCM-22, onde os canais sinusoidais de anéis de 10 membros estão representados em azul claro e as aberturas elípticas de 10 membros que conectam as supercavidades, em azul escuro.⁴⁵



A CAC-MCM-22 pode atingir uma conversão de 29,7% em 2 horas, sendo significativamente superior à conversão alcançada para a zeólita ZSM-5 convencional (1%) em condições de reação semelhantes.^{46,47} Meloni e colaboradores relataram anteriormente que zeólitas MCM-22 com razões Si/Al entre 10 e 30 têm 50–70% dos sítios ativos localizados nas supercavidades dos anéis de 12 membros (0,71 nm) na sua superfície, enquanto 20–30% dos sítios ativos estão localizados nos canais dos anéis de 10 membros.⁴⁸ Podemos, portanto, supor que os sítios ativos catalíticos para o desenvolvimento do acetal volumoso são, principalmente, aqueles localizados na superfície externa das lamelas MWW.

A amostra pilarizada CAC-MCM-36 atinge uma alta conversão (49,4%), o que pode ser atribuído à melhor difusão e acessibilidade de reagentes e produtos através dos mesoporos interlamelares criados após o pilarização. Os pilares mantêm as lamelas MWW separadas e, portanto, mais cavidades de anéis de 12 membros são expostas nas lamelas MWW individuais. Além disso, a natureza hidrofóbica do catalisador aumenta devido à introdução de pilares de sílica, que podem impactar positivamente na conversão para a reação. Ajaikumar e colaboradores realizaram os primeiros estudos da reação de benzaldeído com diferentes glicóis alifáticos usando materiais mesoporosos ordenados Al-MCM-41 com diferentes proporções de Si/Al (108, 81, 57 e 36), onde indicam que a conversão da reação é diretamente proporcional à hidrofobicidade dos catalisadores.⁴⁹

A CAC-MCM-22[49] atingiu o dobro da conversão obtida para a CAC-MCM-22, o que pode ser atribuído à elevada acidez do catalisador, conforme mostrado na Tabela 4.

A CAC-MCM-22[49]D leva à maior conversão (63,4%). Este resultado indica que a formação de mesoporosidade intracristalina compensa a diminuição dos BAS.

5 CONCLUSÕES

Primeiramente, pode-se concluir que a purificação por lixiviação da sílica da cinza da casca de arroz não é condição necessária para a obtenção do MCM-22 com alta cristalinidade. Portanto, uma síntese ambientalmente favorável (sem o uso de HCl como ácido forte, alta temperatura e grande volume de água para neutralizar o pH ácido) pode ser proporcionada através do uso da cinza da casca de arroz calcinada diretamente como fonte de sílica. Foi demonstrado que essa fonte de sílica possui função fundamental durante a síntese de zeólitas do tipo MWW e os cátions presentes possuem extremo impacto nesse processo. Portanto, uma rota alternativa válida para obter uma síntese mais sustentável de zeólitas hierárquicas do tipo MWW com natureza físico-química e morfológica controlada foi estabelecida.

Foi observado que a realização da síntese sob agitação durante o processo hidrotérmico de síntese e a relação molar Si/Al utilizada é crucial para a obtenção do material cristalino desejado, sendo que esse último desempenha um papel decisivo na acidez do material, o que possui forte relação com o seu desempenho catalítico, assim como a porosidade do material. Percebeu-se que a síntese da zeólita MCM-49 utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica dá origem ao precursor bidimensional da MCM-22, o que foi atribuído aos cátions K^+ . Além disso, foi possível aprimorar a acessibilidade dos materiais por meio de procedimentos de pilarização e dessilicação.

As zeólitas do tipo MWW demonstraram potencial uso para reações de acetalização, especialmente quando dessilicada, exibindo uma conversão de 63,4% após 2 horas de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GERARDIN, C. et al. Ecodesign of ordered mesoporous silica materials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4217-4255, 2013.
- [2] MA, J. F. et al. Transport of silicon from roots to panicles in plants. **Proceedings of the Japan Academy, Series B**, v. 87, n. 7, p. 377-385, 2011.
- [3] DEL VILLAR, P. M. **Informativo mensal do mercado mundial do arroz** - Junho 2021, n. 208, 6 jul. 2021. Disponível em: <https://www.infoarroz.org/portal/uploadfiles/20210713172557_15_ia0621pt.pdf>. Acesso em 31 jul. 2021.
- [4] DEL VILLAR, P. M. **Informativo mensal do mercado mundial do arroz** - Maio 2020, n. 195, 10 jun. 2020. Disponível em: <https://www.infoarroz.org/portal/uploadfiles/20200611042637_15_ia0520pt.pdf>. Acesso em 31 jul. 2021.
- [5] Produção RS Série Histórica. **Instituto Rio Grandense do Arroz**. Disponível em: <<http://admin.irga.rs.gov.br/upload/arquivos/202108/03112722-producao-rs-historico.pdf>>. Acesso em 31 jul. 2021.
- [6] Arroz. **Atlas Socioeconômico Rio Grande do Sul**. Disponível em: <<https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/arroz>>. Acesso em 31 jul. 2021.
- [7] SILVA, L. A. et al. Rice husk energy production in Brazil: An economic and energy extensive analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, n. 125188, 2021.
- [8] LORENZETT, D. B. et al. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Gestão Industrial**, v. 8, n. 1, p. 219-232, 2012.
- [9] MORAES, c. et al. Review of the rice production cycle: Byproducts and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 11, p. 1034-1048, 2014.
- [10] SCHWIEGER, W. et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 12, p. 3353-3376, 2016.
- [11] WIESLAY, J. T. et al. Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 32-36, 2011.
- [12] LI, C. et al. Building Zeolites from Precrystallized Units: Nanoscale Architecture. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 57, n. 47, p. 15330-15353, 2018
- [13] 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, 2015.
- [14] SCHWANKE, A. et al. Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. In: MARTÍNEZ, L. M. T.; KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I. **Handbook of Ecomaterials**. Springer, Cham, p 1-22, 2017.

- [15] **International Zeolite Association**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org>> Acesso em 31 jul. 2021.
- [16] PERGHER, S. B. C. et al. Preparação e caracterização da zeólita MCM-36. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 83-89, 2003.
- [17] GIANNETTO, G. et al. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 1. ed., Caracas, Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.
- [18] SCHWANKE A. J. et al. Degradation of Volatile Organic Compounds with Catalysts-Containing Zeolite and Ordered Mesoporous Silica. In: MARTÍNEZ, L. M. T.; KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I. **Handbook of Ecomaterials**. Springer, Cham, p. 1-12, 2017.
- [19] WEITKAMP, J. et al. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 175–188, 2000.
- [20] MASTERS, A. F. et al. Zeolites – From curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 2-3, p. 423-438, 2011.
- [21] SCHWANKE, A. et al. Lamellar MWW-Type Zeolites: Toward Elegant Nanoporous. **Applied Sciences**, v. 8, n. 1636, 2018.
- [22] ROTH, W. J. et al. Two-dimensional zeolites: dream or reality? **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 43-53, 2011.
- [23] SCHWANKE, A., PERGHER, S. Hierarchical MWW Zeolites by Soft and Hard Template Routes. In: MARTÍNEZ, L. M. T.; KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I. **Handbook of Ecomaterials**. Springer, Cham, p. 1-23, 2018.
- [24] SCHWIEGER, W. et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 12, p. 3353-3376, 2016.
- [25] SACHSE, A. et al. Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating. **Cryst. Growth Des.**, v. 17, n. 8, p. 4289-4305, 2017.
- [26] HUFENDIEK, A. et al. Thermoplastic polyacetals: chemistry from the past for a sustainable future? **Polym. Chem.**, v. 10, n. 1, p. 9-33, 2019.
- [27] SURBURG, H. et al. Individual Fragrance and Flavor Materials. In: **Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses**, 5. ed., Weinheim, Wiley, 2006, Cap. 2, p. 7-175.
- [28] WEI, R. et al. Synthesis of 2D MFI zeolites in the form of self-interlocked nanosheet stacks with tuneable structural and chemical properties for catalysis. **Appl. Mater. Today**, v. 11, p. 22–33, 2018.
- [29] PETKOWICZ, D. I. et al. Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1–3, p. 548-554, 2008.
- [30] CORMA, A. et al. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. **Zeolites**, v. 15, n. 1, p. 2-8, 1995.
- [31] SCHWANKE, A. J. et al. The influence of swelling agents molecular dimensions on lamellar morphology of MWW-type zeolites active for fructose conversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 17-27, 2017.

- [32] MAHESHWARI, S. et al. Layer Structure Preservation during Swelling, Pillaring, and Exfoliation of a Zeolite Precursor. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 4, p. 1507-1546, 2008.
- [33] LAWTON, S. L. et al. Zeolite MCM-49: A ThreeDimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization. **The J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 9, p. 3788-3798, 1996.
- [34] GAO, N. et al. Development of hierarchical MCM-49 zeolite with intracrystalline mesopores and improved catalytic performance in liquid alkylation of benzene with ethylene. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 212, p. 1-7, 2015.
- [35] MORENO, E. L. et al. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quim. Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.
- [36] BRUNAUER, S. et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- [37] LIPPENS, B. C. et al. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. **J. Catal.**, v. 4, n. 3, p. 319-323, 1965.
- [38] GUINET, M. et al. Acid Properties of Dealuminated Mordenites Studied by IR Spectroscopy. 2. Concentration, Acid Strength and Heterogeneity of OH Groups. **J. Pol. Chem.**, v. 71, 1997.
- [39] YALÇIN, N. et al. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceram. Int.**, v. 27, n. 2, p. 219-224, 2001
- [40] LIN, W. et al. New mineralization agents for the synthesis of MCM-41. **Microporous Mesoporous Materials.**, v. 33, p. 187-196, 1999.
- [41] VUONO, D. et al. Influence of NaOH and KOH on the synthesis of MCM-22 and MCM-49 zeolites. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 97, n. 1, p. 78-87, 2006.
- [42] ROTH, W. J. et al. Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives. **Chem. Rev.**, v. 114, n. 9, p. 4807-4837, 2014.
- [43] MARTINS, L. et al. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
- [44] ROTH, W. J. et al. Swelling and Interlayer Chemistry of Layered MWW Zeolites MCM-22 and MCM-56 with High Al Content. **Chem. Mater.**, v. 27, n. 13, p. 4620-4629, 2015.
- [45] URBANO, D. et al. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 73-80, 2006.
- [46] SHETTI, V. N. et al. Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures. **J. Catal.**, v. 254, n. 2, p. 296-303, 2008.
- [47] SACHSE, A. et al. Ordered Mesoporous ZSM-5 Employing an Imidazolium-Based Ionic Liquid. **Chem. Eur. J.**, v. 20, n. 46, 14996-14999, 2014.

[48] MELONI, D. et al. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites. 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. **Appl. Catal. A General**, v. 215, n. 1-2, p. 55-66, 2001.

[49] AJAIKUMAR, S. et al. Reaction of benzaldehyde with various aliphatic glycols in the presence of hydrophobic Al-MCM-41: A convenient synthesis of cyclic acetals. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 290, n. 1-2, p. 35-43, 2008.