

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JULIANA FLORIANO DA SILVA

**ESTUDOS SOBRE A ACESSIBILIDADE AOS SÍTIOS DE ZEÓLITAS
PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE BÁSICA**

**SÃO CARLOS
2022**

JULIANA FLORIANO DA SILVA

ESTUDOS SOBRE A ACESSIBILIDADE AOS SÍTIOS DE ZEÓLITAS
PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE BÁSICA

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos como requisito
parcial para obtenção do título de
doutor em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Juliana Floriano da Silva, realizada em 28/03/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCar)

Profa. Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher (UFRN)

Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore (UNICAMP)

Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

Profa. Dra. Edilene Deise da Silva (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha querida família: Paulo, Luci e Fernanda por todo apoio emocional, estímulo e carinho, não somente durante os anos de curso, mas durante toda minha vida. Dedico todo meu amor e carinho a vocês.

Ao Prof. Dr. Dilson Cardoso pela honra de sua orientação, sua disponibilidade em tirar dúvidas com uma didática incrível, compreensão e apoio nos momentos de dificuldade. Enfim, agradeço a oportunidade e o crescimento profissional que tive durante o curso.

Aos amigos do Laboratório de catálise (LabCat), Iago, Janaina, Gustavo, Maria Eduarda, Flávio, pela enorme amizade e ajuda durante meu trabalho. Agradeço em especial a Deise e Iago por todo o apoio nos momentos de dificuldade no decorrer do curso. Obrigada pelas discussões sobre meu trabalho, disponibilidade para ajudar e pela amizade. Aos colegas e colaboradores do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar), que formam um grupo de trabalho que gera amizades e companheirismo.

Ao pesquisador da Embrapa Dr. Caue Ribeiro e a Dra. Kele Tatiane Gomes Carvalho pelas análises de RMN de ^{27}Al e RMN de ^{29}Si realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA/Embrapa Instrumentação/FAPESP #2018/01258-5).

À técnica Dra. Alexandra do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela ajuda no Laboratório de Reações Especiais. Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia por Dispersão de Energia.

À Banca Examinadora de Defesa desta Tese, por aceitar avaliar este trabalho.

Ao CENPES/Petrobrás e ao CNPq (Número do Processo: 141843/2020-9) pelo apoio financeiro fornecido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

Juliana Floriano da Silva nasceu na cidade de Santo André, no dia 17 de janeiro de 1989. Em 2011 ingressou no curso de Engenharia Química pela Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP). No primeiro semestre de 2013 iniciou seu primeiro trabalho de iniciação científica sob a orientação do Prof. Dr. Manoel Orlando Alvarez Méndez no projeto intitulado: “Otimização do processo de produção de coque de petróleo ativado para aplicação em processos de adsorção de resíduos fármacos”. No segundo semestre de 2013 ingressou em um novo tema de iniciação científica sobre adsorção de paracetamol em carvão ativado sob a orientação do Prof. Dr. Manoel Orlando Alvarez Méndez. No primeiro semestre de 2014 iniciou uma terceira iniciação científica sobre a cinética de adsorção de estradiol em carvão ativado, novamente sob a orientação do Prof. Dr. Manoel Orlando Alvarez Méndez. No segundo semestre de 2015 estagiou no laboratório de controle de qualidade da empresa ADV Farma e obteve o título de Engenheira Química. No primeiro semestre de 2016 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) como aluna de mestrado. Em 22 de fevereiro de 2018, defendeu o trabalho de mestrado intitulado: “Propriedades da zeólita Y contendo mesoporos formados por ação do surfactante CTA⁺ ”. No primeiro semestre de 2018 iniciou o doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Em 28 de março de 2022, se submete ao exame de defesa do trabalho de doutorado intitulado “ Estudos sobre a acessibilidade dos sítios de zeólitas para aplicação em catálise básica”

ATIVIDADES REFERENTES A ESTA TESE

PUBLICAÇÕES

FLORIANO DA SILVA, J.; DEISE DA SILVA FERRACINE, E.; CARDOSO, D. Improved accessibility of Na-LTA zeolite catalytic sites for the Knoevenagel condensation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 331, n. November 2021, p. 111640, 2022.

FLORIANO DA SILVA, J.; FERRACINE, E. ; CARDOSO, D. Influência da acessibilidade aos sítios da zeólita Na-LTA na sua atividade catalítica. In: 21º CBCat- Congresso Brasileiro de Catálise 2021, 2021. *Catalisando conexões*, 2021.

CARDOSO, DILSON ; SILVA, JULIANA. Melhoria da acessibilidade da zeólita LTA através da síntese na presença de surfactante. In: 4º Encontro Regional de Catálise, 2021. *A catálise em estado de transição*, 2021.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

4º Encontro Regional de Catálise Regional 2

Apresentação por videoconferência: Melhoria da acessibilidade da zeólita LTA através da síntese na presença de surfactante, 2021.

21º Congresso Brasileiro de Catálise

Apresentação por gravação de vídeo: Influência da acessibilidade aos sítios da zeólita Na-LTA na sua atividade catalítica

RESUMO

A aplicação de zeólitas na catálise é restrita quando estão envolvidas moléculas mais volumosas, como por exemplo, na fabricação de produtos de química fina, onde as moléculas dos reagentes são incapazes de acessar seus microporos. Uma solução para este problema, seria a síntese de zeólitas contendo mesoporos para melhoria da acessibilidade aos sítios. As zeólitas possuem basicidade intrínseca, devido a uma carga residual negativa em sua estrutura, a qual é gerada pela presença de átomos de alumínio trivalente com coordenação tetraédrica. A funcionalização da superfície das zeólitas com grupos amina, por meio da ancoragem de silanos contendo substâncias nitrogenadas básicas é uma estratégia para melhoria de sua basicidade. Nesse contexto, este trabalho estudou a síntese de zeólitas 4A por meio do método construtivo (*bottom-up*), utilizando o surfactante organossilano cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] octadecildimetil amônio (TPOAC) como formador de mesoporos, em diferentes concentrações na mistura de síntese (TPOAC/Al₂O₃= 0-0,09). Essas zeólitas foram avaliadas na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, a qual é influenciada pela acessibilidade aos sítios catalíticos, devido ao volume das moléculas envolvidas. Esse estudo também avaliou a melhoria da basicidade das zeólitas por meio da funcionalização de sua superfície com grupos amina, para isso, a zeólita contendo maior quantidade de mesoporos e a zeólita convencional, foram tratadas com aminopropil-trimetoxissilano (APTMS). Zeólitas 4A com mesoporos foram formadas na presença do TPOAC nas diferentes concentrações avaliadas apresentando um aumento na superfície externa, em comparação com a zeólita convencional. As conversões do benzaldeído foram maiores quando utilizadas zeólitas com mesoporos ao invés da 4A convencional, devido à melhoria da acessibilidade das moléculas aos sítios catalíticos. Além disso, a reação catalisada pela zeólita com mesoporos possui menor energia de ativação, em relação à catalisada pela zeólita 4A convencional. Observou-se que não foi possível a ancoragem do APTMS na superfície da zeólita convencional, provavelmente devido à baixa superfície externa e consequente falta de grupos silanóis disponíveis para reação com o silano. Em contrapartida, foi possível a funcionalização da zeólita com mesoporos, devido à sua superfície elevada que fornece quantidade superior de grupos silanóis em comparação com a superfície externa do cristal de zeólita convencional. Conseqüentemente, a zeólita com mesoporos tratada com APTMS possui atividade catalítica superior na condensação de Knoevenagel, devido a melhoria da acessibilidade e acréscimo de sítios catalíticos.

Palavras-chave: zeólitas; mesoporos; organossilano; amina; catálise básica.

ABSTRACT

The application of zeolites in catalysis is restricted when bulkier molecules are involved, for example, in the manufacture of fine chemicals, where the reactant molecules are unable to access their micropores. A solution to this problem could be the synthesis of zeolites containing mesopores to improve accessibility to sites. Zeolites have intrinsic basicity, due to residual negative charges in their framework, which are generated by the presence of trivalent aluminum atoms with tetrahedral coordination. The functionalization of the surface of zeolites with amine groups, through the anchoring of silanes containing basic nitrogenous species, is one strategy to improve their basicity. In this context, this work studied the synthesis of 4A zeolites through the constructive method (bottom-up) using the organosilane surfactant [3-(trimethoxysilyl) propyl] octadecyldimethyl ammonium chloride (TPOAC) as mesopores generator at different concentrations in the synthesis mixture (TPOAC/ Al_2O_3 = 0-0.09). These zeolites were evaluated in the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate, which is influenced by the accessibility to the catalytic sites, due to the volume of the molecules involved. This study also evaluated the improvement of the basicity of zeolites through the functionalization of their surface with amine groups, for this, the zeolite containing the highest amount of mesopores, and the conventional zeolite were treated with aminopropil-trimetoxisilano (APTMS). 4A zeolites with mesopores were formed in the presence of TPOAC at the different concentrations evaluated, showing an increase in the external surface. The benzaldehyde conversions were higher when using zeolites with mesopores instead of conventional 4A, due to the improved accessibility of the to the catalytic sites. In addition, the reaction catalyzed by zeolite with mesopores has a lower activation energy than that catalyzed by conventional 4A zeolite. It was not possible to anchor APTMS on the surface of the conventional zeolite, probably due to the low external surface and consequent lack of available silanol groups that can react with the silane. On the other hand, the functionalization of zeolite with mesopores was possible, due to its high surface that provides a higher amount of silanol groups compared to the external surface of the conventional zeolite crystal. Consequently, zeolite with mesopores treated with APTMS has superior catalytic activity in Knoevenagel condensation, due to improved accessibility and addition of catalytic sites.

Keywords: zeolites; mesopores; organosilane; amine; base catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes representações da coordenação tetraédrica.	18
Figura 2- Anéis de diferentes tamanhos encontrados em zeólitas.	19
Figura 3 - Duas cavidades encontradas em zeólitas.	19
Figura 4 - Nomenclatura de zeólitas e peneiras moleculares.	21
Figura 5- Seletividade de forma em zeólitas.....	23
Figura 6 - Carga negativa e cátion de compensação (M^+) na estrutura da zeólita. ..	24
Figura 7 - Estrutura LTA.	25
Figura 8- Crescimento de cristais de zeólita em torno de partículas de carbono.....	27
Figura 9 -Estrutura da molécula do organossilano TPHAC.	28
Figura 10 - Organossilanos TPHAC unidos por ligação covalente nos silanóis da superfície zeolítica.	29
Figura 11- Estrutura do 3-aminopropil-trimetoxi-silano	31
Figura 12 – Reação global da condensação de Knoevenagel de (a) aldeído ou cetona com (b) grupo metilênico originando uma (c) ligação carbono-carbono.	32
Figura 13 – Sistema reatores em batelada.	42
Figura 14- Difrátogramas de raios X da zeólita convencional e das zeólitas sintetizadas na presença do TPOAC após calcinação.	43
Figura 15 – Intensidade relativa e diâmetro de cristalito versus o teor de organossilano utilizado na síntese.	44
Figura 16- (a) Termogramas e (b) derivadas das zeólitas LTA-x, tal como sintetizadas.	45
Figura 17- Perdas de massa das zeólitas sintetizadas com TPOAC/ $Al_2O_3=0-0,09$ antes de calcinar.	46
Figura 18- Isoterma de fisissorção de N_2 da zeólita LTA-0,09 antes e após ter sido calcinada.....	47
Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ das zeólitas sintetizadas com diferentes teores de TPOAC ($x= 0-0,09$), após a calcinação.	48
Figura 20- (a) Ajuste t-plot das zeólitas LTA-x calcinadas, utilizado para determinação do volume de microporos (V'_{micro}). (b) Ajuste t-plot das zeólitas LTA-x para determinação do volume de mesoporos (V'_{meso}).....	49
Figura 21 – (a) Distribuição de diâmetro de poros pelo método NLDFT e (b) volume acumulado em poros pelo método NLDFT, das zeólitas LTA-x calcinadas.	50
Figura 22- Defeitos na estrutura da zeólita, formados após calcinação do TPOAC.	51
Figura 23- (a) Isotermas de adsorção e dessorção de CO_2 a 0°C das zeólitas 4A calcinadas. (b) Ajustes Dubinin–Radushkevich.	51

Figura 24 - Difratogramas a ângulos pequenos das zeólitas LTA-x sem calcinar. ...	53
Figura 25- Espectros de MAS-RMN de ²⁹ Si das zeólitas LTA-x calcinadas.	54
Figura 26- Espectros de MAS-RMN de ²⁷ Al das zeólitas LTA-x, calcinadas.	55
Figura 27- Imagens de Micrografia das zeólitas LTA-x: a) x = 0; b) x = 0,01; c) x = 0,04 e x = 0,09 calcinadas.	57
Figura 28- Distribuição do tamanho das partículas da zeólita A.	58
Figura 29 – Mecanismo de formação dos mesoporos nas zeólitas LTA-x sintetizadas.	59
Figura 30- Conversões das zeólitas LTA-x na reação de condensação de Knoevenagel na temperatura de 70°C e o ajuste para o modelo de reação de segunda ordem, irreversível (linhas contínuas).	60
Figura 31 - Conversões das zeólitas (a) LTA-0 e (b) LTA-0,09 na reação de condensação de Knoevenagel em diferentes temperaturas e o ajuste para o modelo de reação de segunda ordem irreversível (linhas contínuas).	62
Figura 32- Gráfico de Arrhenius utilizado para determinação da energia de ativação LTA-0 e LTA-0,09.	63
Figura 33 - Avaliação da estabilidade catalítica da LTA-0,09 após 1h de reação e na temperatura de 70°C.	64
<i>Figura 34-</i> Difratogramas de raios X da zeólita convencional (LTA-0) e com mesoporos (LTA-0,09) tratadas com APTMS.	65
Figura 35 - Termogramas e curvas DTG em atmosfera oxidante (a) das zeólitas com	66
Figura 36- Espectros de RMN de ²⁹ Si das zeólitas (a) NHA-0 e NHA-0,09.	67
Figura 37- Isotermas de fisissorção de nitrogênio da zeólita com mesoporos e funcionalizada com propilamina (NHA-0,09) e da sua precursora (LTA-0,09).	68
Figura 38- (a) volume acumulado em poros das zeólitas LTA-0,09 e NHA-0,09 e (b) distribuição de diâmetro de poros pelo método NLDFT.	69
Figura 39- Curva t-plot (a) zeólita LTA-0,09 e (b) zeólita NHA-0,09.	70
Figura 40- Isotermas de adsorção de CO ₂ a 0°C das zeólitas LTA-0,09 e NHA-0,09.	71
Figura 41- Conversão da zeólita NHA-0,09 na condensação de Knoevenagel após 30 min de reação e na temperatura de 70°C. Além das conversões das zeólitas LTA- 0 e LTA-0,09 nas mesmas condições.	72
Figura 42- Conversões obtidas utilizando as zeólitas LTA-0, NHA-0 e NHA-0,09 na condensação de Knoevenagel após 30 min de reação e na temperatura de 70°C.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de poros de algumas peneiras moleculares.....	20
Tabela 2 - Reagentes utilizados para síntese dos catalisadores.	35
Tabela 3 - Especificações dos reagentes utilizados nos testes catalíticos.	40
Tabela 4- Propriedades texturais obtidas pela fisissorção de N ₂ das zeólitas LTA-x calcinadas.....	49
Tabela 5- Volume de microporos das zeólitas LTA-x.	52
Tabela 6- Razão Si/Al de rede das zeólitas LTA-x calcinadas.....	54
Tabela 7- Composição química das zeólitas LTA-x sintetizadas.	56
Tabela 8- Desempenho catalítico das zeólita LTA-x na condensação de Knoevenagel na temperatura de 70°C.....	61
Tabela 9- Constantes cinéticas da reação com a zeólita LTA-0 e LTA-0,09 em diferentes temperaturas.	62
Tabela 10- Energia de ativação da reação de condensação de Knoevenagel catalisada pelas zeólitas LTA-x.....	63
Tabela 11- Propriedades texturais das zeólitas LTA-0,09 e NHA-0,09.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG - Análise Termogravimétrica

2θ - Ângulo 2θ em difratometria de raios X

APTMS - 3- aminopropil-trimetoxisilano

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

C_{A0} - Concentração do benzaldeído ao início da reação

CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

CHN - Análise química elementar para determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CPqMAE - Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia

DRX - Difratometria de raios X

DTG - Derivada da perda de massa

λ - Comprimento de onda da radiação de raios X

E_a - Energia de ativação

EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia

FAU - Faujasita

IZA - International Zeolite Association

K_2 - constante cinética

LabCat - Laboratório de catálise

LCE - Laboratório de Caracterização Estrutural

LTA - *Linde Type A zeolite*

m_{cat} - Massa de catalisador

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

NHA - Prefixo utilizado para designar zeólitas tratadas com APTMS

NLDFT - Teoria funcional de densidade não local

p - pressão no equilíbrio

p^0 - pressão de vapor saturado na temperatura de análise

p/p^0 - Pressão relativa nas análises de fisissorção de nitrogênio

RMN ^{27}Al - Ressonância magnética nuclear de Alumínio 27

RMN de ^{29}Si - Ressonância magnética nuclear de Silício 29

S_{ext} - Superfície externa

S_{total} - Superfície total

t - tempo de reação

TPHAC - cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] hexadecildimetilamônio

TPOAC - cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] octadecildimetil amônio

TOF_0 - Frequência de reação no tempo zero

UBCs - Unidades básica de construção da estrutura zeolítica

UCCs - Unidades de construção composta da estrutura zeolítica

UNIMEP - Universidade Metodista de Piracicaba

V'_{meso} - Volume de mesoporos estimado pelo método t-plot a partir da fisissorção de nitrogênio.

V_{meso} - Volume de mesoporos estimado pelo método NLDFT

V'_{micro} - Volume de microporos estimado pelo método t-plot a partir da fisissorção de nitrogênio.

V_{micro} - Volume de microporos estimado por Dubinin-Radushkevich a partir das análises de adsorção de CO_2 a 0°C

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

X_A - Conversão de benzaldeído

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	ZEÓLITAS	18
2.1.1	Definição, estrutura e propriedades	18
2.2	ZEÓLITA A	24
2.3	FORMAÇÃO DE MESOPOROSIDADE EM ZEÓLITAS	25
2.3.1	Estratégias de síntese para a melhoria da acessibilidade	26
2.4	BASICIDADE EM ZEÓLITAS	30
2.5	CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL.....	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A.....	35
3.2	TRATAMENTO DAS ZEÓLITAS COM APTMS.....	36
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS	36
3.3.1	Difratometria de raios X	36
3.3.2	Fisissorção de nitrogênio a -196°C	37
3.3.3	Fisissorção de CO₂ a 0°C	38
3.3.4	Análise Química Elementar	38
3.3.5	Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al e ²⁹Si (MAS-RMN)	38
3.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) .	39
3.3.7	Análise termogravimétrica (ATG)	39
3.3.8	Avaliação Catalítica	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A SINTETIZADAS NA PRESENÇA DO TPOAC	42
4.1.1	Difratometria de raios X a ângulos grandes	42
4.1.2	Análise termogravimétrica	44
4.1.3	Fisissorção de Nitrogênio a -196°C	46
4.1.4	Adsorção de CO₂ a 0°C	51
4.1.5	Organização da mesoporosidade	52
4.1.6	MAS-RMN de ²⁹Si e ²⁷Al	53
4.1.7	Análise Química Elementar	56

4.2	AVALIAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A SINTETIZADAS NA PRESENÇA DO TPOAC.....	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A TRATADAS COM APTMS	64
4.4	AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS ZEÓLITAS TRATADAS COM APTMS	72
5.	CONCLUSÕES.....	73
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
	APÊNDICE A- Planilha de síntese da zeólita A	82
	APÊNDICE B- Condições do cromatógrafo a gás e calibração	83
	APÊNDICE C- Cálculo da frequência de reação no tempo zero (TOF) ₀	85
	APÊNDICE D- Intensidade Relativa e diâmetro de cristalito da zeólita A.....	86
	APÊNDICE E- Método t-plot aplicado à fisissorção do N ₂	87
	APÊNDICE F- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	88
	APÊNDICE G- Distribuição do tamanho das partículas das zeólitas LTA-x.	89
	APÊNDICE H- Modelo de reação de 2° ordem irreversível	90
	APÊNDICE I- Reuso catalítico da LTA-0,09	91

1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e microporosos, formados por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) unidos entre si através de átomos de oxigênio. Graças as suas propriedades únicas, como por exemplo, estabilidade hidrotérmica, seletividade de forma, acidez ou basicidade superficial, as zeólitas representam um importante grupo de catalisadores heterogêneos industriais, com aplicações de grande escala no refino de petróleo e na indústria petroquímica, além de possuir crescente potencial em catálise e síntese de produtos da química fina (CEJKA et al., 2012; GIANNETTO, 1990; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008).

Apesar dessas características desejáveis para um catalisador, a presença exclusiva de microporos na estrutura das zeólitas impõe limitações à difusão de reagentes ou produtos e reduz a acessibilidade das moléculas aos sítios ativos, restringindo sua utilização em reações que envolvam moléculas mais volumosas (CHAL et al., 2010; GARCÍA-MARTÍNEZ et al., 2012; PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008; SACHSE et al., 2015; VERBOEKEND et al., 2016).

Uma forma de melhorar a acessibilidade aos sítios catalíticos das zeólitas seria a introdução de poros de tamanhos maiores, como por exemplo, mesoporos (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014). Existem várias estratégias para a formação de mesoporos em zeólitas como: (i) modificações pós-síntese, mais especificamente, dessilicalização e desaluminização (SILAGHI et al., 2016; SILAGHI; CHIZALLET; RAYBAUD, 2014; VAN AELST et al., 2015; VERBOEKEND; VILÉ; PÉREZ-RAMÍREZ, 2012); (ii) utilização de moldes-rígidos, como partículas de carbono (JACOBSEN et al., 2000); e (iii) uso de moldes-moles como organossilanos e surfactantes (CHO et al., 2011; INAYAT et al., 2012; SHANBHAG et al., 2009; YUTTHALEKHA et al., 2017)

Zeólitas com mesoporos são consideradas catalisadores promissores, uma vez que estudos relataram que a acessibilidade aos sítios ativos e difusão nos canais são melhoradas em comparação com zeólitas convencionais (CHRISTENSEN et al., 2007; GROEN et al., 2007; SHANBHAG et al., 2009; YUTTHALEKHA et al., 2017). Especificamente, Cho et al., (2009) descreveram que a difusão molecular em zeólitas do tipo LTA com mesoporos é mais rápida em relação à zeólita LTA exclusivamente microporosa.

As vantagens das zeólitas contendo mesoporos foram majoritariamente estabelecidas para reações catalisadas por ácidos, enquanto a aplicação dessas zeólitas na catálise básica é limitada a poucos estudos (HOLM et al., 2011; OTHMAN et al., 2017; SHANBHAG et al., 2009; YUTTHALEKHA et al., 2017). Uma possível razão para aplicação restrita das zeólitas na catálise básica é que, na maioria dos casos, moléculas volumosas estão envolvidas (VERBOEKEND et al., 2013).

As zeólitas possuem basicidade intrínseca, devido a uma carga residual negativa em sua estrutura, a qual é gerada pela presença de átomos de alumínio trivalente com coordenação tetraédrica. A troca iônica dos cátions sódio por cátions de maior volume é uma estratégia amplamente estudada para a melhoria da basicidade das zeólitas. Como por exemplo, zeólitas contendo cátions alquilamônio lineares (MOTTA; VICENTE; CARDOSO, 2018) ou substituídos (VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2017) possuem maior atividade catalítica na condensação de Knoevenagel em relação a suas análogas na forma sódica.

A funcionalização da superfície das zeólitas com grupos amina, por meio da ancoragem de silanos contendo substâncias nitrogenadas básicas, como aminopropil-trimetoxissilano (APTMS) também é uma estratégia para melhoria da basicidade. Foi descrito na literatura que zeólitas com estrutura FAU funcionalizadas com APTMS apresentam maior atividade catalítica na condensação de Knoevenagel do que seus precursores não funcionalizados (ZHANG et al., 2004).

No contexto discutido, este trabalho propõe avaliar o efeito da formação de mesoporosidade em zeólitas para melhoria da atividade catalítica na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e cianoacetato de etila. Especificamente, sintetizar zeólitas 4A com mesoporos pela ação do organossilano cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] octadecildimetil amônio (TPOAC). Além disso, avaliar o efeito da funcionalização da superfície das zeólitas com aminopropil-trimetoxissilano (APTMS), para melhoria da atividade catalítica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

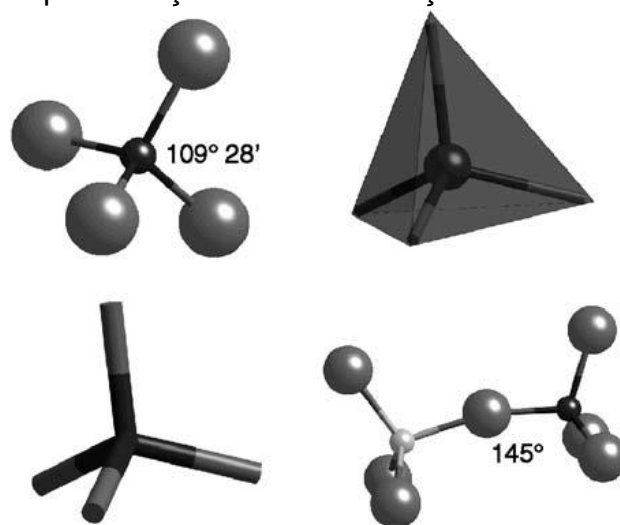
2.1 ZEÓLITAS

2.1.1 Definição, estrutura e propriedades

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e microporosos, constituídos de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) que se ligam através de um átomo de oxigênio (BRECK, 1974; GIANNETTO, 1990; PAYRA; DUTTA, 2003; XU et al., 2007). As estruturas zeolíticas podem ser construídas conectando de forma periódica tetraedros, que são unidades básicas de construção (UBCs), conforme representadas na Figura 1 (LOBO, 2003; PANG et al., 2010).

Os tetraedros são conectados através de átomos de oxigênio, sendo a ligação T-O-T bastante flexível, possibilitando a formação de grande variedade de estruturas zeolíticas (LOBO, 2003). As unidades de construção composta (UCCs) são mais complexas e podem ser formadas através da conexão de unidades básicas de construção (UBCs), os anéis, por exemplo, são UCCs.

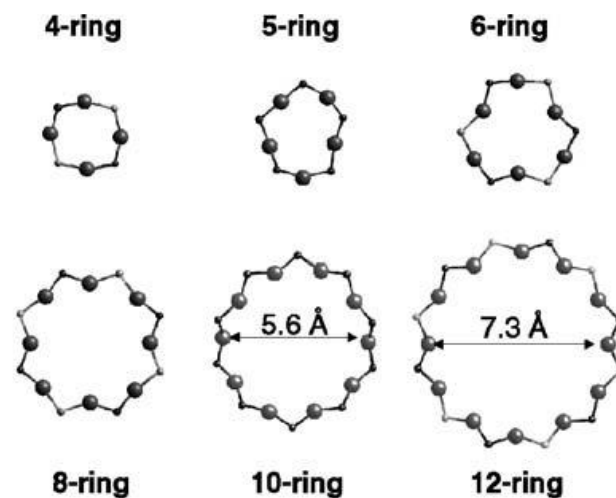
Figura 1 - Diferentes representações da coordenação tetraédrica.



Fonte: LOBO, 2003.

As estruturas zeolíticas são formadas por anéis de tetraedros de diferentes tamanhos. Um anel com n tetraedros geralmente é denominado n -anel (Figura 2).

Figura 2- Anéis de diferentes tamanhos encontrados em zeólitas.

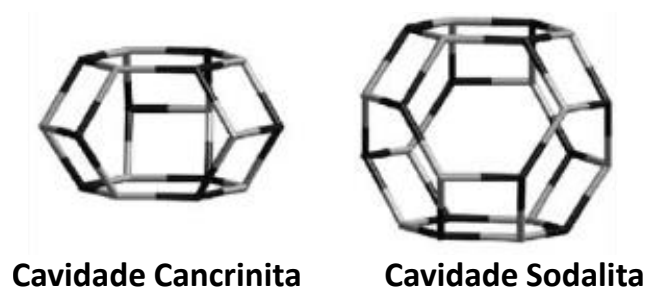


Fonte: LOBO, 2003.

O próximo nível de complexidade é a construção de UCCs maiores por meio da conexão de anéis de diferentes tamanhos, dando origem a poliedros conhecidos como cavidades. Como exemplo, a cavidade cancrinita e a sodalita são formadas conectando anéis de 4 e 6 tetraedros em diferentes arranjos (Figura 3). Logicamente essas cavidades são unidades de construção das zeólitas cancrinita (CAN) e sodalita (SOD), mas também são encontradas em diversas outras estruturas (LOBO, 2003).

As cavidades são geralmente descritas em termos de n -anéis que definem suas faces. Por exemplo, a unidade sodalita, na qual a superfície é definida por seis 4-anéis e oito 6-anéis, seria denominada uma cavidade $[4^66^8]$ (Figura 3) (PANG et al., 2010).

Figura 3 - Duas cavidades encontradas em zeólitas.



Fonte: LOBO, 2003 (Adaptado).

O tamanho da abertura de um canal é determinado pelo número de átomos T ou oxigênio do *n*-anel que o define. Um canal é um poro estendido infinitamente em pelo menos uma única direção. Em certas estruturas esses canais se cruzam formando sistemas de canais bidimensionais ou tridimensionais (LOBO, 2003).

Estruturas com aberturas de canal formadas por 8, 10 ou 12 tetraedros são as mais comuns e geralmente são conhecidas como zeólitas de poros pequenos, médios e grandes, respectivamente (LOBO, 2003; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007). O sistema de poros pode ser unidimensional, bidimensional ou tridimensional. A importância da dimensionalidade do sistema está correlacionada com a desativação do catalisador. Algumas obstruções em um sistema de poros unidimensional podem impedir severamente o acesso aos sítios ativos internos, enquanto caminhos de difusão alternativos estão disponíveis em sistemas de poros bidimensional e tridimensional (ARENDS et al., 1997).

A Tabela 1 apresenta a faixa do tamanho dos microporos pequenos, médios, grandes e supergrandes, além da dimensionalidade do sistema de poros de algumas peneiras moleculares.

Tabela 1 - Características de poros de algumas peneiras moleculares.

Tamanho Microporo	Diâmetro do Poro (nm)	Nome comum	Símbolo Estrutural	Dimensionalidade *
Pequeno	0,41	Zeólita A	LTA	3
Médio	0,53 x 0,56	TS-1, ZSM-5	MFI	3
	0,39 x 0,63	AIPO-11	AEL	1
	0,55 x 0,62	ZSM-12	MTW	1
Grande	0,73	AIPO-5	AFI	1
	0,74	zeólita X,Y	FAU	3
	~0,6 x ~0,7	zeólita β	BEA	3
Super Grande	0,79 x 0,87	AIPO-8	AET	1
	1,12	VPI-5	VFI	1
	1,32 x 0,4	Cloverita	CLO	3

*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais; 2 = canais cruzados e 3 = canais nas três direções x, y e z

Fonte: LUNA; SCHUCHARDT, 2001; ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P., 1996 (Adaptado).

A associação internacional de zeólitas (IZA) identifica cada estrutura com um código de três letras, alguns desses apresentados na Figura 4. Materiais diferentes podem ser classificados com um mesmo código, uma vez que não são consideradas diferenças na composição, simetria e dimensões reais das células unitárias (LOBO, 2003; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007). Como exemplo tem-se, a estrutura FAU que abrange zeólitas X ($1 < \text{Si/Al} < 1,5$) e zeólitas Y ($\text{Si/Al} > 2,5$), diferenciadas pela sua razão silício e alumínio (LOBO, 2003).

Figura 4 - Nomenclatura de zeólitas e peneiras moleculares.

Si/Al \leq 2 Low silica	2 < Si/Al \leq 5 Intermediate silica	5 < Si/Al High silica	Phosphates and other elements
ABW, Li-A(BW)	BHP, linde Q	ASV, ASU-7	ACO, ACP-1
AFG, afghanite ^a	BOG, boggsite ^a	BEA, zeolite β	AEL, AIPO ₄ -18
ANA, analcime ^a	BRE, brewsterite ^a	CFI, CIT-5	AEL, AIPO ₄ -11
BIK, bikitaite ^a	CAS, Cs-aluminosilicate	CON, CIT-1	AEN, AIPO-EN3
CAN, cancrinite ^a	CHA, chabazite ^a	DDR, decadodocasil 3R	AET, AIPO ₄ -8
EDI, edingtonite ^a	CHI, chiavennite ^b	DOH, dodecasil 1H	AFI, AIPO ₄ -5
FAU, NaX	DAC, dachiardite ^a	DON, UTD-1F	AFN, AIPO-14
FRA, franzinite	EAB, EAB	ESV, ERS-7	AFO, AIPO ₄ -41
GIS, gismondine ^a	EMT, hexagonal faujasite	EUO, EU-1	AFR, SAPO-40
GME, gmelinite ^a	EPI, epistilbite ^a	FER, ferrierite ^a	AFS, MAPSO-46
JBW, NaJ	ERI, erionite ^a	GON, GUS-1	AFT, AIPO ₄ -52
LAU, laumonite ^a	FAU, faujasite ^a , NaY	IFR, ITQ-4	AFX, SAPO-56
LEV, levyne ^a	FER, ferrierite ^a	ISV, ITQ-7	AFY, CoAPO-50
LIO, liottite ^a	GOO, goosecreekite ^a	ITE, ITQ-3	AHT, AIPO-H2
LOS, losod	HEU, heulandite ^a	LEV, NU-3	APC, AIPO ₄ -C
LTA, linde Type A	KFI, ZK-5	MEL, ZSM-11	APD, AIPO ₄ -D
LTN, NaZ-21	LOV, lovdarite ^b	MEP, melanophlogite ^a	AST, AIPO ₄ -16
NAT, natrolite ^a	LTA, ZK-4	MFI, ZSM-5	ATF, AIPO ₄ -25
PAR, partheite ^a	LTL, linde L	MFS, ZSM-57	ATN, MAPO-39
PHI, phillipsite ^a	MAZ, mazzite ^a	MSO, MCM-61	ATO, AIPO-31
ROG, roggianite ^a	MEI, ZSM-18	MTF, MCM-35	ATS, MAPO-36
SOD, sodalite	MER, merlinoite ^a	MTN, dodecasil 3C	ATT, AIPO ₄ -12, TAMU
WEN, wenkite ^a	MON, montasommaite ^a	MTT, ZSM-23	ATV, AIPO ₄ -25
THO, thomsonite ^a	MOR, mordenite ^a	MTW, ZSM-12	AWO, AIPO-21
TSC, tschortnerite	OFF, offretite ^a	MWW, MCM-22	AWW, AIPO ₄ -22
	PAU, paulingite ^a	NON, nonasil	BPH, beryllphosphate-H
	RHO, rho	NES, NU-87	CAN, típtopite ^a
	SOD, sodalite	RSN, RUB-17	CGF, Co-Ga-phosphate-5
	STI, stilbite ^a	RTE, RUB-3	CGS, Co-Ga-phosphate-6
	YUG, yugawaralite ^a	RTH, RUB-13	CHA, SAPO-47
		RUT, RUB-10	CLO, cloverite
		SFE, SSZ-48	CZP, chiral zincophosphate
		SFF, SSZ-44	ERI, AIPO ₄ -17
		SGT, sigma-2	DFO, DAF-1
		SOD, sodalite	DFT, DAF-2
		STF, SSZ-35	FAU, SAPO-37
		STT, SSZ-23	GIS, MgAPO ₄ -43
		TER, terranovaite	OSI, UiO-6
		TON, theta-1	RHO, pahasapaite ^a
		ZSM-48	SAO, STA-1
		VET, VPI-8	SAS, STA-6
		VNI, VPI-9	SAT, STA-2
		VSV, VPI-7	SAV, Mg-STA-7
			SBE, UCSB-8Co
			SBS, UCSB-6GaCo
			SOD, AIPO ₄ -20
			SBT, UCSB-10GaZn
			VFI, VPI-5
			WEI, weinebeneite
			ZON, ZAPO-M1

^a Natural materials.

^b Beryllsilicates (natural).

Source: Ref. 7.

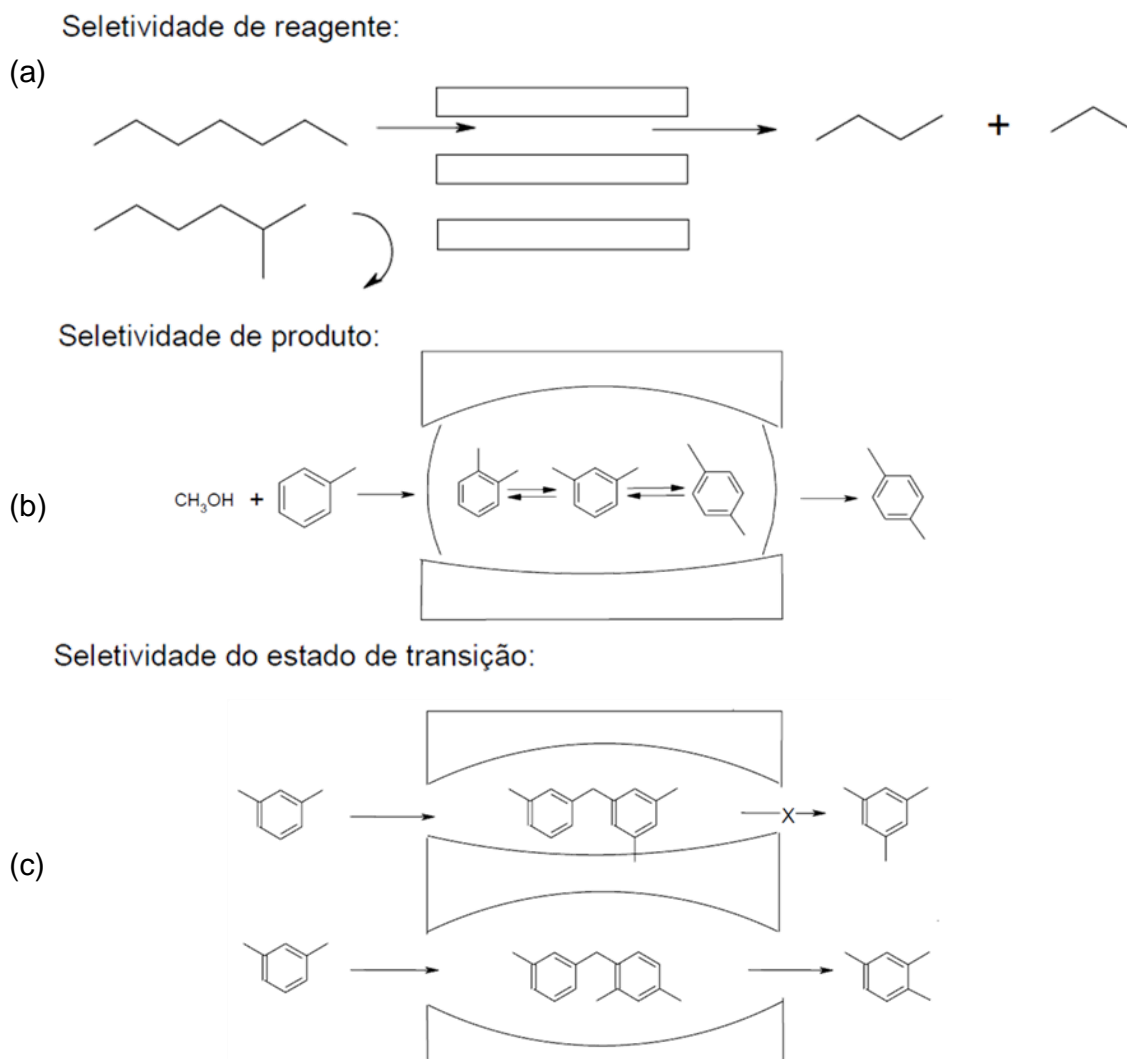
Fonte: PAYRA; DUTTA, 2003.

Zeólitas também são peneiras moleculares, pois controlam quais moléculas podem ingressar ou sair de seus poros, e, portanto, acessar ou partir dos sítios catalíticos. Essa ação geralmente é conhecida como seletividade de forma e pode conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; SMART; MOORE, 1995). Uma complexa rede de canais confere a zeólitas diferentes tipos de seletividade de forma, que pode ser quanto ao reagente, produto ou estado de transição (Figura 5) (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; PAYRA; DUTTA, 2003; SMART; MOORE, 1995).

A seletividade em relação ao reagente significa que apenas moléculas com dimensões menores que certo tamanho crítico, podem entrar nos poros e acessar os sítios catalíticos para reagir. Por exemplo na Figura 5-a um hidrocarboneto de cadeia linear tem acesso aos poros para reagir, mas o hidrocarboneto de cadeia ramificada tem acesso impedido (SMART; MOORE, 1995).

A seletividade quanto ao estado de transição, refere-se a certas reações que são impedidas porque o estado de transição requer mais espaço para sua formação do que o disponível nas cavidades (Figura 5-b). E por último, a seletividade de produto permite que apenas moléculas com tamanho menor que certa dimensão podem deixar os locais ativos e difundir-se através dos canais (Figura 5-c) (SMART; MOORE, 1995).

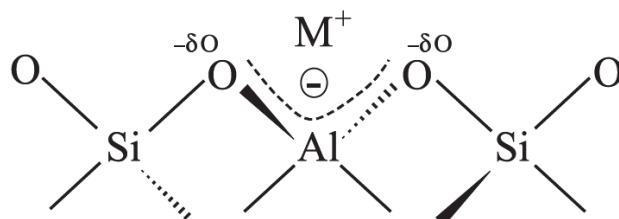
Figura 5- Seletividade de forma em zeólitas.



Fonte: (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; SMART; MOORE, 1995).

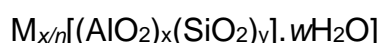
A troca iônica é uma propriedade intrínseca das zeólitas, a qual é oriunda da substituição isomórfica de átomos de silício tetravalentes por átomos de alumínio trivalentes. Como consequência dessa substituição, uma carga negativa é gerada na estrutura zeolítica e deve ser neutralizada por cátions M^+ , que poderão ser trocados por outros íons contidos em uma solução circundante (Figura 6). A quantidade e localização dos cátions de compensação têm importância devido a seus efeitos na propriedade de troca iônica e atividade catalítica (PANG et al., 2010; SMART; MOORE, 2005). Esses cátions podem ser metais alcalinos, alquilamônios ou prótons, originando sítios ácidos de Bronsted neste último caso.

Figura 6 - Carga negativa e cátion de compensação (M⁺) na estrutura da zeólita.



Fonte: MARTINS; CARDOSO, 2006.

A fórmula estrutural da zeólita é baseada na cela unitária cristalográfica e representada por:



Na qual, n é a valência do cátion M , w é o número de moléculas de água por cela unitária, x e y são o número total de tetraedros por cela unitária (FLANIGEN, 1991).

A composição da estrutura zeolítica influencia suas propriedades químicas. A proporção de alumínio afeta a distribuição da densidade de carga negativa, a capacidade de troca iônica, a força de sítios de Brønsted, a estabilidade térmica, a hidrofobicidade e as dimensões das celas unitárias (LOBO, 2003; WEITKAMP, 2000). O teor de alumínio pode variar em uma grande faixa, sendo proposto por Lowenstein que a razão Si/Al mínima é igual a 1, por causa da repulsão de cargas negativas entre tetraedros de alumínio adjacentes (PANG et al., 2010; PAYRA; DUTTA, 2003).

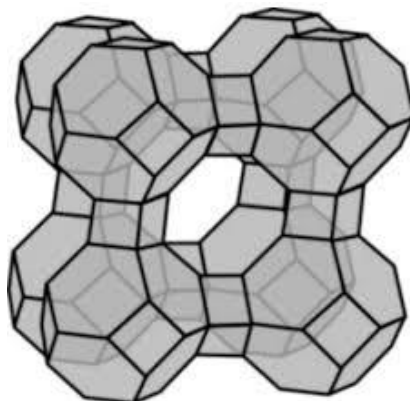
2.2 ZEÓLITA A

A zeólita A possui estrutura LTA, a qual é formada por cavidades sodalita unidas pelas faces quadradas através de prismas quadrados (Figura 7), possui um sistema de poros tridimensional e tem a abertura dos seus poros formada por anéis de 8 membros (ou 8-anel). Dependendo do cátion de compensação, o diâmetro efetivo do seu poro pode variar e a nomenclatura da zeólita é baseada em seu valor. Dessa maneira, se o cátion de compensação é o potássio (K⁺), o diâmetro livre do poro é de aproximadamente 0,3 nm e a zeólita é conhecida como 3A. Se o cátion for o sódio (Na⁺), a abertura é de aproximadamente 0,4 nm e a zeólita é denominada como 4A. Finalmente, se o cátion for o cálcio (Ca²⁺) a zeólita possui um poro com diâmetro de

0,5 nm, sendo conhecida como zeólita 5A (GIANNETTO, 1990; LOBO, 2003; PAYRA; DUTTA, 2003).

Cerca de 60% das zeólitas sintéticas são utilizadas em detergentes para abrandamento da água por troca iônica, substituindo os fosfatos que causavam dano ecológico. A zeólita A na forma sódica é muito utilizada para esta finalidade, devido sua seletividade para Ca^{+2} (PAYRA; DUTTA, 2003; SMART; MOORE, 2005).

Figura 7 - Estrutura LTA.



Fonte: MELO; RIELLA, 2010.

2.3 FORMAÇÃO DE MESOPOROSIDADE EM ZEÓLITAS

Zeólitas possuem propriedade únicas, como estabilidade hidrotérmica, seletividade de forma, acidez ou basicidade superficial. Porém a presença exclusiva de microporos em sua estrutura causam limitações ao transporte de massa difusivo e restringem sua utilização em reações que envolvam moléculas volumosas (IVANOVA et al., 2005).

Com objetivo de melhorar a acessibilidade e difusão das moléculas, materiais puramente mesoporos, como por exemplo, [Al]-MCM-41 com razões Si/Al comparáveis com as presentes em zeólitas foram sintetizados. Porém, suas atividades catalíticas permaneceram inferiores em relação as zeólitas (SACHSE et al., 2015; SHANBHAG et al., 2009). Diante disso, surgiu o interesse de combinar as vantagens dessas duas classes de materiais sintetizando zeólitas contendo mesoporos.

As zeólitas com mesoporos possuem a capacidade de: (i) reduzir as limitações estéricas, possibilitando a conversão de moléculas volumosas; (ii) aumentar a taxa de

difusão intracristalina; *(iii)* inibir a desativação devido a formação de coque e; *(iv)* variar a seletividade em relação aos produtos de interesse (BAI et al., 2019; SERRANO; ESCOLA; PIZARRO, 2013).

Existem diversas estratégias para formação de mesoporos nas zeólitas, as quais comumente são divididas em duas categorias: *(i)* modificação da zeólita após a síntese, como por exemplo, dessilicalização e desaluminização ou; *(ii)* síntese direta, envolvendo principalmente o uso de moldes (LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014).

2.3.1 Estratégias de síntese para a melhoria da acessibilidade

A modificação da zeólita após a síntese (*top-down*), mais especificamente os procedimentos de dessilicalização e desaluminização (GROEN et al., 2007; SHANBHAG et al., 2009; SILAGHI et al., 2016; VAN AELST et al., 2015), apesar de sua simplicidade, apresentam algumas desvantagens como: *(i)* redução do número de sítios, resultando em perda de atividade catalítica; *(ii)* bloqueio dos sítios por materiais amorfos; *(iii)* amorfização parcial da estrutura zeolítica e *(iv)* difícil aplicação para as zeólitas com alto teor de alumínio na rede, como por exemplo a LTA (CHAL et al., 2011; VERNIMMEN; MEYNEN; COOL, 2011).

De maneira geral, a dessilicalização é um método apropriado para zeólitas com razões Si/Al na faixa de 20-50. Em zeólitas com razões Si/Al < 15, esse método não é eficiente para a formação de mesoporosidade. Em zeólitas com baixa razão Si/Al o tratamento de desaluminização é bastante aplicado, porém essa técnica pode resultar em uma perda considerável de átomos de alumínio estruturais, o que implica em uma diminuição de sítios ativos (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008).

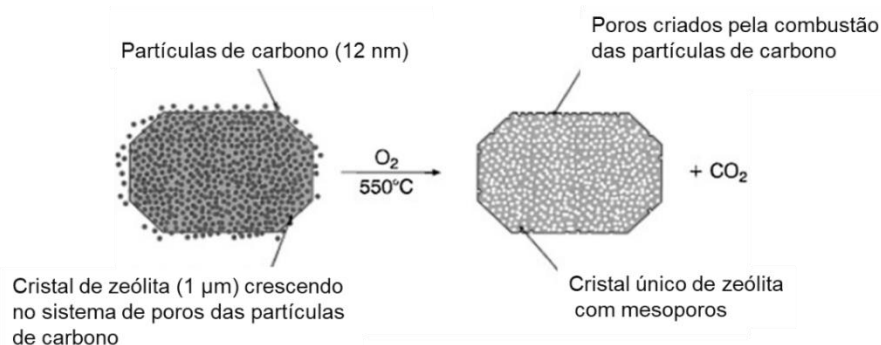
As principais estratégias para formação de mesoporos em zeólitas durante a síntese (*bottom-up*) são: *(i)* moldes moles (*soft templating*) e; moldes rígidos (*hard templating*) (LI et al., 2015; MENG; XIAO, 2015).

As estratégias de síntese direta (*bottom-up*) utilizam um molde para a formação dos mesoporos e são divididas de acordo com o seu estado físico, sendo conhecidas as técnicas com moldes moles (*soft templating*), solúveis no meio reacional e com moldes rígidos (*hard templating*), insolúveis no meio reacional. Na técnica com *soft templating* são utilizados como moldes surfactantes e organossilanos (CHO et al.,

2009, 2011; CHOI et al., 2006; INAYAT et al., 2012; SHANBHAG et al., 2009; YUTTHALEKHA et al., 2017), enquanto a técnica *hard templating* pode utilizar partículas de carbono inertes, carbonato de cálcio e nanofibras como moldes (JACOBSEN et al., 2000). Tais metodologias são adequadas para formação de mesoporos em zeólitas com qualquer faixa de razões Si/Al.

A utilização de moldes rígidos para formação de mesoporosidade foi relatada pela primeira vez por (JACOBSEN et al., 2000). A técnica se baseia no crescimento da zeólita em torno de partículas de carbono inertes. Cristais grandes de zeólita crescem e encapsulam as partículas de carbono quando a mistura reacional é suficientemente concentrada. O molde de carbono é removido por combustão, originando cristais de zeólita com um sistema mesoporoso. O princípio de síntese é esquematizado na Figura 8.

Figura 8- Crescimento de cristais de zeólita em torno de partículas de carbono.

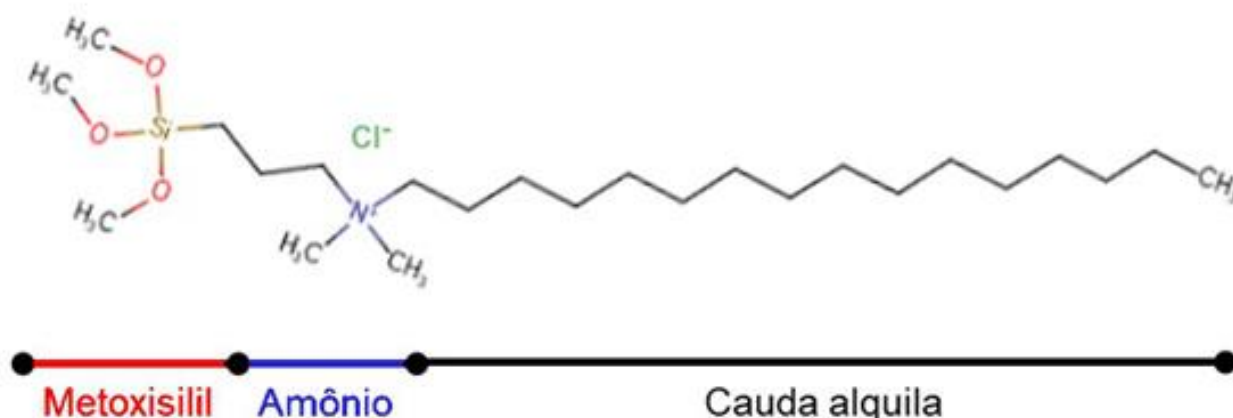


Fonte: JACOBSEN et al.,2000 (Adaptado).

A rota de síntese usando *soft templating* ganhou muito destaque na formação de mesoporos durante a síntese de zeólitas. Zeólitas com estrutura MFI, LTA, SOD e FAU contendo mesoporos, foram sintetizadas na presença de surfactantes organossilano anfifílico, como o TPHAC (cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] hexadecildimetilamônio). Outros organossilanos também foram utilizados como o TPOAC (cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] octadecildimetilamônio) e o TPDAC (cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] dodecildimetilamônio), cuja principal diferença entre eles é o aumento do comprimento da cadeia do carbono da parte hidrofóbica.

Choi et al., (2006), relataram a síntese de zeólita ZSM-5 com mesoporos utilizando um organossilano anfílico para direcionar a formação de mesoporosidade. O organossilano selecionado foi o cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] hexadecildimetilamônio (TPHAC), este possui uma porção metoxissilil hidrolisável, um grupo amônio quaternário e uma cauda alquila hidrofóbica (Figura 9).

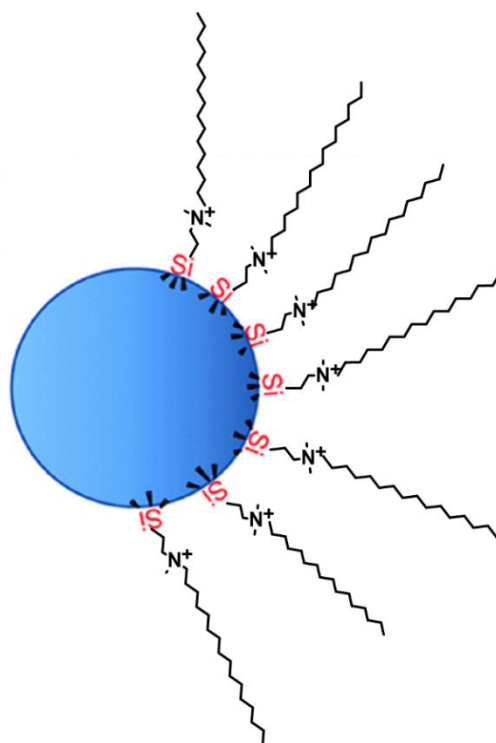
Figura 9 -Estrutura da molécula do organossilano TPHAC.



Fonte: CHMELKA, 2006 (Adaptado).

A porção metoxissilil interage com os domínios organizados que estão em crescimento por meio de ligações covalentes com as fontes de SiO₂ e Al₂O₃ (Figura 10). Desta forma, evita-se a expulsão do organossilano do domínio aluminossilicato durante o processo de cristalização da zeólita. Enquanto que a porção hidrofóbica promove a formação de mesoporos (CHOI et al., 2006; YANG et al., 2009).

Figura 10 - Organossilanos TPHAC unidos por ligação covalente nos silanóis da superfície zeolítica.



Fonte: MÖLLER; BEIN, 2013 (Adaptado).

Cho et al., (2009) sintetizaram zeólitas LTA utilizando o organossilano TPHAC para formação de mesoporosidade. Os autores constataram, que a difusão molecular aumentou até 200 vezes, quando comparada a zeólita contendo mesoporos com a LTA convencional. As zeólitas foram testadas na conversão de metanol em hidrocarbonetos e em etér dimetílico. A zeólita com mesoporos exibiu alta conversão de metanol, baixa seletividade a hidrocarbonetos e menor desativação em comparação com a zeólita convencional.

Shanbhag et al., (2009) sintetizaram a zeólita sodalita com mesoporos utilizando o organossilano cloreto de [3-(trimetoxissilil) propil] octadecildimetil amônio (TPOAC). Zeólita X trocada com Cs (CsNaX), MCM-41 contendo Al nas paredes dos mesoporos e sodalita contendo mesoporos, foram avaliadas nas reações de condensação de Knoevenagel, condensação de Claisen-Schmidt e na ciclização da acetonilacetona. Em todas as reações avaliadas a sodalita com mesoporos possui maior atividade em relação aos demais catalisadores.

Inayat et al., (2012) foram os primeiros a utilizar o organossilano TPHAC para síntese da zeólita X contendo porosidade adicional, porém o potencial catalítico dessa zeólita ainda era incerto. Yutthalekha et al., (2017) demonstrou pela primeira vez, o comportamento catalítico superior da zeólita X com porosidade adicional em relação a zeólita X convencional para a benzilação do tolueno.

2.4 BASICIDADE EM ZEÓLITAS

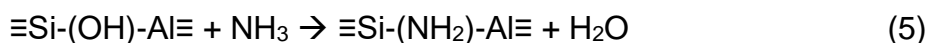
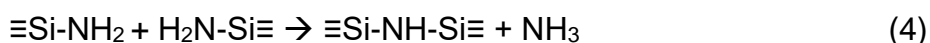
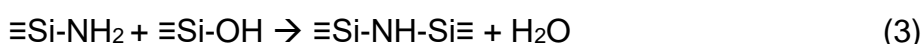
A carga negativa gerada na estrutura zeolítica devido a substituição de átomos de silício tetravalentes por átomos de alumínio trivalentes, está localizada principalmente nos átomos de oxigênio ao redor dos átomos de alumínio. Esses átomos de oxigênio são os sítios básicos, enquanto os cátions que compensam a carga negativa são sítios ácidos (BARTHOMEUF, 1996; DYER, 2007; LOBO, 2003; TOWNSEND; COKER, 2001).

Zeólitas possuem sítios ácido-básicos conjugados, sendo que quando a força de um aumenta a do outro diminui. Desta forma, quanto menor a acidez de Lewis do cátion M^+ , maior a basicidade do ânion oxigênio (Figura 6). Considerando que cátions com maiores diâmetros cinéticos são menos eletronegativos e assim possuem menor acidez, a basicidade das zeólitas tendem a aumentar quando os cátions de compensação possuem maior diâmetro (BARTHOMEUF, 1984; MARTINS; CARDOSO, 2006).

Diante deste conceito, a troca iônica dos cátions sódio por cátions de maior volume é uma estratégia amplamente estudada para a melhoria da basicidade das zeólitas. Pode-se citar o uso de cátions de metais alcalinos, com maior atividade para zeólitas trocadas com céσιο (JOSHI et al., 2003), ou ainda, zeólitas contendo cátions alquilamônio lineares (MOTTA; VICENTE; CARDOSO, 2018) ou substituídos (VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2017), as quais possuem maior atividade catalítica na condensação de Knoevenagel em relação a suas análogas na forma sódica.

A nitreção das zeólitas com amônia também é uma estratégia abordada na literatura para a melhoria da basicidade em zeólitas. Neste processo os oxigênios da estrutura são substituídos por nitrogênio sob fluxo de amônia em alta temperatura (geralmente $> 800^{\circ}\text{C}$). Como resultado, a basicidade de Lewis da estrutura pode aumentar, devido à menor eletronegatividade do nitrogênio em relação ao oxigênio (KWEON et al., 2021; NARASIMHARAO et al., 2006).

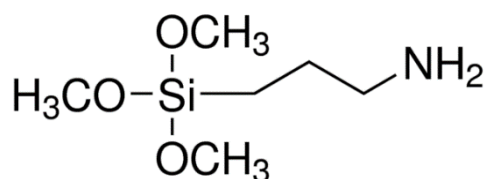
Quando o processo de nitretação é realizado em baixas temperaturas (< 800°C), uma quantidade pequena de nitrogênio (< 2% em massa) é incorporada na estrutura da zeólita pela formação de espécies Se-NH₂ (Reação 1 e 2). Em temperaturas elevadas, quantidades maiores de nitrogênio podem ser incorporadas na estrutura da zeólita, provavelmente por meio da formação simultânea de espécies Si-NH-Si ou Si-NH₂-Al (Reações 3, 4 e 5). Além disso, os grupos Si-NH₂ podem condensar formando espécies de nitretos (JIRI CEJKA, AVELINO CORMA, 2010; NARASIMHARAO et al., 2006; SZANIAWSKA et al., 2001).



Zeólitas nitretadas foram aplicadas com sucesso na catálise básica (KAWANO; MOTEKI; OGURA, 2020; KWEON et al., 2021; NARASIMHARAO et al., 2006; SRASRA; DELSARTE; GAIGNEAUX, 2009), como por exemplo, a zeólita ITQ-2 nitretada é um catalisador eficiente para a condensação Knoevenagel de aldeídos aromáticos volumosos com cianoacetato de etila (KI MIN; HYEOK CHA; BONG HONG, 2013).

A funcionalização da superfície das zeólitas com grupos amina, por meio da ancoragem de silanos contendo substâncias nitrogenadas básicas, como aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) representado na Figura 11, também é uma estratégia para melhoria da basicidade. Esta metodologia é simples e não necessita de tratamento à altas temperaturas para incorporação de espécies nitrogenadas. Porém, a estrutura microporosa das zeólitas e a quantidade reduzida de grupos silanóis (Si-OH) dificultam a incorporação de grupos orgânicos volumosos.

Figura 11- Estrutura do 3-aminopropil-trimetoxi-silano



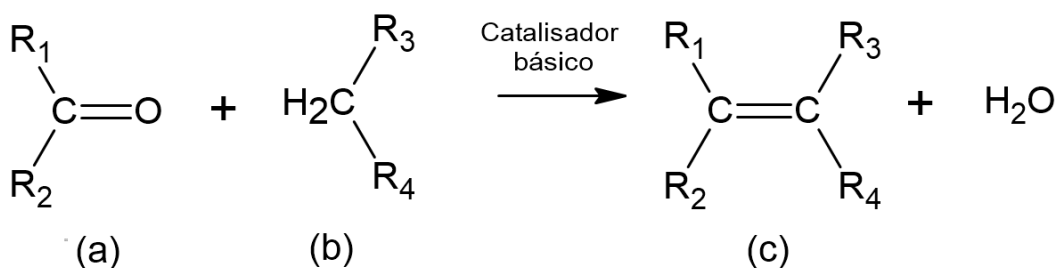
Nesse sentido, foi descrito na literatura que zeólitas com superfície aumentada pela redução da partícula (SONG et al., 2005) ou pela formação de mesoporos (LEE et al., 2009), possuem maior capacidade de funcionalização, devido à maior quantidade de grupos silanóis disponíveis para reagir com os grupos orgânicos. Yuttahalekha et al., (2017a) relatou pela primeira vez o desempenho catalítico de nanofolhas de zeólita X enxertada com amina na condensação aldólica de 5- hidroximetilfurfural e acetona. O aumento no desempenho catalítico dessa zeólita, ocorreu por alguns fatores: *i)* a estrutura das nanofolhas podem melhorar a acessibilidade de moléculas volumosas a sítios básicos e *(ii)* sítios catalíticos adicionais foram introduzidos pela funcionalização da superfície com grupos amina.

2.5 CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

A condensação de Knoevenagel é uma importante reação de formação de ligações carbono-carbono na síntese orgânica e tem ampla utilidade na síntese de produtos intermediários ou finais valiosos para indústria de produtos químicos finos. Um esquema dessa reação é ilustrado na Figura 12 (DEB; BHUYAN, 2005; TAMAMI; FADAVI, 2005; TRONG ON et al., 2003; WEITKAMP; HUNGER, 2007).

Essa reação consiste na condensação de aldeídos ou cetonas com compostos que contêm grupos metilênicos ativados, sendo os aldeídos mais reativos que as cetonas (DEB; BHUYAN, 2005).

Figura 12 – Reação global da condensação de Knoevenagel de **(a)** aldeído ou cetona com **(b)** grupo metilênico originando uma **(c)** ligação carbono-carbono.



Os produtos derivados da condensação de Knoevenagel são de grande interesse, uma vez que muitos deles têm atividade biológica significativa e assim são empregados na síntese de diversos fármacos, como por exemplo, nifedipina, nitrendipina e tirofostinas (BIGI; QUARANTELLI, 2012; LAI et al., 2003; YADAV et al., 2004).

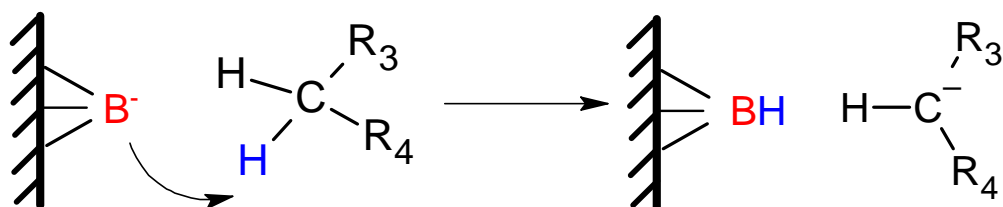
A reação de condensação de Knoevenagel, tornou-se um método de síntese atraente, devido às suas condições reacionais brandas, simplicidade e disponibilidade de substrato (DEL DUQUE et al., 2010). Essa reação, geralmente é catalisada por bases, como aminas primárias, secundárias e terciárias (DEB; BHUYAN, 2005; TRONG ON et al., 2003; WEITKAMP; HUNGER, 2007) e piridina sob condições homogêneas (LAI et al., 2003; TAMAMI; FADAVI, 2005).

Algumas dessas bases são de difícil recuperação e frequentemente envolvem problemas ambientais. Nesse sentido, existem preocupações com o custo do tratamento e descarte desses resíduos (BIGI; QUARANTELLI, 2012). A utilização de catalisadores heterogêneos simplifica significativamente a separação e purificação do produto, uma vez que podem ser separados do produto por filtração simples (BIGI; QUARANTELLI, 2012).

Zeólitas básicas, tal como zeólitas X e Y trocadas com cátions de metais alcalinos (CORMA et al., 1990; CORMA et al., 1991) ou orgânicos (ALMEIDA et al., 2010; ALMEIDA et al., 2012; MARTINS et al., 2007; MARTINS; CARDOSO, 2006; MARTINS et al., 2008) além de faujasitas contendo germânio como heteroátomo (CORMA; MARTÍN-ARANDA; SÁNCHEZ, 1990), também são capazes de catalisar a condensação de Knoevenagel.

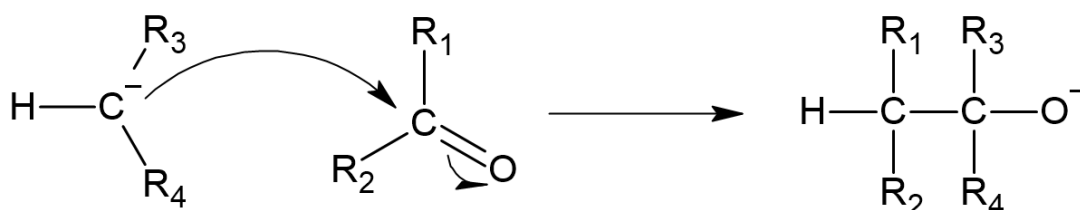
A reação de Knoevenagel entre benzaldeído e moléculas contendo grupos metilênicos ativados, como cianoacetato de etila, acetoacetato de etila e malonato de etila, foi utilizada como reação modelo para medir a quantidade de sítios básicos e sua distribuição de força (WEITKAMP; HUNGER, 2007). O mecanismo dessa reação é descrito a seguir:

Na primeira etapa, o sítio básico do catalisador remove um próton do grupo metilênico que origina um carbânion.



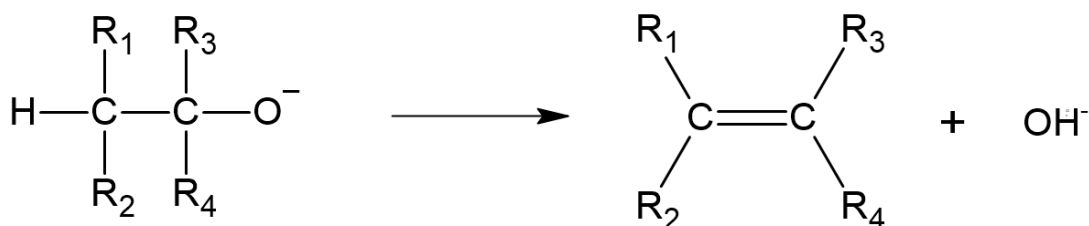
Fonte: ALMEIDA, 2009 (Adaptado).

Em seguida, o carbânion formado ataca o átomo de carbono do grupo carbonílico, promovendo a quebra da sua dupla ligação e assim formando uma ligação C-C.



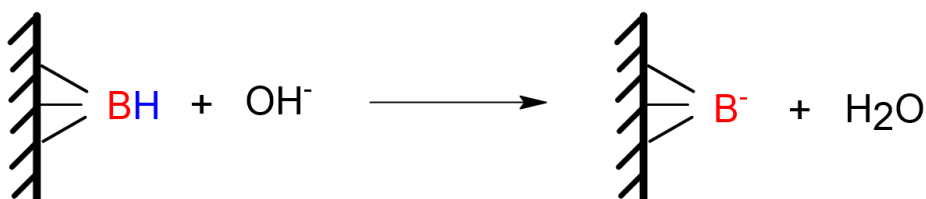
Fonte: ALMEIDA, 2009 (Adaptado).

Posteriormente, ocorre a formação de um composto insaturado de alto peso molecular, por meio da eliminação de uma hidroxila que acarreta a formação da ligação dupla C=C.



Fonte: ALMEIDA, 2009 (Adaptado).

Finalmente, ocorre a eliminação de uma molécula de água e o catalisador é recuperado.



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A

Foram sintetizadas zeólitas 4A utilizando o organossilano TPOAC na mistura reacional para direcionar a formação de mesoporos nesses materiais. Os reagentes utilizados na síntese, assim como algumas de suas características e funções estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para síntese dos catalisadores.

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante	Especificações	Função
Metassilicato de sódio pentahidratado	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	$\geq 95\%$ de pureza	Fonte de sílica
Aluminato de sódio	$\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	Composição m/m: 53% Al_2O_3 42,5% Na_2O 4,5% H_2O	Fonte de alumínio
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	97% de pureza	Agente mineralizante
TPOAC	*	Sigma-Aldrich	42% metanol	Surfactante formador de mesoporos
Água deionizada	H_2O	-	-	-

* $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]\text{Cl}$

Fonte: própria.

Para síntese da zeólita 4A, utilizou-se o procedimento descrito por Cho et al., (2009) com modificações. A composição molar de síntese utilizada foi 1 Al_2O_3 : 1,5 SiO_2 : 5,0 Na_2O : 298 H_2O : x TPOAC, na qual a concentração de organossilano (x) foi avaliada no intervalo entre 0-0,09. As amostras foram nomeadas como LTA-x. A zeólita convencional foi sintetizada sem a presença de TPOAC e nomeada LTA-0. O Apêndice A apresenta a planilha de síntese utilizada para cálculo das massas de reagentes.

Para obtenção da mistura reacional, inicialmente foram preparadas duas soluções: uma solução A contendo hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich), metassilicato de sódio pentahidratado (Sigma-Aldrich) e TPOAC (42%, Sigma-Aldrich) e uma solução B contendo hidróxido de sódio e aluminato de sódio (Sigma-Aldrich), a qual

foi vertida na solução A, sendo a mistura resultante agitada durante 30 min. Em seguida a mistura reacional foi acondicionada em copos de teflon colocados em autoclaves de aço inoxidável e submetida a tratamento hidrotérmico a 100 °C por 4 h. Ao final, o sólido formado foi recuperado por filtração e lavado até pH ~ 8,0. Após a secagem, as amostras foram calcinadas em atmosfera oxidante, em mufla por 6 h a 550 °C com taxa de aquecimento igual a 5 °C/min.

3.2 TRATAMENTO DAS ZEÓLITAS COM APTMS

A metodologia para o tratamento das zeólitas sintetizadas com aminopropil-trimetoxisilano (APTMS) foi baseada no procedimento descrito por (ZAPELINI; CARDOSO, 2021). Para o tratamento, 500 mg de zeólita foram adicionadas a frascos de vidro com tampa, juntamente com 10 mL de tolueno anidro (Sigma-Aldrich, 99,8%) e 4 mL de APTMS. A mistura foi mantida sob agitação por 24 h a temperatura controlada de 80°C. O sólido foi recuperado por centrifugação com 3 lavagens consecutivas utilizando 10 mL de etanol (Sigma-Aldrich, ≥ 99,5%) para remover APTMS residual. Em seguida, as zeólitas foram secas em estufa a 60°C, sendo denominadas NHA-x, onde x indica o teor de TPOAC utilizado na síntese da zeólita precursora não tratada.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

3.3.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X da Rigaku Miniflex 600 utilizando a radiação Cu K α (40 kV/15 mA), velocidade do goniômetro igual 10° (2 θ)/min e ângulo de varredura 2 θ entre 5° a 50°. A intensidade relativa (IR) das zeólitas foi determinada por meio da Equação 1, na qual a amostra de referência foi a zeólita convencional. No cálculo foi utilizado a somatória das áreas dos picos no intervalo entre 21,5 e 34,5° 2 θ para a zeólita 4A.

$$IR(\%) = \frac{\sum \text{Intensidade (zeólita)}}{\sum \text{Intensidade (referência)}} \times 100 \quad (1)$$

Os diâmetros médios dos cristalitos foram determinados a partir da equação de Scherrer (Equação 2), utilizando os picos empregados no cálculo da intensidade relativa (IR).

$$D_{\text{crist.}} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Onde: $D_{\text{crist.}}$ = diâmetro médio dos cristalitos;

K = Constante de esfericidade (0,94);

λ = Comprimento de onda;

θ = ângulo de difração;

$\beta \Rightarrow \beta^2 = \text{FWHM}^2 - \text{FWHM}(\text{Si})^2$

Sendo FWHM a largura à meia altura do pico referente ao plano de difração 2θ da zeólita ou do padrão de Si.

3.3.2 Fisissorção de nitrogênio a -196°C

As isotermas de fisissorção de nitrogênio a -196°C das zeólitas LTA-x calcinadas foram obtidas a partir do equipamento ASAP 2420 da Micromeritics. As zeólitas foram tratadas sob vácuo a uma temperatura de 350°C durante 12 h para remoção de água e gases fisicamente adsorvidos em sua superfície. Para obtenção das isotermas de nitrogênio a -196°C das zeólitas NHA-x, realizou-se um tratamento sob vácuo a uma temperatura de 100°C durante 12h.

O volume de microporos e a superfície externa das zeólitas foram determinados pelo método t-plot (DEBOER, 1965), o qual relaciona o volume adsorvido com a espessura estatística da camada de nitrogênio adsorvida (t). Os valores de espessura (t) foram determinados pela equação de Harkins e Jura (Equação 3).

$$t(\text{Å}) = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log P/P_0} \right)^{1/2} \quad (3)$$

A distribuição de diâmetro de poros e volume acumulado em poros foram determinados pelo método NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) para poros com geometria cilíndrica a partir da curva de adsorção. Esse modelo está disponível no software da Micromeritics incluído no ASAP 2420. O volume de mesoporos (V_{meso}) foi determinado por meio do volume acumulado em poros versus diâmetro de poro na faixa de (2-50 nm).

3.3.3 Fisissorção de CO₂ a 0°C

As isotermas de fisissorção de CO₂ foram obtidas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, as zeólitas foram previamente tratadas nas mesmas condições utilizadas para fisissorção de nitrogênio.

Por meio dessa análise, determinou-se o volume de microporos da zeólita 4A pelo método Dubinin-Radushkevich (GARCÍA-MARTÍNEZ; CAZORLA-AMORÓS; LINARES-SOLANO, 2000) utilizando a Equação 4.

$$\ln V = \left(\frac{-RT}{E_0\beta} \right) \times \ln^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) + \ln V_{micro} \quad (4)$$

Onde: V= volume adsorvido à pressão p (cm³/g);

V_{micro}= volume de microporos (cm³/g)

E₀= Energia característica dependente da estrutura do poro

β= Coeficiente de atividade dependente do adsorvato

p = pressão no equilíbrio

p⁰ = pressão de vapor saturado na temperatura de análise

3.3.4 Análise Química Elementar

A razão silício e alumínio (Si/Al) e sódio e alumínio (Na/Al) globais das zeólitas LTA-x foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises foram realizadas a tensão de 2kV no microscópio eletrônico FEG do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa) e as amostras foram dispersas em fitas duplas de carbono.

Carbono e nitrogênio da zeólita NHA-0,09 foram quantificados por um analisador CHN EA1108 da FISON, utilizando cistina, sulfanilamida, EDTA e ácido benzóico como padrões.

3.3.5 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷Al e ²⁹Si (MAS-RMN)

Espectros de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (MAS) foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE III 9.4 T para os núcleos de ²⁷Al e ²⁹Si. Os espectros foram registrados utilizando 10 kHz para rotação da amostra. As condições de operação para o núcleo de silício, foram uma frequência de

79,49 MHz, um tempo de aquisição de 0,03 s, 4096 *varreduras* e um tempo de experimento igual a 23h. Os espectros de MAS-RMN de ^{27}Al foram registrados a uma frequência de 104,3 MHz, um tempo de aquisição de 0,02 s, 2048 *varreduras* e um tempo de experimento igual a 35 min.

Utilizando a Equação 5 (IZA-D) a razão molar Si/Al pode ser calculada a partir dos espectros de RMN ^{29}Si , devido a relação existente entre os deslocamentos químicos e o grau de condensação de tetraedros de Si-O (a quantidade e os tipos de átomos coordenados tetraedricamente conectados a uma unidade SiO_4). Cada ambiente químico pode ser nomeado $\text{Si}(n\text{Al})$, sendo $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4 , equivalente ao número de átomos de Al compartilhando oxigênios com o tetraedro de Si.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_0^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{0,25 \times \sum_0^4 n \cdot I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (5)$$

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de verificar o hábito e a distribuição do tamanho das partículas em equipamento FEG modelo Philips XL30 com tensão de 10kV. As amostras foram dispersas em ultrassom, cerca de 10 mg foram adicionadas em 2 mL de metanol e agitadas por no mínimo 30 min. Para a análise, a solução dispersa foi gotejada em porta amostra de alumínio, seca e recoberta com ouro. Os histogramas de distribuição de tamanho de partícula foram realizados a partir da contagem de tamanho de partículas de cinco regiões distintas e com contagem de 100 partículas por amostra medidas no software *ImageJ*.

Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizado um microscópio FEI TECNAI G² F20 HRTEM operado a 200kV. As amostras foram preparadas por dispersão das partículas através da agitação ultrassônica em metanol durante 30 min e posteriormente depositadas em grades de cobre recobertas por carbono, onde foram secas em dessecador durante 24 h.

3.3.7 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada em termobalança de modelo SDT Q600 da TA Instruments e teve como objetivo verificar a perda de massa em função da temperatura. Aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida até 850 °C a uma

taxa de aquecimento de 10 °C/min. Utilizou-se uma vazão de 30 mL/min de ar sintético (atmosfera oxidante).

3.3.8 Avaliação Catalítica

O desempenho catalítico das zeólitas sintetizadas foi avaliado na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e cianoacetato de etila, obtendo como produtos principais 3-fenil-2-ciano-acrilato de etila e água (Esquema 1). A Tabela 3 apresenta as especificações dos reagentes utilizados.

Esquema 1- Condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e cianoacetato de etila.

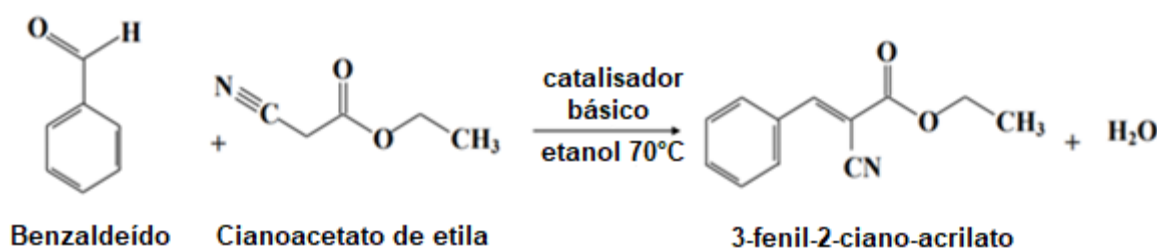


Tabela 3 - Especificações dos reagentes utilizados nos testes catalíticos.

Reagentes	CAS	Fabricante	Especificações
Benzaldeído	100-52-7	Sigma-Aldrich	≥ 99% de pureza
Cianoacetato de etila	105-56-6	Sigma-Aldrich	≥ 98% de pureza
Etanol	64-17-5	Sigma-Aldrich	≥ 99,5% de pureza

Fonte: própria.

A avaliação cinética das zeólitas foi realizada em reator encamisado com temperatura controlada por banho termostático. Foram preparados 20 mL de mistura reacional, contendo a proporção molar (1:1) entre os reagentes, com concentração de cada reagente igual a 0,56 mol/L e como solvente foi utilizado etanol (85% m/m). O volume reacional foi mantido a 70°C sob agitação, sendo a reação iniciada com a adição de 3% m/m de catalisador à mistura reacional. Foram coletadas alíquotas (0,25 mL cada), as quais foram filtradas e analisadas por cromatografia gasosa num cromatógrafo modelo CG2010 da SHIMADZU, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar RTX-1. As condições de operação do cromatógrafo estão apresentadas no Apêndice B.

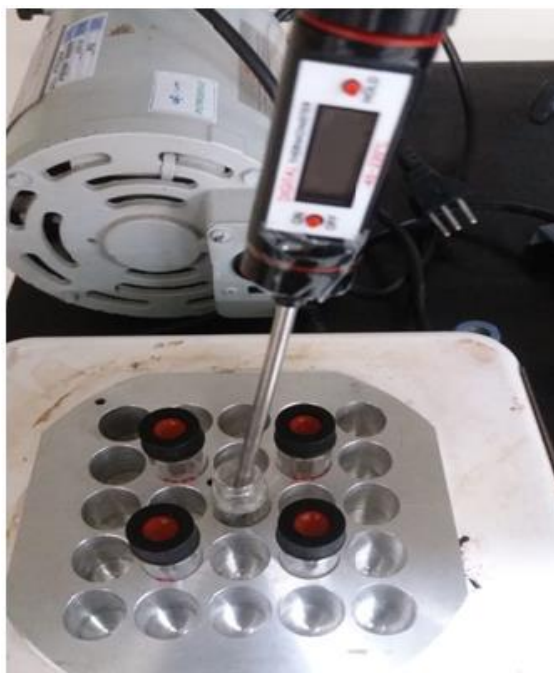
A frequência da reação catalítica, TOF_0 (*turnover frequency*) no início da reação ($t = 0$ min) foi determinado por meio da Equação 6, a qual relaciona a taxa da conversão no início da reação, $t = 0$ min, $(dx/dt)_{t=0}$, em relação ao número de mols de sítios por grama de catalisador ($mol_{sítios}$).

$$TOF_0 \left(\frac{mol_{Benzaldehyde}}{min. mol_{sites}} \right) = \frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} \cdot C_{A0} \cdot V_{RM}}{mol_{sítios} \cdot m_{cat}} \quad (6)$$

A taxa da conversão em $t = 0$ min, $(dx/dt)_{t=0}$, foi determinada com base no ajuste do modelo de segunda ordem irreversível às curvas cinéticas (Apêndice C). Sob as condições empregadas, a concentração inicial de benzaldeído, C_{A0} , foi de 0,56 mol/L, a massa do catalisador (m_{cat}), foi de 0,0735 g, e o volume da reação, V_{RM} , foi de 20 mL. Visto que a fórmula química da zeólita 4A é $Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384} \cdot 216 H_2O$, sabe-se que, a massa molecular da zeólita vale 17520 g/mol. É conhecido que o número de átomos de alumínio na estrutura da zeólita equivale a quantidade de sítios (ânions oxigênio). Por fim, com a massa molecular e a massa de catalisador (m_{cat}), torna-se possível a determinação do número de mols de sítios por grama de zeólita ($mol_{sítios}$).

Para avaliação catalítica das zeólitas em um tempo específico de reação, o sistema utilizado consistia em reatores batelada de 4 mL, acoplados a uma chapa de aquecimento que manteve a temperatura controlada a 70°C (Figura 13). O volume reacional utilizado foi de 3 mL com concentração dos reagentes igual a 0,56 mol/L, etanol como solvente e 3% m/m de catalisador baseada na massa de reagentes.

Figura 13 – Sistema reatores em batelada.



Fonte: própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

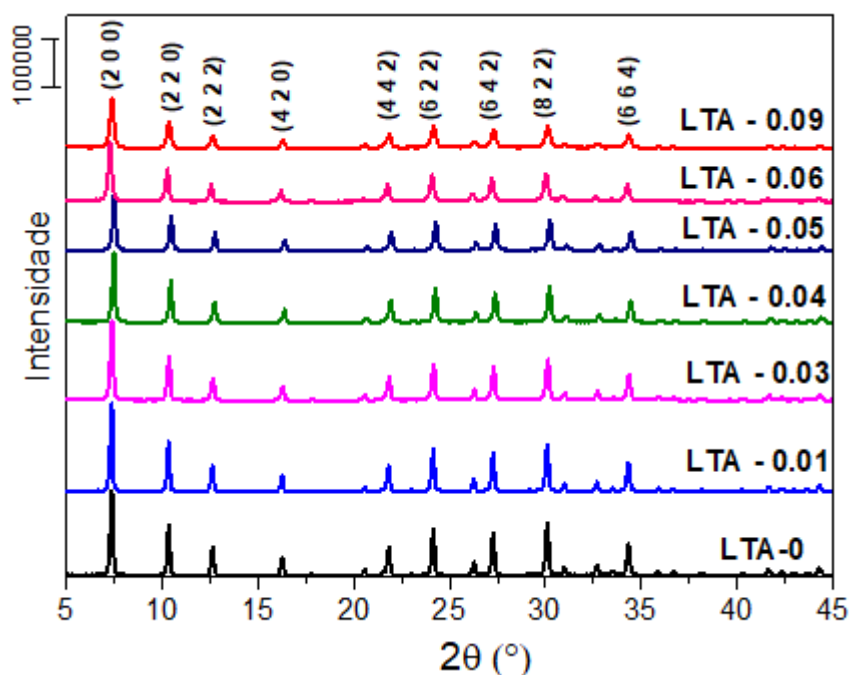
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A SINTETIZADAS NA PRESENÇA DO TPOAC

O presente item será dedicado aos resultados sobre a síntese e caracterização das zeólitas 4A sintetizadas utilizando diferentes teores do surfactante organossilano (TPOAC/ $\text{Al}_2\text{O}_3=0-0,09$).

4.1.1 Difractometria de raios X a ângulos grandes

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X a ângulos grandes ($5-45^\circ 2\theta$) das zeólitas sintetizadas na presença do organossilano TPOAC após a calcinação e da zeólita convencional (LTA-0).

Figura 14- Difratomogramas de raios X da zeólita convencional e das zeólitas sintetizadas na presença do TPOAC após calcinação.

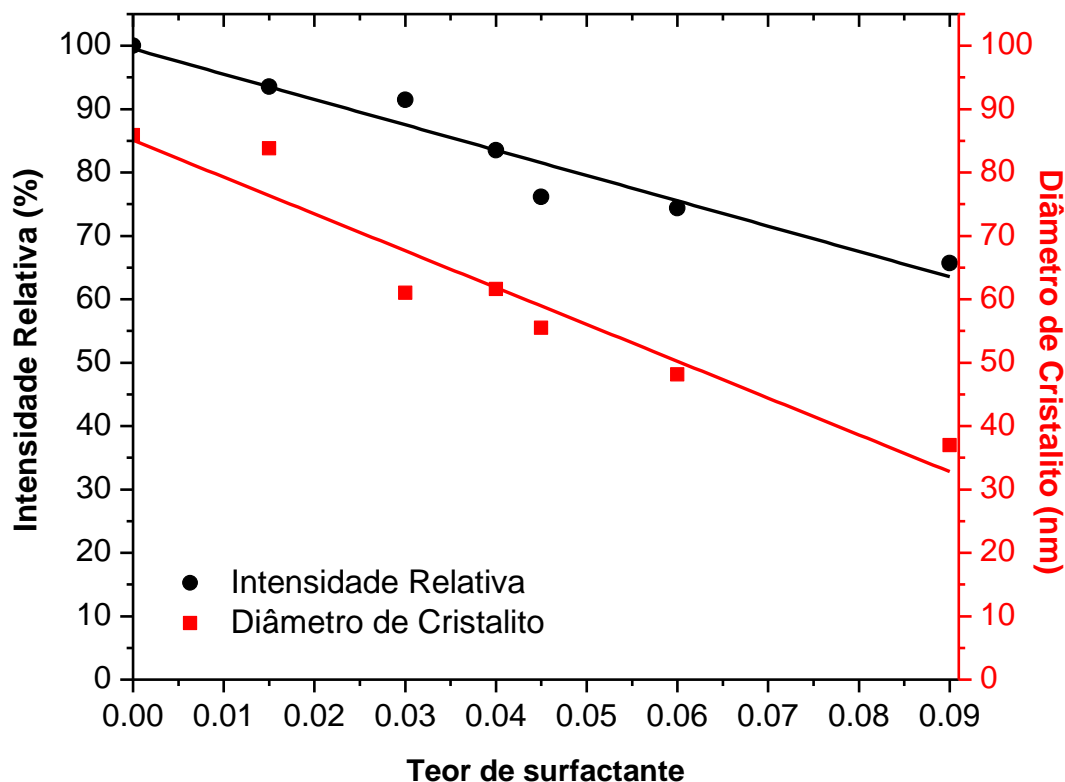


Fonte: própria.

Os planos cristalinos referentes à estrutura LTA foram observados em todos os difratogramas, demonstrando que foi possível a formação da estrutura sem a presença de contaminação utilizando diferentes teores de organossilano, uma vez que a única fase cristalina observada em todos os difratogramas foi a LTA.

A Figura 15 apresenta a relação da intensidade relativa (Equação 1) e do diâmetro de cristalito (Equação 2) determinado pela equação de Scherrer com o teor de TPOAC (Apêndice D). Foi observado que a intensidade relativa e o diâmetro de cristalito diminuem linearmente com o aumento do teor de TPOAC. Possivelmente, os cristalitos diminuem devido ao impedimento do seu crescimento decorrente da ancoragem do organossilano em sua superfície (CHO et al., 2009). A redução da intensidade relativa está associada a diminuição observada no diâmetro dos cristalitos, uma vez que cristais menores apresentam menor quantidade de planos de difração.

Figura 15 – Intensidade relativa e diâmetro de cristalito versus o teor de organossilano utilizado na síntese.

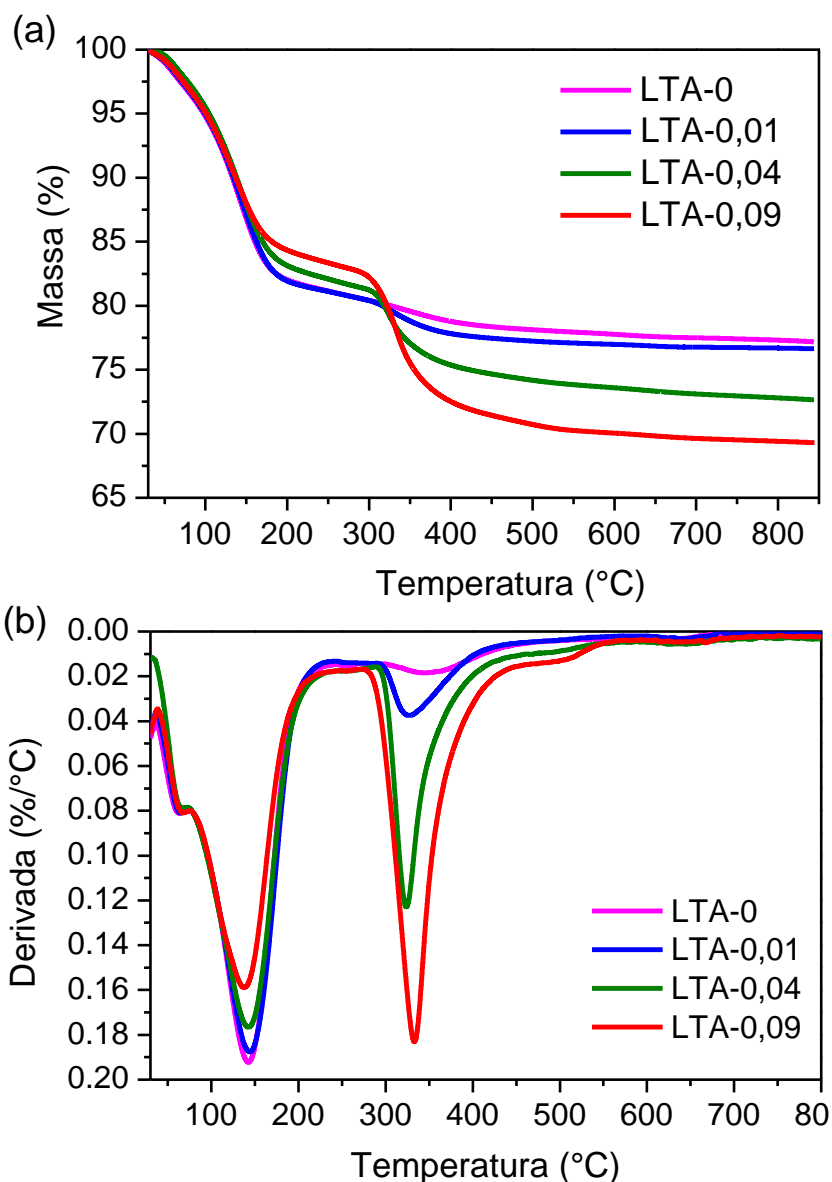


Fonte: própria.

4.1.2 Análise termogravimétrica

A Figura 16-b apresenta as derivadas de perda de massa das zeólitas sintetizadas utilizando diferentes teores de surfactante organossilano (TPOAC/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0-0,09$) tal como sintetizada. As curvas apresentam duas regiões principais de perda de massa: (I) $30^\circ\text{C}-250^\circ\text{C}$ e (II) $250^\circ\text{C}-550^\circ\text{C}$. Para a zeólita sintetizada na ausência de TPOAC (LTA-0) essas regiões são basicamente perda de água fisissorvida na cavidade alfa (região I) e perda de água na cavidade sodalita (região II) (DEMONTIS et al., 2008; TOUNSI; MSEDDEI; DJEMEL, 2009).

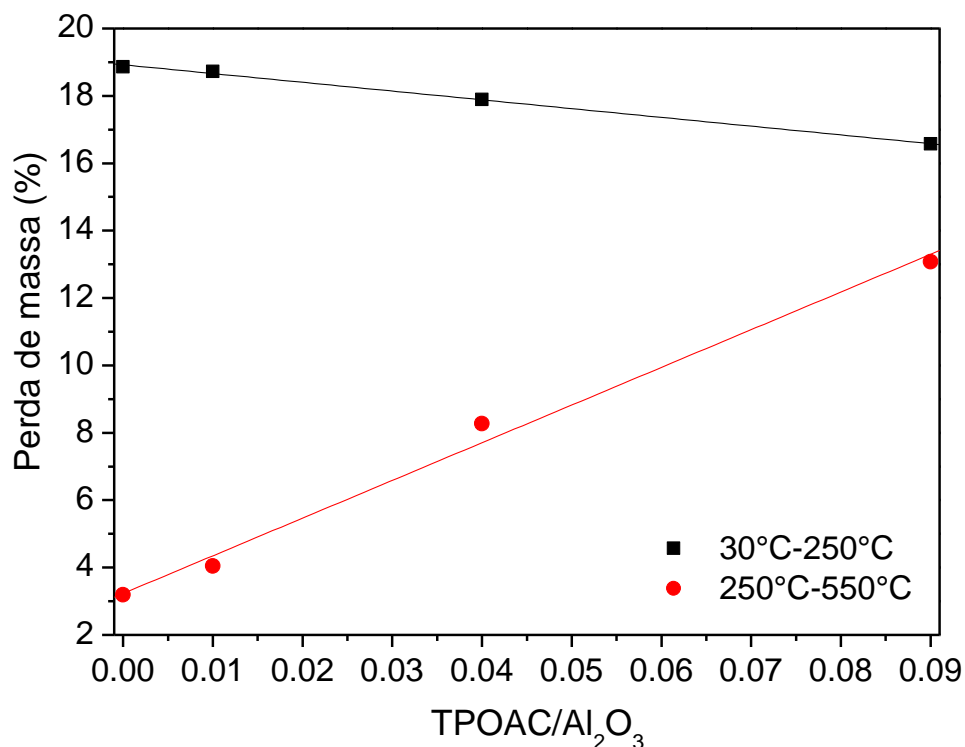
Figura 16- (a) Termogramas e (b) derivadas das zeólitas LTA-x, tal como sintetizadas.



Fonte: própria.

As zeólitas sintetizadas na presença do TPOAC apresentam um perfil em que houve um aumento progressivo da intensidade na região II com o aumento do teor do surfactante organossilano, indicando que se trata da região de decomposição do TPOAC (Figura 16-b), sendo este comportamento também evidenciado na Figura 17. Também foi observada que a perda de massa referente a água na cavidade alfa (região I) reduziu com o aumento do teor de TPOAC, isto provavelmente acontece devido a presença da cauda hidrofóbica de 18 carbonos do organossilano que torna a zeólita mais hidrofóbica.

Figura 17- Perdas de massa das zeólitas sintetizadas com TPOAC/Al₂O₃=0-0,09 antes de calcinar.

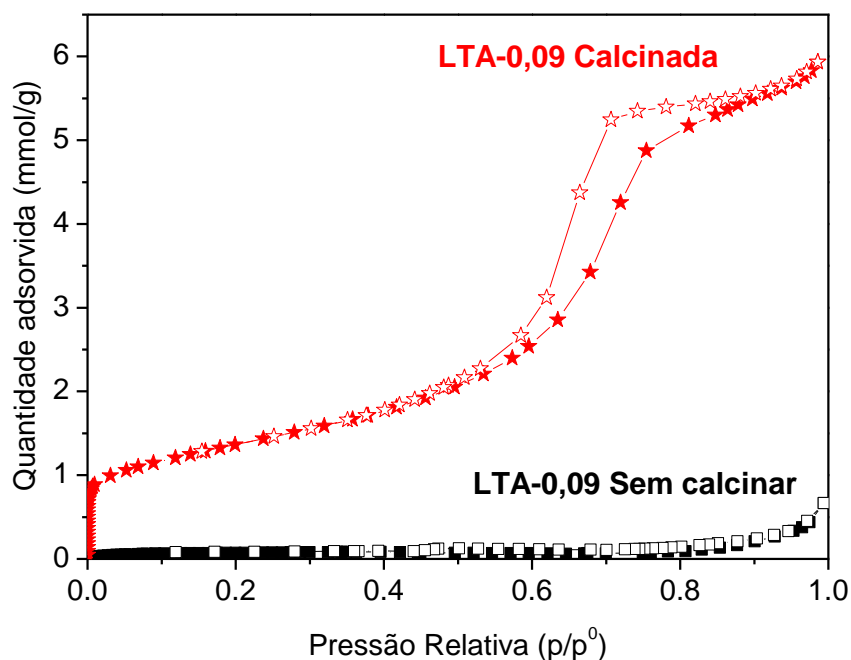


Fonte: própria.

4.1.3 Fisissorção de Nitrogênio a -196°C

A Figura 18 apresenta as isotermas de fisissorção de nitrogênio a -196 °C da amostra LTA-0,09 antes e depois de calcinada. Os resultados mostram que, durante a síntese dessa zeólita na presença do TPOAC, esse organossilano é incorporado entre os cristalitos, formando aglomerados que são eliminados durante a calcinação. Portanto, esse surfactante tem um papel importante na formação dos poros da zeólita A que, logo após a síntese, eles estão preenchidos com o organossilano TPOAC.

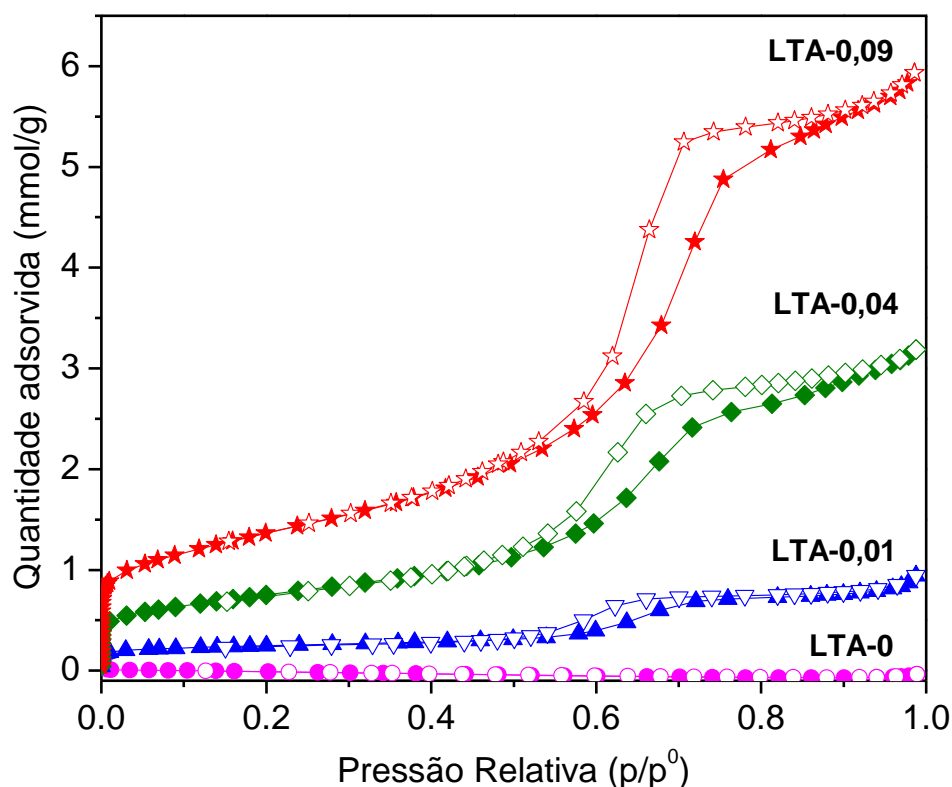
Figura 18- Isoterma de fisissorção de N₂ da zeólita LTA-0,09 antes e após ter sido calcinada.



Fonte: Própria.

A Figura 19 apresenta as isotermas de fisissorção de nitrogênio a -196°C das zeólitas sintetizadas com diferentes teores de TPOAC, após suas calcinações, e da zeólita convencional (LTA-0). A isoterma de adsorção de nitrogênio da zeólita LTA-0 mostra que, nessas condições, sua adsorção é desprezível. Segundo Breck (1964), nessa temperatura as moléculas de nitrogênio se difundem muito lentamente nos microporos dessa zeólita, devido ao diâmetro estreito dos seus microporos (0,42 nm), tornando o tempo para atingir o equilíbrio impraticável. (NGUYEN; BHATIA, 2007; THOMMES, 2007). Além disso, em baixas temperaturas o diâmetro efetivo dos microporos pode ser menor, dificultando ainda mais o acesso das moléculas de nitrogênio (BRECK, 1964).

Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio a -196 °C das zeólitas sintetizadas com diferentes teores de TPOAC ($x= 0-0,09$), após a calcinação.

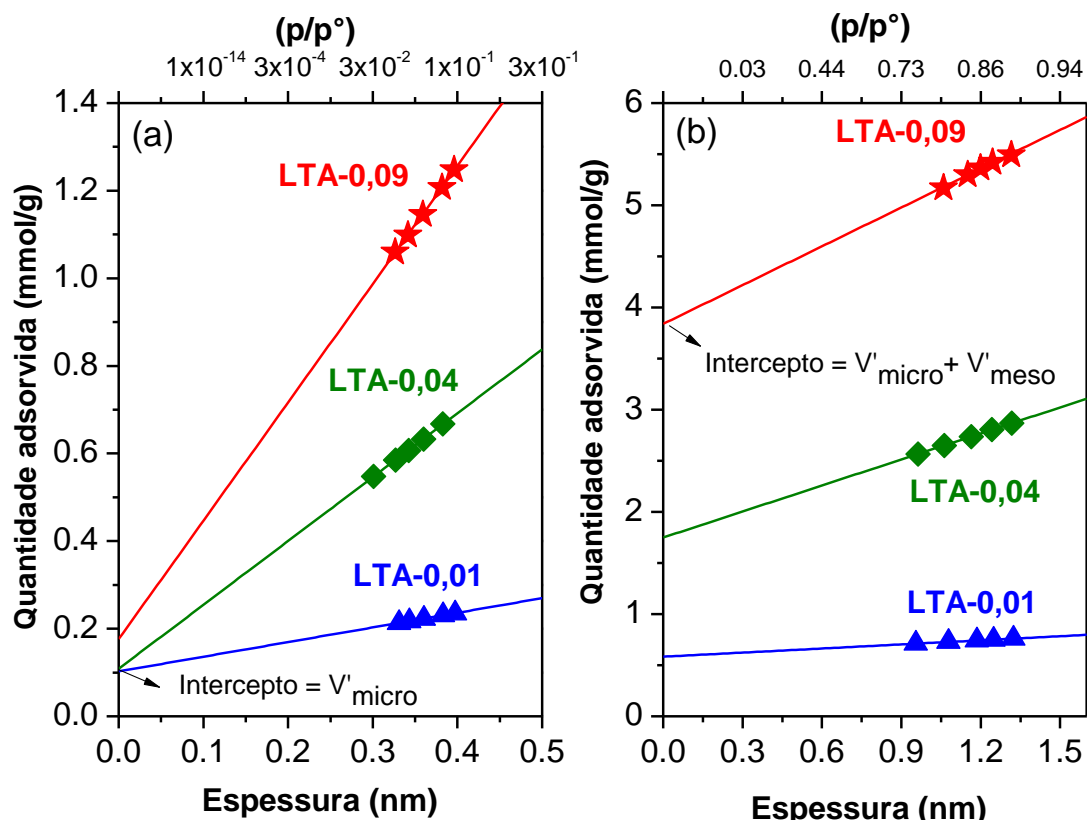


Fonte: própria.

Uma significativa mudança no perfil das isotermas das zeólitas sintetizadas na presença do TPOAC foi constatada pela análise de fisissorção de N₂ a -196°C (Figura 19). Quanto maior a quantidade de TPOAC utilizada maior foi a quantidade adsorvida em pressões relativas intermediárias (centradas em $p/p^0 \sim 0,7$), a qual está associada a condensação capilar em mesoporos. As isotermas dessas zeólitas mostraram ser uma combinação das isotermas do tipo I e IV evidenciando a formação de uma zeólita com micro e mesoporos.

Por meio da fisissorção de nitrogênio e usando o método de t-plot (DE BOER et al., 1965) foi possível realizar a avaliação da superfície externa e total (Apêndice E) das zeólitas, exceto da LTA-0, devido à pouca adsorção do nitrogênio. Além de estimar o volume de microporos (V'_{micro}) e mesoporos (V'_{meso}) (Figura 20).

Figura 20- (a) Ajuste t-plot das zeólitas LTA-x calcinadas, utilizado para determinação do volume de microporos (V'_{micro}). (b) Ajuste t-plot das zeólitas LTA-x para determinação do volume de mesoporos (V'_{meso}).



A Tabela 4 apresenta os valores estimados de volume de microporos e mesoporos, além da superfície externa, total e dos mesoporos das zeólitas calcinadas.

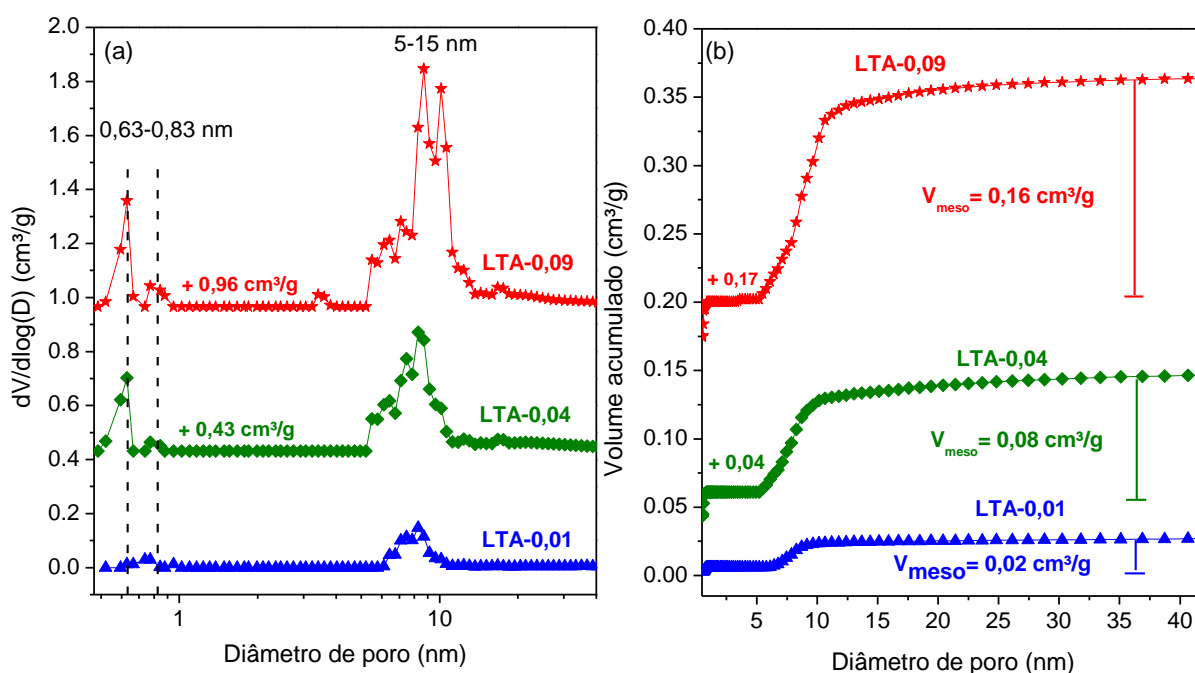
Tabela 4- Propriedades texturais obtidas pela fisissorção de N_2 das zeólitas LTA-x calcinadas

Zeólita	V'_{micro}^a (cm^3/g)	V'_{meso}^a (cm^3/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	$S_{\text{total}}^{(a,c)}$ (m^2/g)	$S_{\text{ext}}^{(a,d)}$ (m^2/g)	$S_{\text{meso}}^{(e)}$ (m^2/g)
LTA-0	*	0	0	*	*	0
LTA-0,01	0,0035	0,02	0,02	11	5	6
LTA-0,04	0,0038	0,06	0,08	54	29	25
LTA-0,09	0,0061	0,13	0,16	99	44	55

(a) Estimado por t-plot; (b) Estimado por NLDFT (Figura 21-b); (c) Superfície total; (d) Superfície das partículas; (e) Superfície dos mesoporos = $S_{\text{total}} - S_{\text{ext}}$ e (*) método não aplicável. Fonte: própria.

Observa-se na Tabela 4 que as zeólitas sintetizadas com maiores teores de TPOAC na mistura reacional, apresentaram maiores volumes de mesoporos e superfície externa. Isto indica que o TPOAC age como um formador de mesoporos, os quais possuem uma distribuição de diâmetro variando de 5 a 15 nm (Figura 21-a).

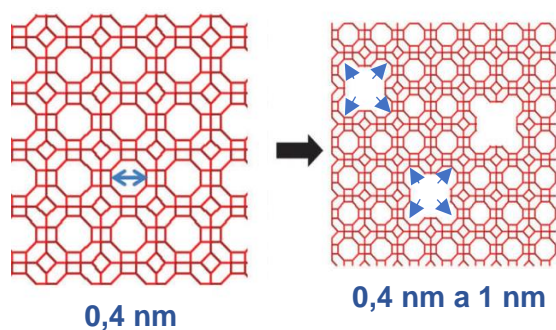
Figura 21 – (a) Distribuição de diâmetro de poros pelo método NLDFT e (b) volume acumulado em poros pelo método NLDFT, das zeólitas LTA-x calcinadas.



Fonte: própria.

Apesar das moléculas de nitrogênio não se difundirem através dos microporos da zeólita 4A, observou-se um aumento da quantidade adsorvida em baixas pressões relativas ($p/p^0 < 0,02$) nas isotermas das zeólitas sintetizadas na presença do TPOAC. Isto provavelmente acontece devido à presença de defeitos formados após a calcinação para remoção do TPOAC, os quais permitem o acesso do nitrogênio à entrada dos microporos, conforme apresentado na Figura 22. O volume de microporos (V_{micro}) acessados pelo nitrogênio corresponde ao valor estimado pelo método t-plot (Figura 20-a) e apresentado na Tabela 4. Além disso, por meio da distribuição de diâmetro de poros (Figura 21), verifica-se que os defeitos formados possuem tamanhos entre 0,63 e 0,83 nm.

Figura 22- Defeitos na estrutura da zeólita, formados após calcinação do TPOAC.

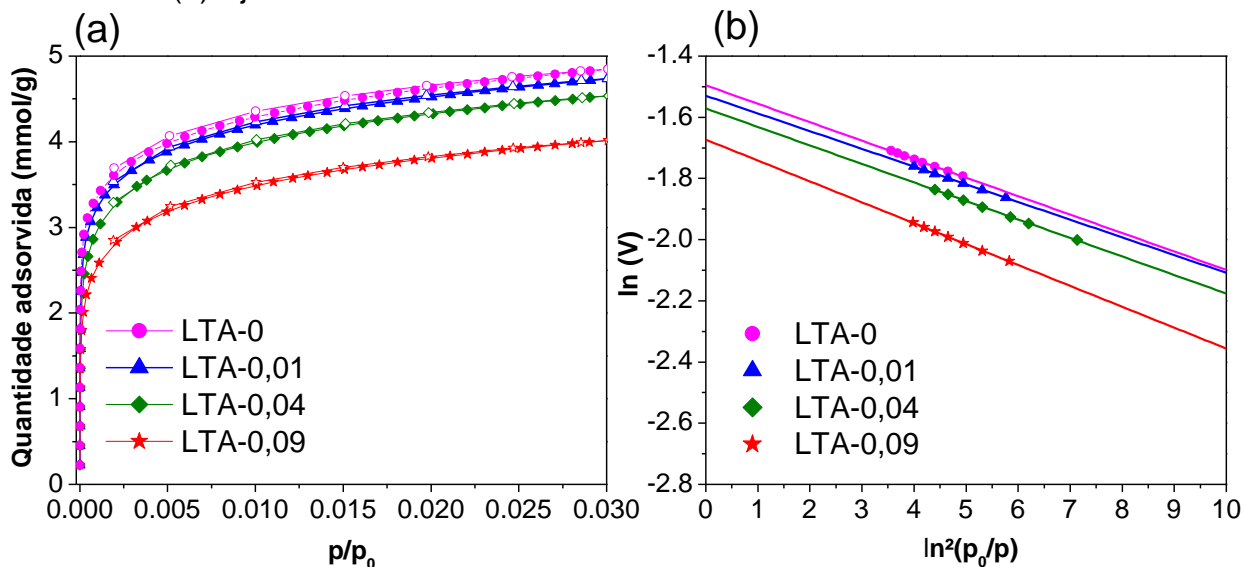


Fonte: MÖLLER; BEIN, 2013 (Adaptado).

4.1.4 Adsorção de CO₂ a 0°C

Uma vez que nas condições de análise de fisissorção de N₂ a -196°C a molécula de nitrogênio não acessa os microporos de 0,4 nm e característicos da zeólita 4A, foram determinadas as isotermas de equilíbrio de adsorção de CO₂ a 0°C para avaliar o volume de microporos das zeólitas calcinadas (GARCÍA-MARTÍNEZ; CAZORLA-AMORÓS; LINARES-SOLANO, 2000) (Figura 23).

Figura 23- (a) Isotermas de adsorção e dessorção de CO₂ a 0°C das zeólitas 4A calcinadas. (b) Ajustes Dubinin–Radushkevich.



Fonte: própria.

O volume de microporos das zeólitas 4A foi estimado por meio do método de Dubinin–Radushkevich (Figura 23-b) utilizando os dados de fisissorção de CO₂, verificando-se que os valores (Tabela 5) correspondem ao esperado para a estrutura LTA (GARCÍA-MARTÍNEZ; CAZORLA-AMORÓS; LINARES-SOLANO, 2000). A zeólita sintetizada na presença de maior teor de TPOAC (x= 0,09) possui menor volume de microporos. Provavelmente isso se deve à diminuição do diâmetro de cristalito a qual conduz a uma maior quantidade de defeitos, devido à maior contribuição da área externa.

Tabela 5- Volume de microporos das zeólitas LTA-x.

Zeólita	V_{micro}^(a) (cm³/g)
LTA-0	0,22
LTA-0,01	0,22
LTA-0,04	0,21
LTA-0,09	0,19

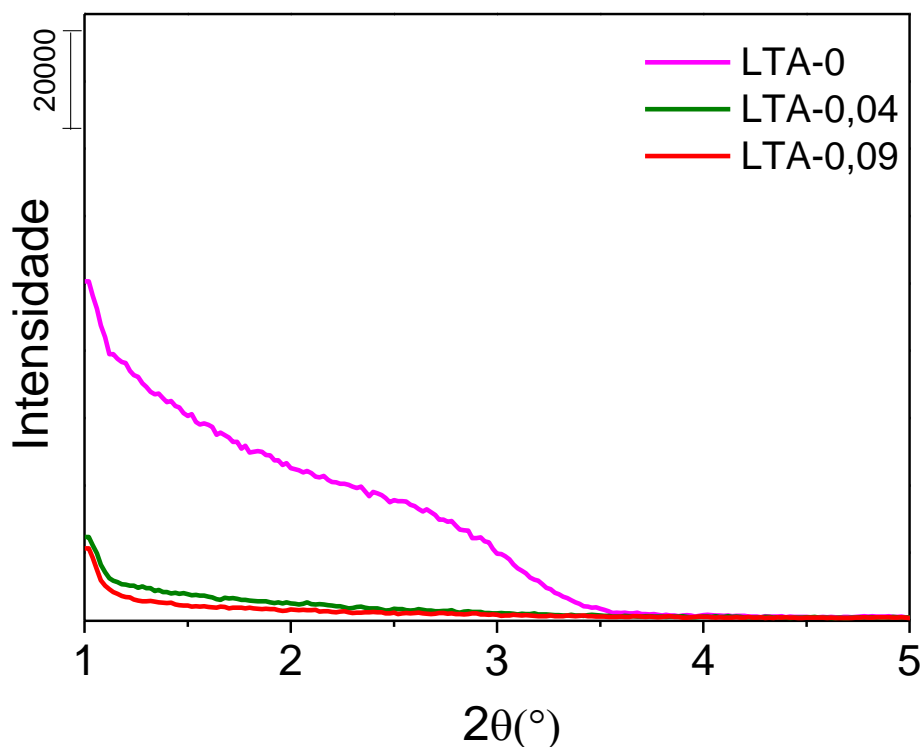
(a) Estimado pela equação de Dubinin–Radushkevich

Fonte: própria.

4.1.5 Organização da mesoporosidade

Materiais com poros paralelos apresentam difratogramas com picos de difração de raios X, referentes a uma família de planos. Como exemplo, tem-se o padrão típico de DRX da MCM-41 (BECK et al., 1992), no qual as reflexões são devido ao arranjo hexagonal dos poros que compõem a estrutura do material (BECK et al., 1992). Para verificar se existe alguma organização dos mesoporos formados nas zeólitas 4A, analisou-se os difratogramas de raios X a ângulos pequenos desses materiais, observando a inexistência de picos de difração que demonstra a ausência de organização dos mesoporos (Figura 24).

Figura 24 - Difratomogramas a ângulos pequenos das zeólitas LTA-x sem calcinar.

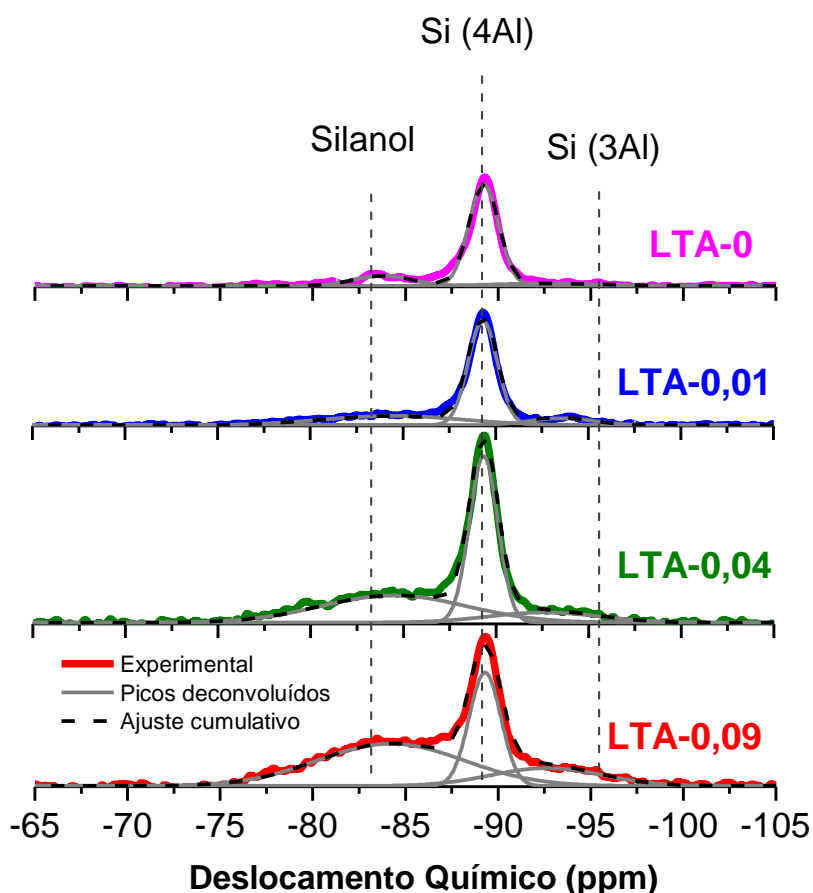


Fonte: própria.

4.1.6 MAS-RMN de ^{29}Si e ^{27}Al

Nos espectros de RMN de ^{29}Si (Figura 25), o deslocamento químico em $\delta = -89,3$ ppm evidencia que as zeólitas sintetizadas consistem principalmente de unidades de construção $\text{Si}(\text{OAl})_4$, ou seja, átomos de silício ligados a quatro tetraedros de alumínio por meio de um átomo de oxigênio. Verificou-se também a existência de uma pequena parcela de unidades de construção $\text{Si}(\text{OAlOSi})_3$, indicadas pelo deslocamento em $\delta = -94,5$ ppm (ENGELHARDT, 2001; ENGELHARDT G, 1987; STEPANOV, 2016). O deslocamento largo em $\delta = -83,5$ ppm é referente a grupos silanóis (LEUNG et al., 2015; PRICE; LEUNG; SARTBAEVA, 2017) que ficou mais evidente nas zeólitas sintetizadas com maior teor de TPOAC, uma vez que essas possuem maior superfície externa e presença de mesoporos.

Figura 25- Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das zeólitas LTA-x calcinadas.



Fonte: Própria.

Por meio da deconvolução dos picos localizados em -89,3 ppm e -94,5 ppm nos espectros de RMN de ^{29}Si (Figura 25), determinou-se as razões Si/Al estruturais das zeólitas (Tabela 6). Ambas as razões Si/Al estão próximas a 1, conforme razão esperada para a estrutura LTA (BRECK, 1974). O teor de alumínio na rede das zeólitas sintetizadas na presença do TPOAC variou no máximo em 4%.

Tabela 6- Razão Si/Al de rede das zeólitas LTA-x calcinadas

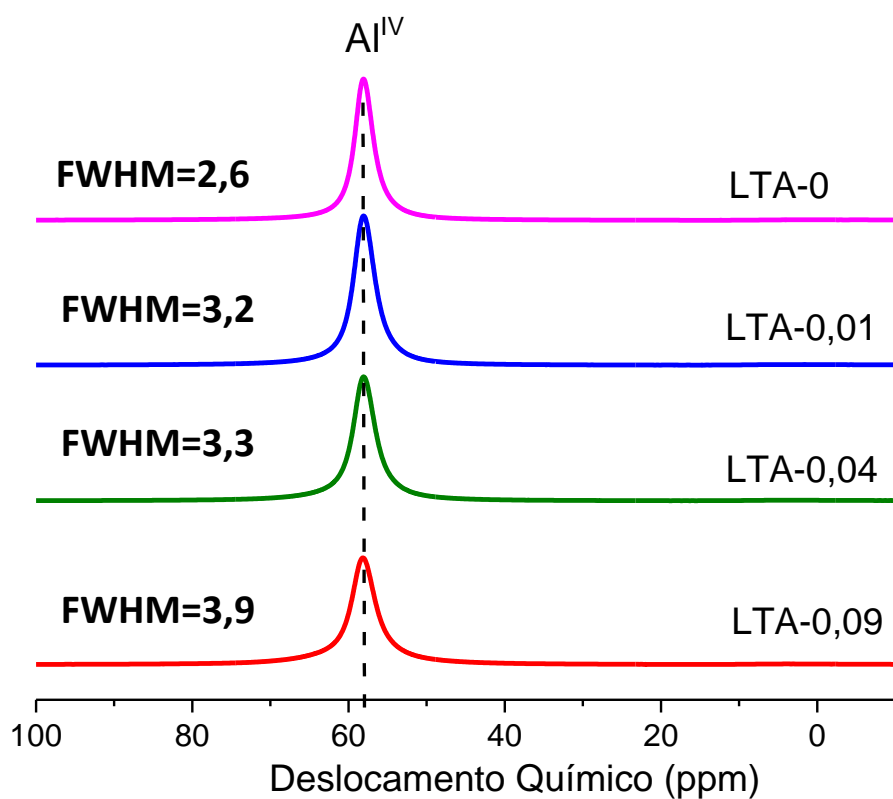
Zeólitas	Si/Al ^(a) estrutural	Al (%)
LTA-0	1,02	0,50
LTA-0,01	1,03	0,49
LTA-0,04	1,05	0,49
LTA-0,09	1,10	0,48

(a) Estimado por MAS-RMN de ^{29}Si

Fonte: Própria.

Pela análise dos espectros de RMN de ^{27}Al (Figura 26), verifica-se a presença de um único sinal centrado em $\delta = 58$ ppm, referente a alumínio tetracoordenado na estrutura zeolítica (Al^{IV}). Além disso, foi observado um alargamento dos picos, provavelmente devido a distorções de simetria nas ligações dos átomos de Al (SMAIHI; BARIDA; VALTCHEV, 2003), demonstrando que a estrutura possui uma menor organização, conforme também identificado pela redução da intensidade relativa determinada pelos difratogramas de raios X. O sinal centrado em $\delta = 0$ ppm, referente a espécies de alumínio octaédrico, não foi detectado, sugerindo que todos os átomos de alumínio estão na rede zeolítica.

Figura 26- Espectros de MAS-RMN de ^{27}Al das zeólitas LTA-x, calcinadas.



Fonte: própria.

4.1.7 Análise Química Elementar

As razões Si/Al e Na/Al globais foram determinadas a partir dos teores elementares de Si, Al e Na, obtidos por meio da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7- Composição química das zeólitas LTA-x sintetizadas.

Zeólitas	Si/Al^(a) Global	Na/Al
LTA-0	1,08 ± 0,03	0,99 ± 0,04
LTA-0,01	1,10 ± 0,07	0,96 ± 0,04
LTA-0,04	1,1 ± 0,1	0,98 ± 0,05
LTA-0,09	1,11 ± 0,04	0,94 ± 0,04

(a) Estimada por EDS

Fonte: própria.

As razões Si/Al globais (Tabela 7) e estruturais (Tabela 6) são similares, confirmando a ausência de átomos de alumínio fora da estrutura, observada também pela análise de RMN de ²⁷Al. Além disso, as razões Na/Al também estão próximas a 1, uma vez que átomos de alumínio estruturais geram uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion sódio (Na⁺).

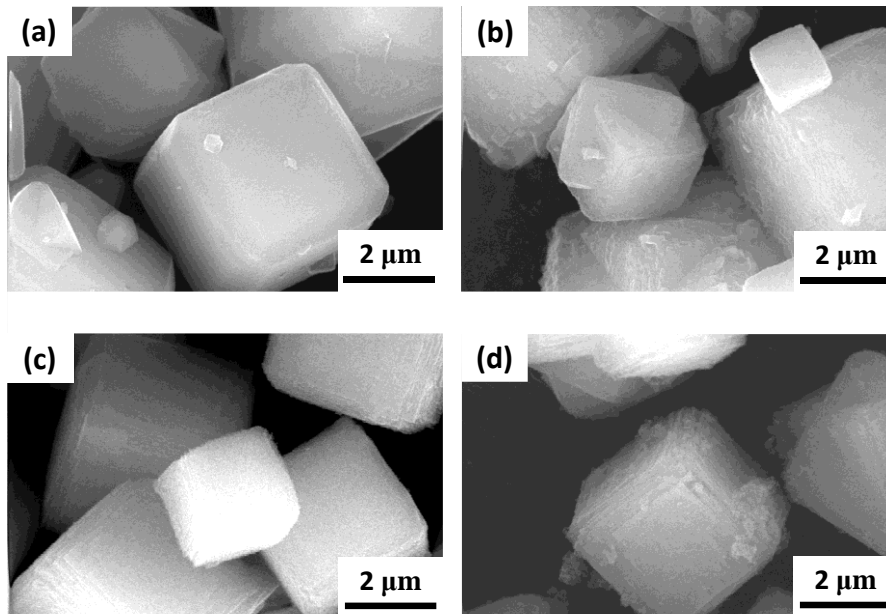
4.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A zeólita convencional 4A sintetizada (LTA-0), exibiu hábito cristalino cúbico de bordas truncadas e superfície lisa, morfologia típica das zeólitas de estrutura LTA, apresentada na micrografia da Figura 27 (a).

As Figuras 27 (b - d) apresentam as micrografias das zeólitas sintetizadas com diferentes teores de organossilano (TPOAC). É possível observar que as zeólitas sintetizadas com adição de TPOAC mantiveram o hábito cristalino cúbico, porém foi observada que a superfície dessas partículas se tornou rugosas. Isso provavelmente se deve ao afastamento dos cristalitos provocado pela ancoragem do TPOAC na sua superfície, sendo tal comportamento observado também por Meng et al., (2013). A rugosidade da superfície da zeólita LTA-0,09 foi melhor visualizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Apêndice F). Não foi possível encontrar regiões menos densas em que os poros que se formaram no interior da partícula na

presença do TPOAC pudessem ser visualizados. No entanto, a inserção de mesoporos foi confirmada por meio da análise de fisissorção de N₂, conforme discutido anteriormente.

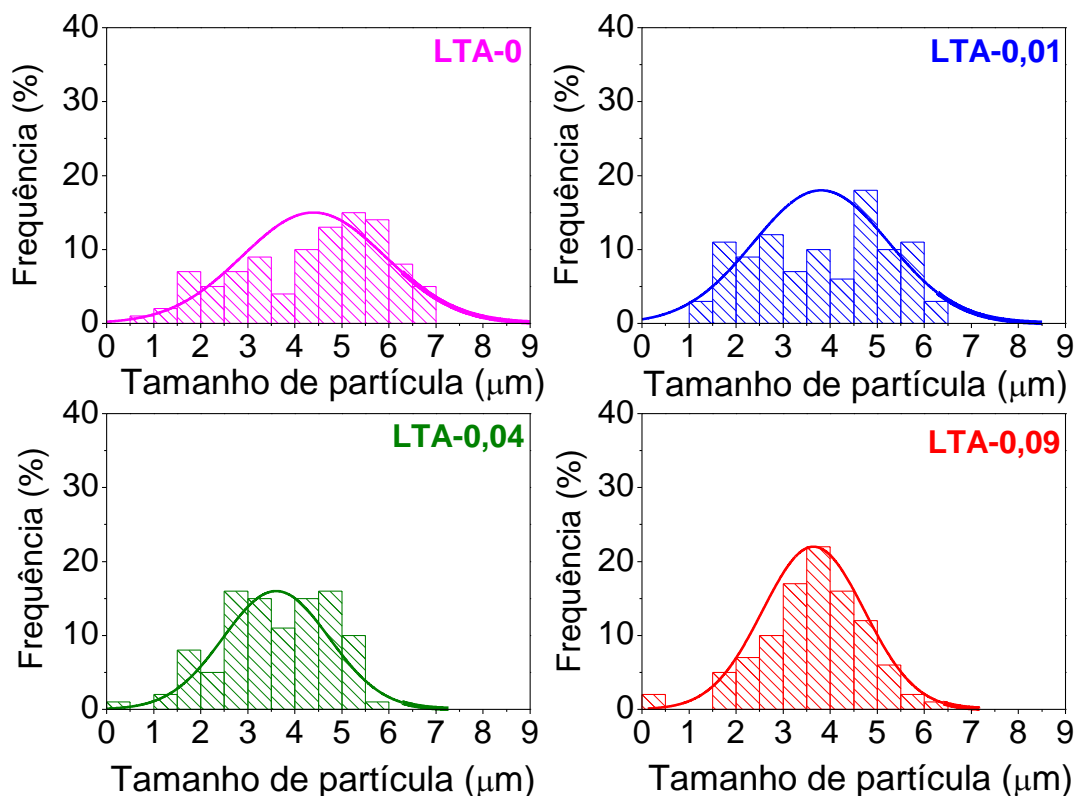
Figura 27- Imagens de Micrografia das zeólitas LTA-x: a) x = 0; b) x = 0,01; c) x = 0,04 e x = 0,09 calcinadas.



Fonte: própria.

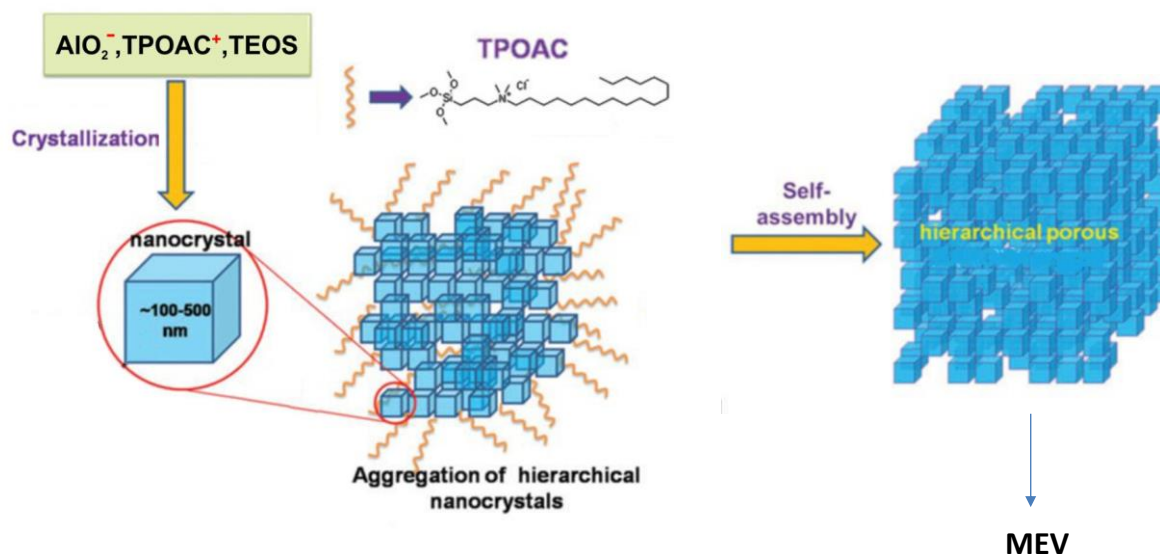
Por meio da distribuição do tamanho da partícula (Figura 28), observa-se que as zeólitas sintetizadas com maiores quantidades de TPOAC possuem uma distribuição mais homogênea do tamanho. O tamanho médio das partículas das zeólitas LTA-x, estão apresentadas no Apêndice G.

Figura 28- Distribuição do tamanho das partículas da zeólita A.



Diante das caracterizações apresentadas, acredita-se que os mesoporos são formados nas zeólitas seguindo o mesmo mecanismo apresentado por Sun et al., (2014) para formação de mesoporos na SAPO-34 utilizando o organossilano TPOAC. Segundo esse mecanismo (Figura 29), durante a cristalização o surfactante organossilano ancora na superfície dos cristalitos promovendo um efeito de cobertura, impedindo o crescimento adicional dos cristalitos, além de distanciá-los originando mesoporos intercristalinos. Os cristalitos formam aglomerados que originam as partículas cúbicas com rugosidade na superfície, conforme visualizado por MEV e MET.

Figura 29 – Mecanismo de formação dos mesoporos nas zeólitas LTA-x sintetizadas.



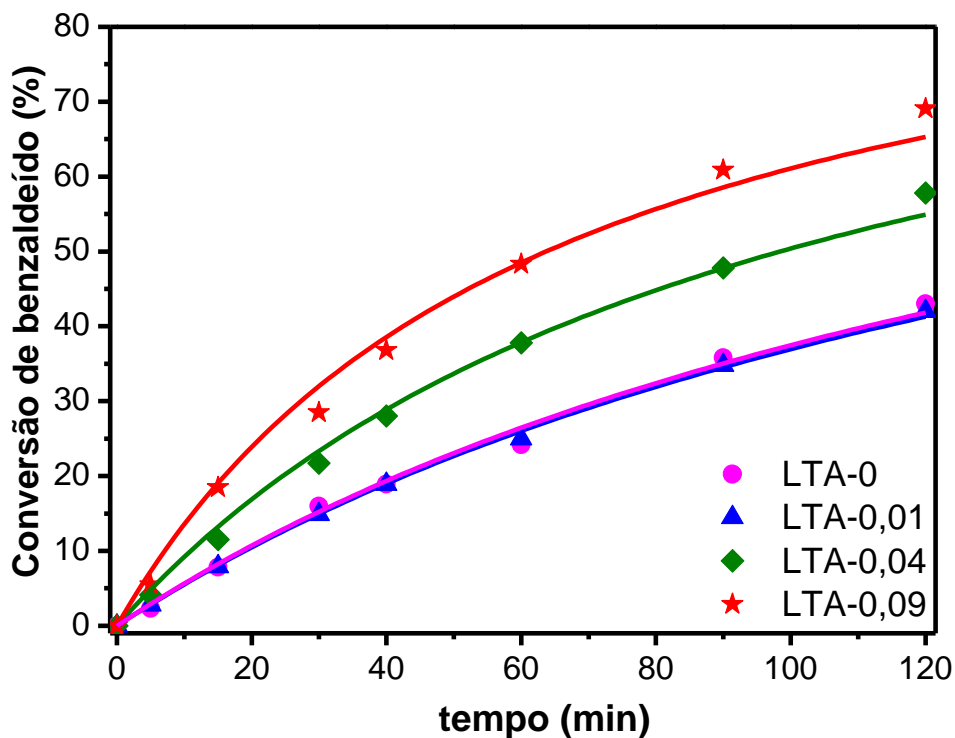
Fonte: (SUN et al., 2014).

4.2 AVALIAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A SINTETIZADAS NA PRESENÇA DO TPOAC

Para avaliar a atividade catalítica das zeólitas 4A, foi utilizada como reação modelo a condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila produzindo o 3-fenil-2-ciano-acrilato de etila e água (Esquema 1). Essa reação é altamente influenciada pela acessibilidade aos sítios catalíticos, devido ao grande tamanho das moléculas envolvidas.

À medida que se aumentou o teor de TPOAC usado na síntese das zeólitas, maiores conversões foram alcançadas (Figura 30), o que também foi evidenciado pelas constantes cinéticas (Tabela 8) obtidas pelo ajuste do modelo de segunda ordem irreversível (Apêndice H, Equação H.1) aos dados de conversões experimentais.

Figura 30- Conversões das zeólitas LTA-x na reação de condensação de Knoevenagel na temperatura de 70°C e o ajuste para o modelo de reação de segunda ordem, irreversível (linhas contínuas).



Fonte: própria.

A Tabela 8 também apresenta os valores das taxas da conversão, utilizadas para determinação do TOF_0 . Nota-se que há um pronunciado aumento do TOF_0 ao sintetizar as zeólitas com maiores teores de TPOAC, sendo o da zeólita LTA-0,09 em torno de 2,5 vezes maior em relação ao TOF_0 da zeólita convencional (LTA-0). Nota-se que as zeólitas LTA-0 e LTA-0,01 possuem valores de TOF_0 semelhantes, provavelmente porque a quantidade de mesoporos formados na LTA-0,01 foi pequena ($S_{meso} = 6 \text{ m}^2/\text{g}$) quando comparada às zeólitas LTA-0,04 e LTA-0,09, sendo esta quantidade insuficiente para aumentar a atividade catalítica.

Tabela 8- Desempenho catalítico das zeólita LTA-x na condensação de Knoevenagel na temperatura de 70°C.

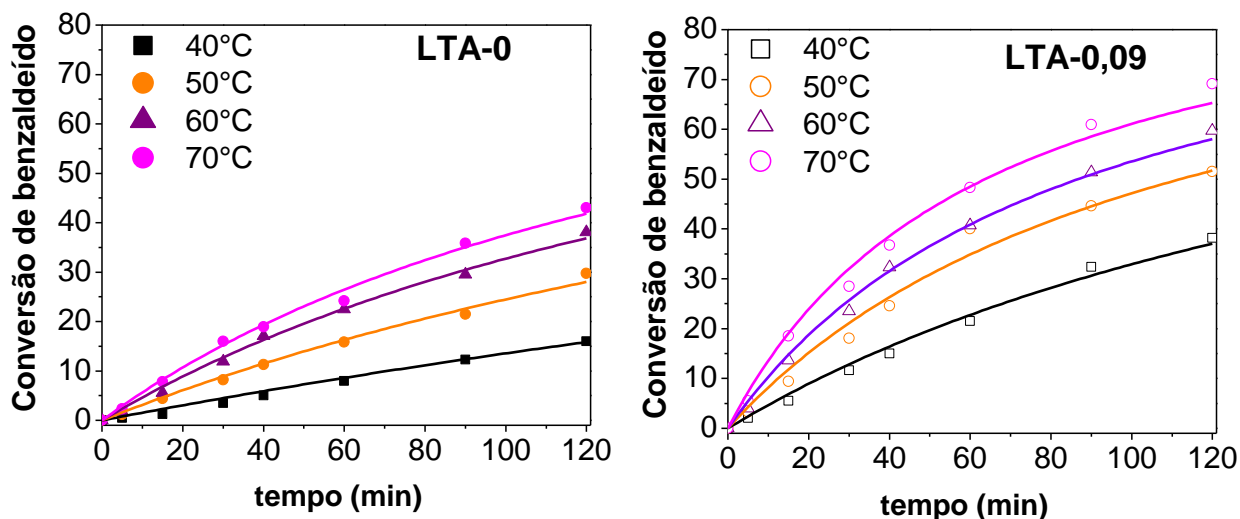
Zeólita	K₂ (L. mol⁻¹.min⁻¹)	R²	(dx/dt)₀ (10⁻². min⁻¹)	TOF₀ (min⁻¹)
LTA-0	0,0110	0,995	0,60	0,17
LTA-0,01	0,0105	0,999	0,59	0,16
LTA-0,04	0,0181	0,995	1,0	0,28
LTA-0,09	0,0280	0,991	1,6	0,44

Fonte: própria.

O aumento no valor do TOF₀ das zeólitas sintetizadas com maior teor de TPOAC poderia ser devido a três fatores: quantidade, força e acessibilidade dos sítios básicos. Os sítios básicos das zeólitas estão associados aos ânions oxigênio pertencentes a rede, os quais são gerados pela inserção de átomos de alumínio na estrutura zeolítica, logo a quantidade de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio estruturais (BARTHOMEUF, 2003; MARTINS; CARDOSO, 2006). Uma vez que, o teor Al de rede é praticamente o mesmo para todas estas zeólitas (Tabela 6), o número de sítios básicos das zeólitas sintetizadas com diferentes teores de TPOAC também permaneceu praticamente constante. Por sua vez, a força dos sítios aniônicos depende principalmente da acidez do cátion compensador de carga e do teor de alumínio na rede zeolítica (BARTHOMEUF, 2003; MARTINS; CARDOSO, 2006). Como o cátion compensador de carga (Na⁺) é o mesmo e o teor de alumínio é praticamente constante, pode-se supor que a força dos sítios básicos permaneceu inalterada. Portanto, as conversões crescentes observadas na Figura 30 se devem pela melhoria da acessibilidade das moléculas dos reagentes aos sítios ativos. E, essa melhoria, se deve ao surgimento e aumento da mesoporosidade e da superfície externa das zeólitas, causados pela utilização do organossilano TPOAC na síntese, conforme apresentadas na Tabela 4.

Para determinar a energia de ativação da reação de Knoevenagel na presença das zeólitas LTA-0 e LTA-0,09, determinou-se inicialmente as constantes cinéticas em diferentes temperaturas, por meio do ajuste do modelo cinético da reação de segunda ordem irreversível (Apêndice H, Equação H.1) aos dados de conversões experimentais (Figura 31).

Figura 31 - Conversões das zeólitas (a) LTA-0 e (b) LTA-0,09 na reação de condensação de Knoevenagel em diferentes temperaturas e o ajuste para o modelo de reação de segunda ordem irreversível (linhas contínuas).



Fonte: própria.

A Tabela 9 apresenta o valor das constantes cinéticas determinadas, além dos coeficientes de correlação para cada ajuste.

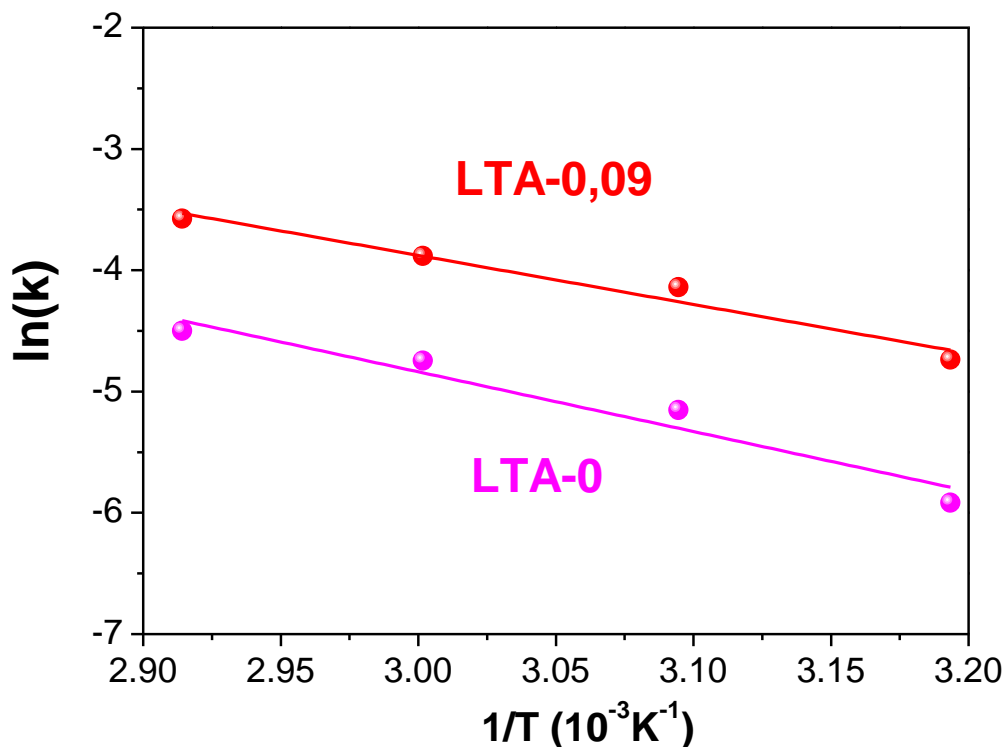
Tabela 9- Constantes cinéticas da reação com a zeólita LTA-0 e LTA-0,09 em diferentes temperaturas.

Zeólita	LTA-0		LTA-0,09		
	T (°C)	k_2 (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	k_2 (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
	40	0,0027	0,987	0,0088	0,992
	50	0,0058	0,993	0,016	0,983
	60	0,0087	0,996	0,0206	0,996
	70	0,0110	0,995	0,0280	0,991

Fonte: própria.

A partir do valor desses parâmetros, obteve-se a energia de ativação pelo gráfico da equação de Arrhenius linearizada (Figura 32), sendo os valores obtidos apresentados na Tabela 10.

Figura 32- Gráfico de Arrhenius utilizado para determinação da energia de ativação LTA-0 e LTA-0,09.



Fonte: própria.

Como se observa, a energia de ativação da reação catalisada pela zeólita contendo mesoporos (LTA-0,09) é inferior em relação à catalisada pela zeólita convencional (LTA-0). Essa diminuição provavelmente se deve à presença dos mesoporos, os quais diminuem a energia de ativação da difusão (CORMA, 1995; LI; VALLA; GARCIA-MARTINEZ, 2014) e, conseqüentemente, a energia de ativação da reação. Dessa forma, os mesoporos reduzem as limitações difusionais das moléculas, facilitam o acesso aos sítios catalíticos e, portanto, diminuem as barreiras de energia a serem superadas para que as reações ocorram.

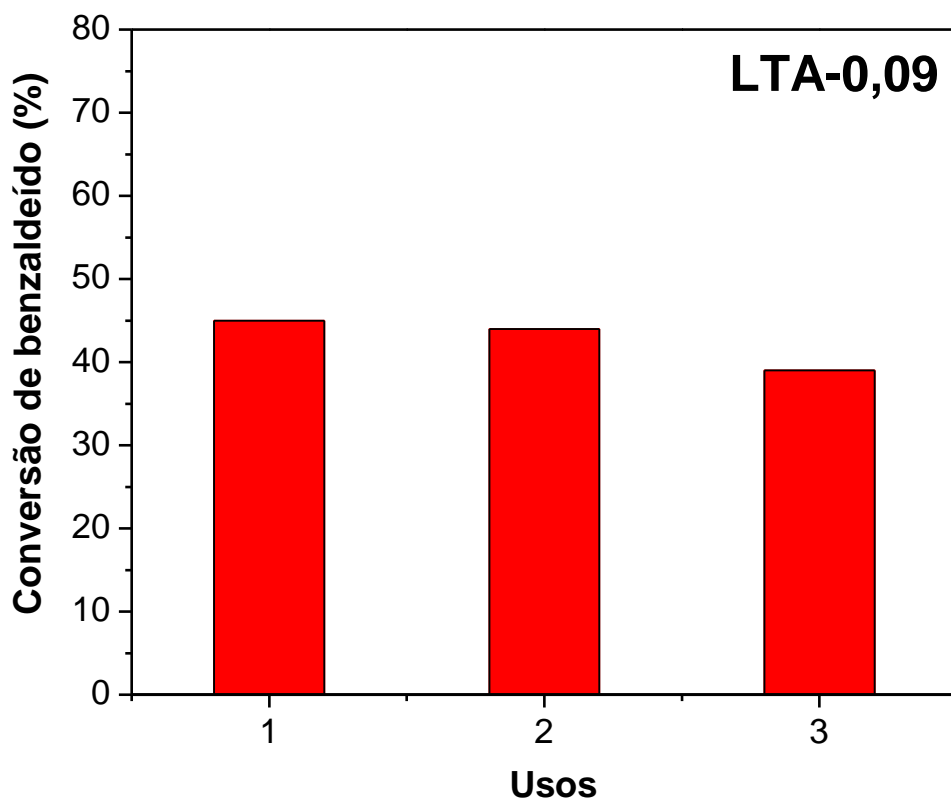
Tabela 10- Energia de ativação da reação de condensação de Knoevenagel catalisada pelas zeólitas LTA-x.

Zeólita	Ea (kJ.mol⁻¹)	R²
LTA-0	40,9	0,952
LTA-0,09	33,6	0,971

Fonte: própria.

Após 3 usos consecutivos (Figura 33), cerca de 90% da conversão inicial permanece. Além disso, verificou-se que a estrutura da zeólita LTA-0,09 foi mantida após seu reaproveitamento (Apêndice I), mostrando que este catalisador é estável e promissor para aplicações em catálise básica heterogênea, uma vez que pode ser recuperado e reutilizado.

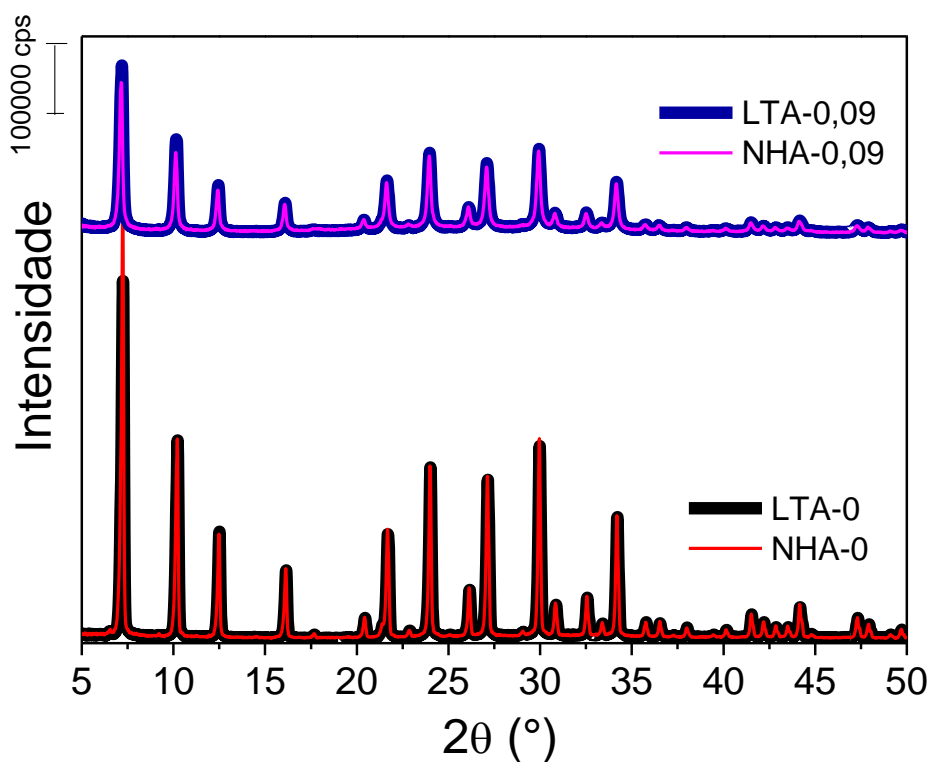
Figura 33 - Avaliação da estabilidade catalítica da LTA-0,09 após 1h de reação e na temperatura de 70°C.



4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 4A TRATADAS COM APTMS

Por meio da análise dos difratogramas de raios X das zeólitas tratadas com APTMS (NHA-0 e NHA-0,09) e das suas precursoras (LTA-0 e LTA-0,09) (Figura 34), nota-se que a estrutura da zeólita foi preservada após o tratamento.

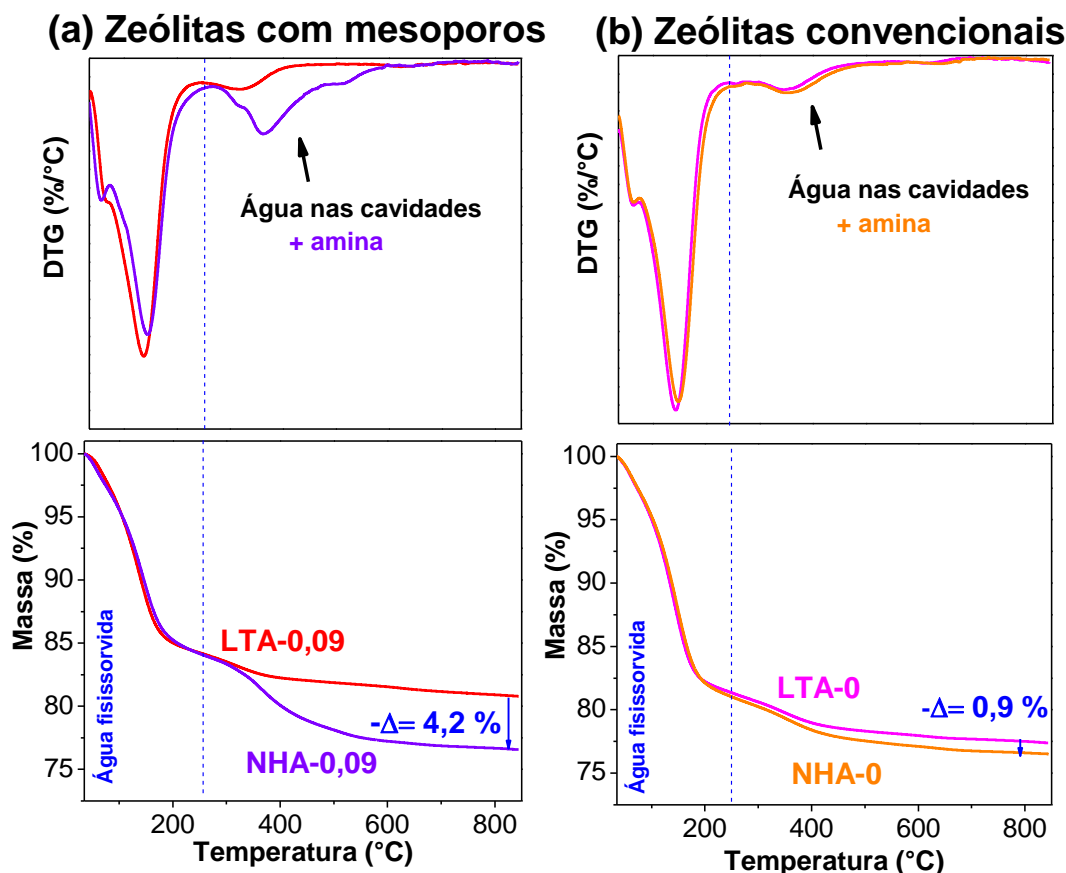
Figura 34- Difratomogramas de raios X da zeólita convencional (LTA-0) e com mesoporos (LTA-0,09) tratadas com APTMS.



Fonte: própria.

A análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (Figura 35), sugere que a zeólita com mesoporos possui maior capacidade de ancoragem de propilamina. Pois um aumento de 4,2 % na perda de massa foi observado quando a zeólita LTA-0,09 foi tratada com APTMS (Figura 35-a), enquanto a zeólita convencional tratada com APTMS apresentou um aumento da perda de massa de apenas 0,9 % (Figura 35-b).

Figura 35 - Termogramas e curvas DTG em atmosfera oxidante (a) das zeólitas com mesoporos não tratada (LTA-0,09) e tratada com APTMS (NHA-0,09) e (b) das zeólita convencionais, tratada (NHA-0) e não tratada (LTA-0) com APTMS.

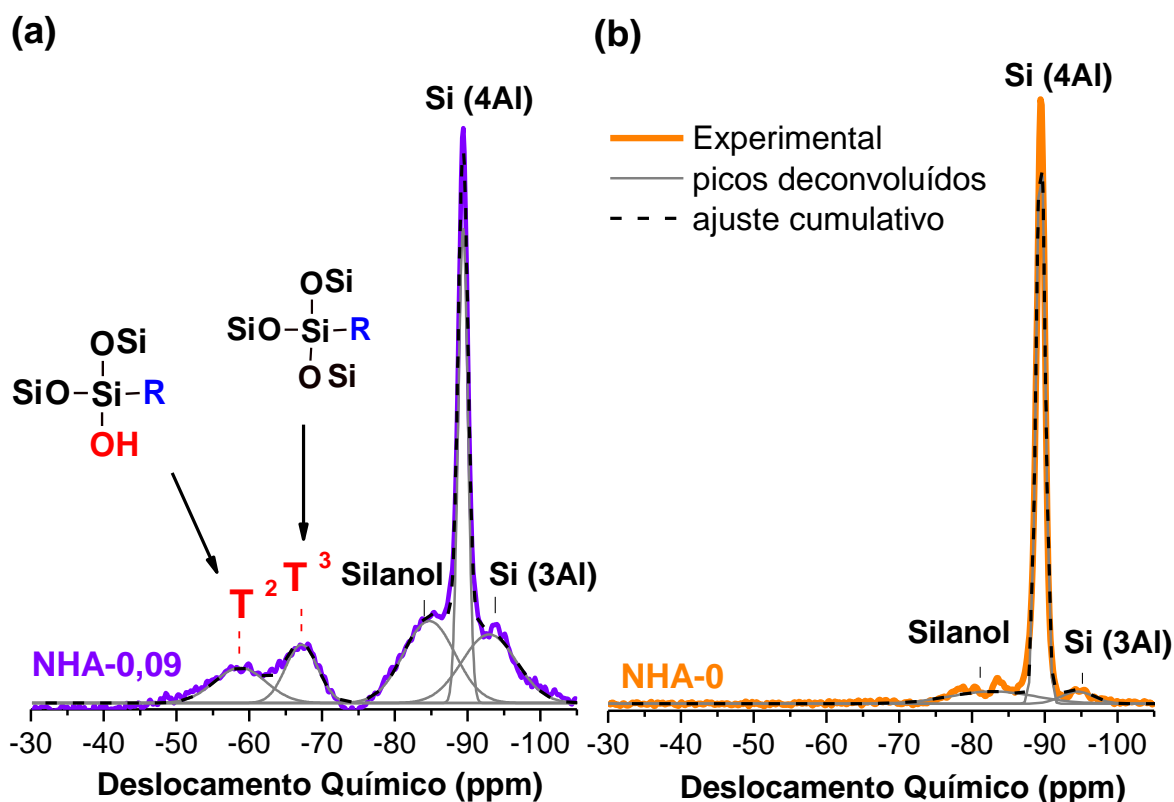


Fonte: própria.

No espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita NHA-0,09 (Figura 36), são observados dois sinais em torno de -58 e -67 ppm, os quais estão relacionados à presença de carbono ligado ao silício (sinal do tipo T), comprovando que ocorreu a funcionalização da superfície da zeólita contendo mesoporos inter cristalinos. Além disso, as unidades T^3 correspondem a núcleos de silício saturados com pontes de siloxano e as unidades T^2 a átomos com um único grupo silanol (SANZ-PÉREZ et al., 2019). Por outro lado, no espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita NHA-0, não foi observada a presença de sinais do tipo T, indicando que neste caso não ocorreu a funcionalização da superfície dessa zeólita. Esse resultado provavelmente se deve à maior fração de grupos silanóis contidos na zeólita com mesoporos (LTA-0,09) em relação à convencional (Figura 25), o que aumenta sua capacidade de ancoragem de propilamina, uma vez que essa funcionalização ocorre pela reação do silano com os grupos silanóis (GE et al., 2014). Considerando o grau de funcionalização das zeólitas como sendo a área

relativa do sinal do tipo T, obteve-se que o grau de funcionalização da zeólita NHA-0,09 vale 23%.

Figura 36- Espectros de RMN de ^{29}Si das zeólitas (a) NHA-0 e NHA-0,09.

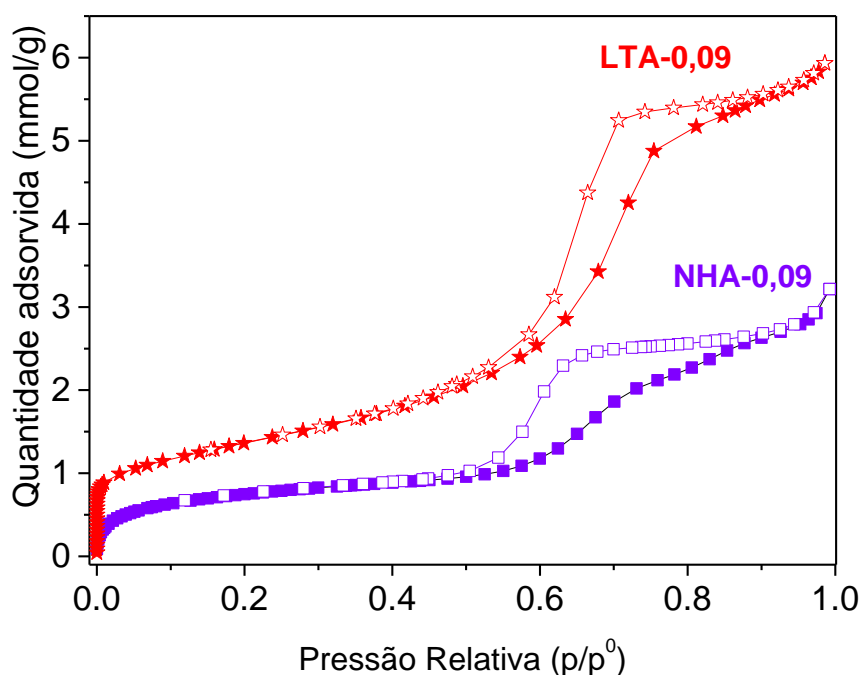


Fonte: própria.

A presença de nitrogênio e carbono na zeólita funcionalizada com APTMS (NHA-0,09) foi confirmada por análise química elementar, obtendo-se $3,293 \pm 0,006$ mmol/g de carbono e $0,946 \pm 0,005$ mmol/g de nitrogênio (C/N=3,5).

Para determinação das propriedades texturais da zeólita NHA-0,09, realizou-se análises de adsorção de N_2 a -196°C . Comparando sua isoterma com a da zeólita LTA-0,09, observou-se uma redução significativa na quantidade adsorvida em pressões relativas intermediárias (centradas em $p/p^0 \sim 0.7$), a qual é referente ao preenchimento dos mesoporos (Figura 37). Por meio do gráfico do volume acumulado em poros determinado pelo método NLDFT (Figura 38-a), verificou-se que o volume de mesoporos da zeólita LTA-0,09 foi reduzido pela metade após sua funcionalização com APTMS, indicando que certa quantidade da amina ancorada bloqueia a abertura dos mesoporos da zeólita NHA-0,09.

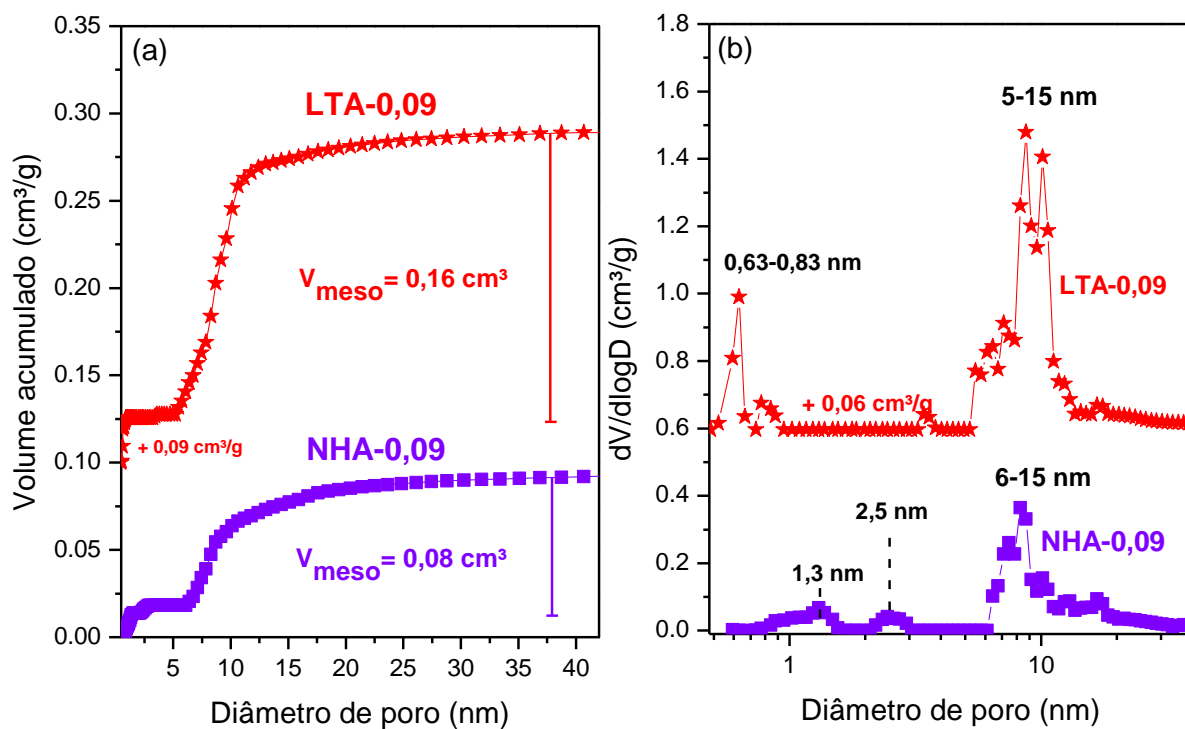
Figura 37- Isotermas de fisissorção de nitrogênio da zeólita com mesoporos e funcionalizada com propilamina (NHA-0,09) e da sua precursora (LTA-0,09).



Fonte: própria.

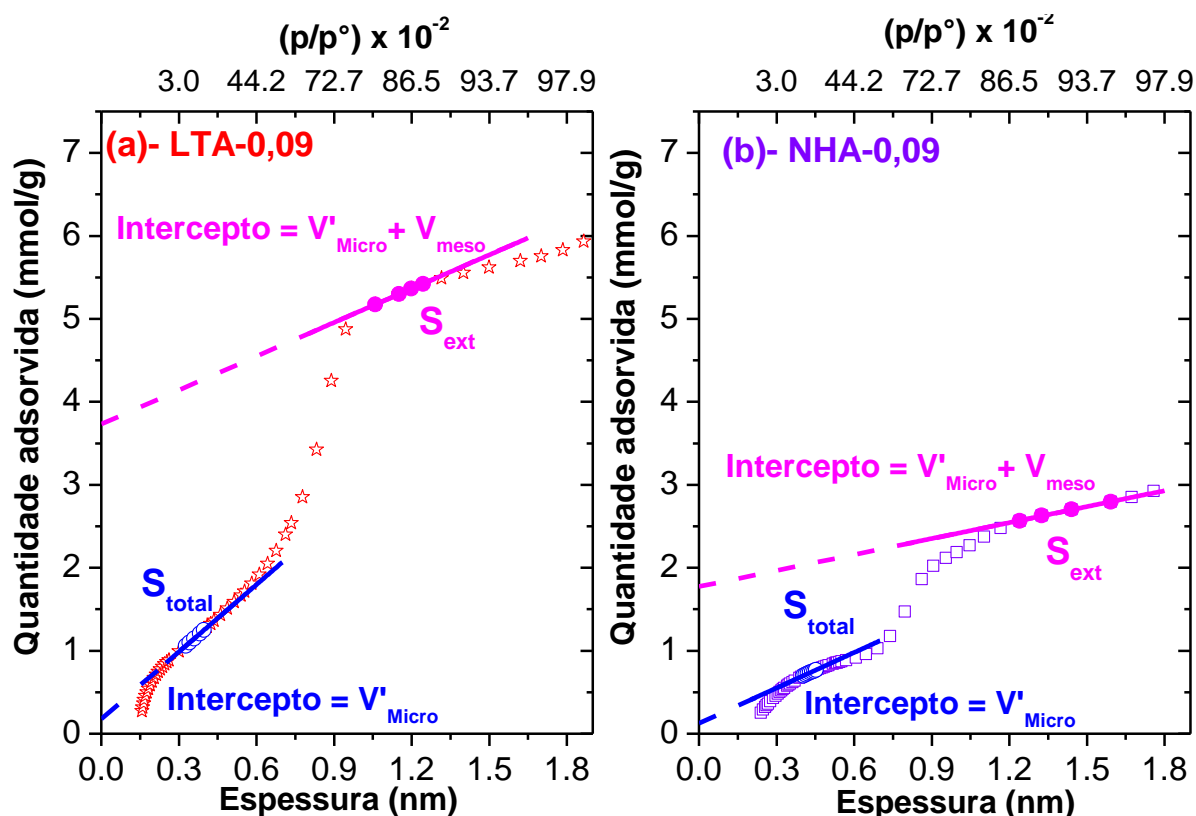
Pela distribuição de diâmetro de poros pelo método NLDFT (Figura 38-b), nota-se que a quantidade de mesoporos com diâmetros em torno de 5-15 nm da zeólita LTA-0,09 foi reduzida após sua funcionalização. Verifica-se também que a zeólita funcionalizada (NHA-0,09) possui poros com diâmetro em torno de 1,3 e 2,5 nm, os quais não existiam na zeólita precursora (LTA-0,09) e provavelmente são decorrentes do preenchimento dos mesoporos de 5-15 nm da LTA-0,09 com grupos propilamina ancorados. Vale ressaltar, que os defeitos com diâmetros em torno de 0,63 a 0,83 nm da zeólita LTA-0,09 foram bloqueados pela propilamina.

Figura 38- (a) volume acumulado em poros das zeólitas LTA-0,09 e NHA-0,09 e (b) distribuição de diâmetro de poros pelo método NLDFT.



Utilizando o método de t-plot (DE BOER et al., 1965) foi possível realizar a avaliação da superfície externa e total da zeólita NHA-0,09, além de estimar o volume de microporos acessíveis pelo nitrogênio (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}), sendo os valores comparados aos obtidos para zeólita LTA-0,09 (Figura 39 e Tabela 11).

Figura 39- Curva t-plot (a) zeólita LTA-0,09 e (b) zeólita NHA-0,09.



Verifica-se que ao tratar a zeólita LTA-0,09 com APTMS, ocorre uma redução em torno de 49% da superfície total, uma vez que a funcionalização ocorre pela reação do silano com os grupos silanóis de superfície. Também foi observada uma redução do volume de microporos estimado pelo método t-plot (V'_{micro}), este resultado provavelmente se deve ao bloqueio dos defeitos acessíveis ao nitrogênio (0,63-0,83 nm), causado pelo material orgânico.

Tabela 11- Propriedades texturais das zeólitas LTA-0,09 e NHA-0,09.

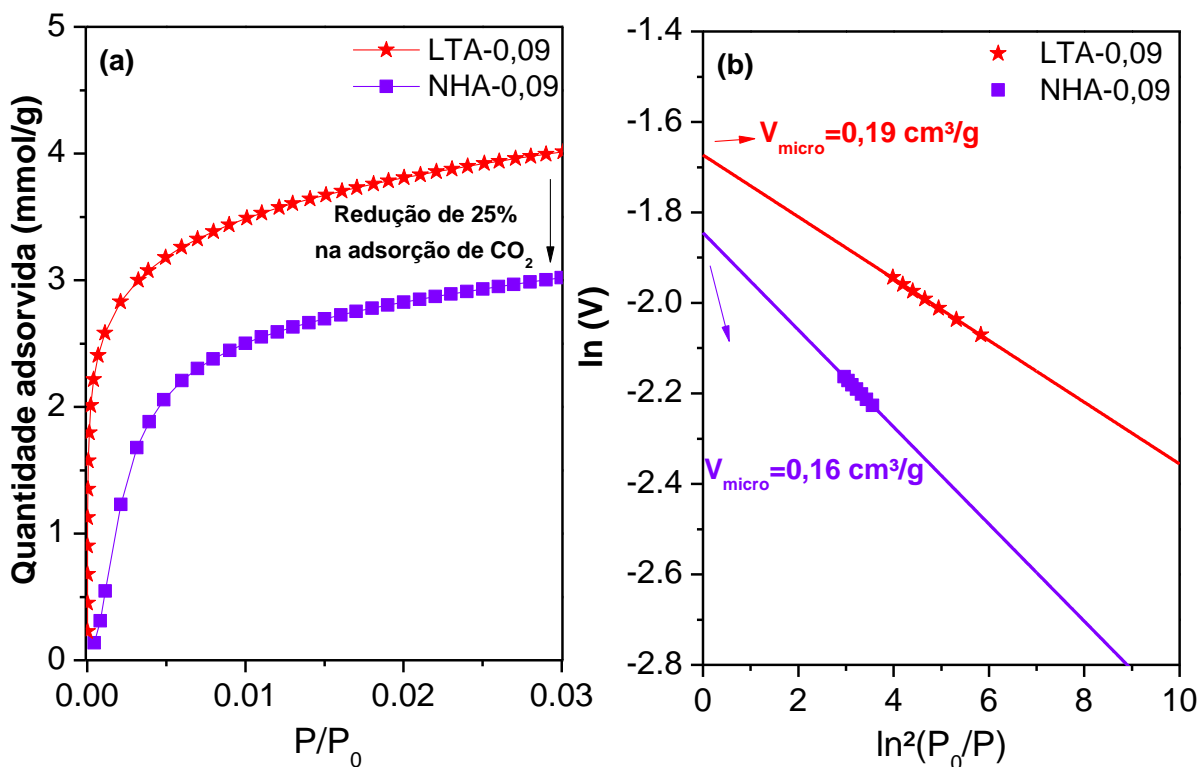
Zeólita	V'_{micro}^a	V'_{meso}^a	V_{meso}^b	$S_{total}^{(a,c)}$	$S_{ext}^{(a,d)}$	$S_{meso}^{(e)}$
	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(m^2/g)	(m^2/g)	(m^2/g)
LTA-0,09	0,0061	0,13	0,16	99	44	55
NHA-0,09	0,0043	0,06	0,08	49	22	27

(a) Estimado por t-plot; (b) Estimado por NLDFT (Figura 38-a); (c) Superfície total; (d) Superfície das partículas e (e) Superfície dos mesoporos = $S_{total} - S_{ext}$.
 Fonte: própria.

Conforme mencionado anteriormente, nas condições de análise de fisissorção de N_2 a $-196^\circ C$ os cátions sódio impedem o acesso da molécula de nitrogênio aos microporos característicos da zeólita 4A. Por isso, o volume de microporos da zeólita NHA-0,09 foi avaliado por meio da análise da isoterma de equilíbrio de adsorção de CO_2 a $0^\circ C$ (Figura 40). Observa-se que a capacidade total de adsorção de CO_2 diminuiu 25% quando a amostra de LTA-0,09 foi tratada com APTMS (Figura 40-a).

O método Dubinin-Radushchevich aplicado para a zeólita NHA-0,09 (Figura 40-b) fornece um volume de microporos de $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$, 16% menor que o estimado para LTA-0,09 ($0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$), demonstrando que ocorre a oclusão parcial dos microporos característicos da estrutura após o tratamento com APTMS.

Figura 40- Isotermas de adsorção de CO_2 a $0^\circ C$ das zeólitas LTA-0,09 e NHA-0,09.



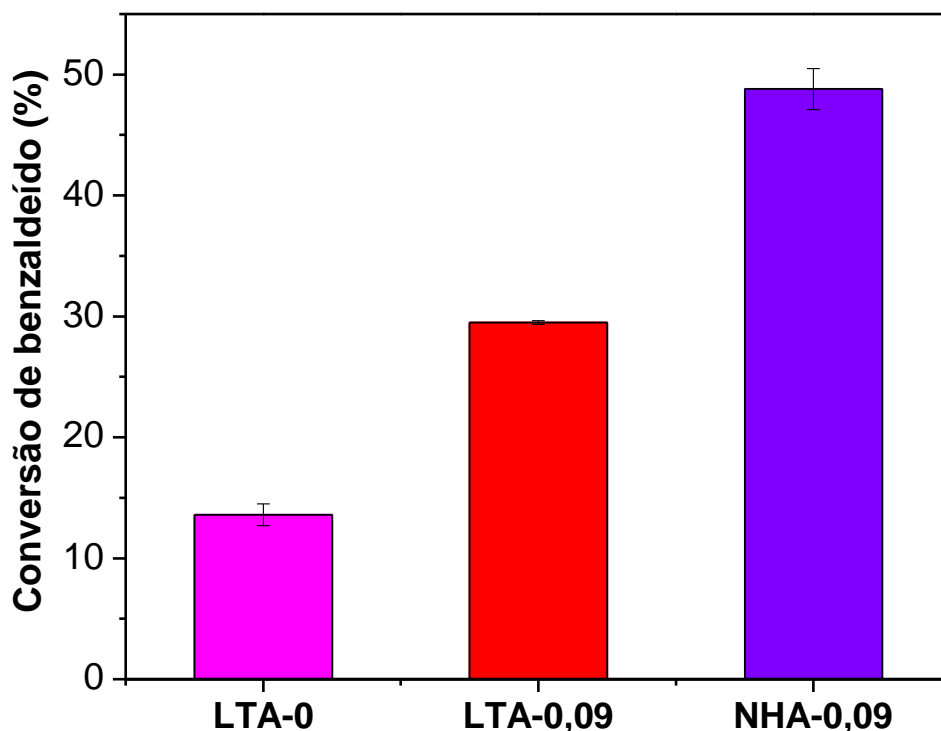
Fonte: própria.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS ZEÓLITAS TRATADAS COM APTMS

A zeólita com mesoporos e funcionalizada com amina (NHA-0,09) foi avaliada na reação modelo de condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e o cianoacetato de etila (Figura 41). Nota-se que quando utilizada a zeólita NHA-0,09 a conversão de benzaldeído é superior em relação as conversões obtidas com as zeólitas LTA-0,09 e LTA-0 (cerca de 40% e 70%, respectivamente).

O nitrogênio da propilamina ancorada possui propriedades básicas, pois pode atuar como um aceptor de prótons, portanto, sítios catalíticos extras foram adicionados à estrutura da zeólita funcionalizada (NHA-0,09). Por isso, mesmo possuindo menor superfície e volume de poros (Tabela 11) em relação a sua precursora (LTA - 0,09) a atividade catalítica dessa zeólita é superior.

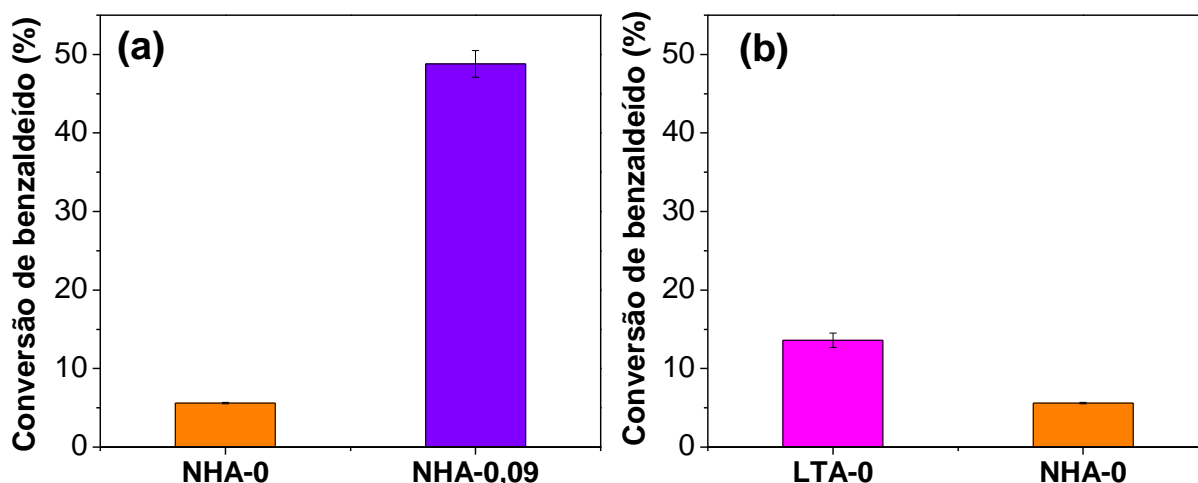
Figura 41- Conversão da zeólita NHA-0,09 na condensação de Knoevenagel após 30 min de reação e na temperatura de 70°C. Além das conversões das zeólitas LTA- 0 e LTA-0,09 nas mesmas condições.



A zeólita convencional tratada com APTMS (NHA-0) também foi avaliada na reação de condensação de Knoevenagel (Figura 42) , observou-se que a conversão obtida com essa zeólita foi inferior a conversão alcançada com a zeólita NHA- 0,09

(Figura 42-a), visto que não foi possível sua funcionalização. Na Figura 42-b também se observa que a atividade da zeólita NHA-0 foi menor do que a observada para sua precursora não tratada (LTA-0). Este resultado pode ser explicado pelo bloqueio parcial dos poros causado pelo material orgânico, conforme também discutido por (ZAPELINI; CARDOSO, 2021).

Figura 42- Conversões obtidas utilizando as zeólitas LTA-0, NHA-0 e NHA-0,09 na condensação de Knoevenagel após 30 min de reação e na temperatura de 70°C.



5. CONCLUSÕES

Zeólitas 4A contendo mesoporos foram sintetizadas com sucesso, utilizando o surfactante organossilano TPOAC como formador de mesoporos. O tamanho do cristalito e as propriedades texturais dessas zeólitas podem ser adaptados controlando-se o teor de TPOAC utilizado na mistura reacional. Zeólitas contendo mesoporos apresentaram maiores conversões de benzaldeído na condensação de Knoevenagel em relação a zeólita 4A convencional (LTA-0). Isto acontece, devido à melhoria da acessibilidade das moléculas aos sítios ativos, causada pelo aumento da superfície externa e mesoporosidade.

Não foi possível a ancoragem do APTMS na superfície da zeólita convencional, provavelmente devido à baixa superfície externa e à falta de grupos silanóis disponíveis para reação com o silano. Além disso, a zeólita NHA-0 apresenta menor atividade em relação à sua precursora (LTA-0), provavelmente devido ao bloqueio parcial dos microporos pela propilamina. Por outro lado, foi possível a funcionalização da zeólita contendo mesoporos, devido à superfície elevada dos mesoporos que

fornece quantidade superior de grupos silanóis em comparação com a superfície externa do cristal da zeólita convencional. Conseqüentemente, a zeólita com mesoporos tratada com APTMS (NHA-0,09) possui atividade catalítica superior.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhoria do trabalho apresentado seria interessante a realização de algumas técnicas de caracterização para investigar algumas características das zeólitas sintetizadas e a realização de alguns experimentos complementares a este estudo. Tais sugestões são listadas a seguir:

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das zeólitas por microtomia para comprovar a existência de mesoporos nas partículas da zeólita.
- Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com aquecimento *in situ* para analisar grupos silanóis.
- Realizar testes de reuso das zeólitas funcionalizadas com 3-aminopropiltrimetoxisilano.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, K. A. **Zeólita faujasita contendo cátions alquilamônio aplicada à Catálise Básica**. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

ALMEIDA, K. A.; LANDERS, R.; CARDOSO, D. Properties of faujasite zeolites containing methyl-substituted ammonium cations. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 151–160, 2012.

ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1077–1081, 2010.

ARENDS, I. W. C. E. et al. Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves. **Angewandte Chemie (International Edition in English)**, v. 36, n. 11, p. 1144–1163, 1997.

BAI, R. et al. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 601–611, 2019.

BARTHOMEUF, D. Conjugate acid-base pairs in zeolites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 42–45, 1984.

BARTHOMEUF, D. Framework induced basicity in zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 1, p. 1–14, 2003.

BECK, J. S. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.

BIGI, F.; QUARANTELLI, C. The Knoevenagel Condensation in Water. **Current Organic Synthesis**, v. 9, n. 1, p. 31–39, 2012.

BRECK, D. W. Crystalline molecular sieves. **Journal of Chemical Education**, v. 41, n. 12, p. 678–689, 1964.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves : structure, chemistry and use**. Nova York: John Wiley & Sons Inc, 1974.

CEJKA, J. et al. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 2–15, jan. 2012.

CHAL, R. et al. Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals. **Chemical Communications**, v. 46, n. 41, p. 7840–7842, 2010.

CHAL, R. et al. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, n. 1, p. 67–81, 2011.

CHMELKA, B. F. Zeolites: Large molecules welcome. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 681–682, 2006.

CHO, K. et al. Generation of mesoporosity in LTA zeolites by organosilane surfactant for rapid molecular transport in catalytic application. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5664–5673, 2009.

CHO, K. et al. Mesopore generation by organosilane surfactant during LTA zeolite crystallization, investigated by high-resolution SEM and Monte Carlo simulation. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 4, p. 750–756, 2011.

CHOI, M. et al. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 718–723, 2006.

CHRISTENSEN, C. H. et al. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v. 128, n. 3- 4 SPEC. ISS., p. 117–122, 2007.

CORMA, A. et al. Zeolites as base catalysts: Condensation of aldehydes with derivatives of malonic esters. **Applied Catalysis**, v. 59, n. 1, p. 237–248, 1990.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559–614, 1995.

CORMA, A.; MARTÍN-ARANDA, R. M.; SÁNCHEZ, F. Zeolites as base catalysts: Condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on Germanium-substituted faujasite. **Journal of Catalysis**, v. 126, n. 1, p. 192–198, 1990.

CORMA, A.; MARTÍN-ARANDA, R. M.; SÁNCHEZ, F. Zeolites as Base Catalysts. Preparation of Calcium Antagonists Intermediates by Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate. In: [s.l: s.n.]. p. 503–511.

DE BOER, J. H. et al. Studies on pore systems in catalysts. VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 649–653, 1965.

DEB, M. L.; BHUYAN, P. J. Uncatalysed Knoevenagel condensation in aqueous medium at room temperature. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 38, p. 6453–6456, 2005.

DEBOER, J. Studies on pore systems in catalysts VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 649–653, dez. 1965.

DEL DUQUE, M. M. S. et al. β -Diketo Building Blocks for MCRs-Based Syntheses of Heterocycles. In: **Jurnal Online Mahasiswa (JOM) Bidang Pertanian**. [s.l: s.n.]. v. 03p. 227–277.

DEMONTIS, P. et al. Dynamical properties of confined water nanoclusters: Simulation study of hydrated zeolite NaA: Structural and vibrational properties. **ACS Nano**, v. 2, n. 8, p. 1603–1614, 2008.

ENGELHARDT, G. Solid state NMR spectroscopy applied to zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 387–418, 2001.

ENGELHARDT G, M. D. **High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites**. Chichester: John Wiley and Sons, 1987.

FLANIGEN, E. M. Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. In: **Introduction to zeolite Science and practice**. [s.l: s.n.]. p. 13–34.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J. et al. Mesostructured zeolite y - High hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. **Catalysis Science and Technology**, v. 2, n. 5, p. 987–994, 2012.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Further evidences of the usefulness of CO₂ adsorption to characterise microporous solids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 128, p. 485–494, 2000.

GE, T. et al. Amine-modified hierarchically structured zeolites as acid-base bi-functional catalysts for one-pot deacetalization-Knoevenagel cascade reaction. **RSC Advances**, v. 4, n. 110, p. 64871–64876, 2014.

GIANNETTO, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GROEN, J. C. et al. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 2, p. 355–360, 2007.

HOLM, M. S. et al. Catalysis with hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 3–16, 2011.

INAYAT, A. et al. Assemblies of mesoporous FAU-type zeolite nanosheets. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n. 8, p. 1962–1965, 2012.

IVANOVA, I. I. et al. Micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 158 A, p. 121–128, 2005.

IZA-D. **Product characterization by NMR**. Disponível em: <http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/NMR.htm>.

JACOBSEN, C. J. H. et al. Mesoporous zeolite single crystals [2]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 29, p. 7116–7117, 2000.

JIRI CEJKA, AVELINO CORMA, S. Z. **Zeolites and Catalysis**. Wiley, 2010. v. 131

JOSHI, U. D. et al. Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 239, n. 1–2, p. 209–220, 2003.

KAWANO, A.; MOTOKI, T.; OGURA, M. Effect of delamination on active base site formation over nitrated MWW-type zeolite for Knoevenagel condensation.

Microporous and Mesoporous Materials, v. 299, n. November 2019, p. 110104, 2020.

KI MIN, H.; HYEOK CHA, S.; BONG HONG, S. Nitrided ITQ-2 as an efficient Knoevenagel condensation catalyst. **Chemical Communications**, v. 49, n. 11, p. 1115–1117, 2013.

KWEON, S. et al. Nitrided Ni/N-zeolites as efficient catalysts for the dry reforming of methane. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 46, n. November 2020, p. 101478, 2021.

LAI, S. M. et al. Knoevenagel condensation reaction in zeolite membrane microreactor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2–3, p. 239–252, 2003.

LEE, D. H. et al. Organic functionalization of mesopore walls in hierarchically porous zeolites. **Chemical Communications**, n. 1, p. 74–76, 2009.

LEUNG, K. M. et al. Microwave synthesis of LTN framework zeolite with no organic structure directing agents. **RSC Advances**, v. 5, n. 45, p. 35580–35585, 2015.

LI, K. et al. Surfactant-Templated Mesostructuring of Zeolites: From Discovery to Commercialization. In: GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; KUNHAO, L. (Eds.). Wiley-VCH, 2015. p. 321–345.

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, p. 46–66, 2014.

LOBO, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of zeolites Science and Technology**. 1° ed. Marcel Dekker, 2003. p. 1170.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MARTINS, L.; BOLDO, R. T.; CARDOSO, D. Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 166–173, 2007.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.

MARTINS, L.; HÖLDERICH, W.; CARDOSO, D. Methylammonium-FAU zeolite: Investigation of the basic sites in base catalyzed reactions and its performance. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 14–24, 2008.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite Structures. In: CEJKA, J. et al. (Eds.). **Studies in Surface Science and Catalysis : Introduction to Zeolite science and practice**. Elsevier, 2007. p. 13–37.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange. **Cerâmica**, v. 56, p. 340–346, 2010.

MENG, X.; XIAO, F.-S. Mesoporous Zeolite Templated from Polymers. In: GARCÍA-MARTÍNEZ JAVIER, L. K. (Ed.). . **Mesoporous Zeolites Preparation, Characterization and Applications**. Wiley-VCH, 2015. p. 199–224.

MENG, Y. et al. Synthesis conditions of mesoporous NaA zeolites. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 8, p. 4423–4426, 2013.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity – a new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3689–3707, 2013.

MOTTA, I. L.; VICENTE, J. G. P.; CARDOSO, D. Properties and catalytic evaluation of nanometric X zeolites containing linear alkylammonium cations. **Molecular Catalysis**, v. 458, n. February, p. 127–138, 2018.

NARASIMHARAO, K. et al. Novel solid basic catalysts by nitridation of zeolite beta at low temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 377–383, 2006.

NGUYEN, T. X.; BHATIA, S. K. Pore accessibility of N₂ and Ar in disordered nanoporous solids: Theory and experiment. **Adsorption**, v. 13, n. 3–4, p. 307–314, 2007.

OTHMAN, M. F. et al. Sintesis sodalit mesoliang dengan campuran templat-templat kation amonium kuaterner untuk tindak balas kondensasi knoevenagel. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 21, n. 4, p. 860–870, 2017.

PANG, W. et al. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials**. [s.l: s.n.].

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). . **Handbook of zeolites Science and Technology**. 1° ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 1170.

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

PRICE, L.; LEUNG, K.; SARTBAEVA, A. Local and Average Structural Changes in Zeolite A upon Ion Exchange. **Magnetochemistry**, v. 3, n. 4, p. 42, 2017.

ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5. ed. Weinheim: VCH, 1996.

SACHSE, A. et al. Mesoporous y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 81–86, 2015.

SANZ-PÉREZ, E. S. et al. Hybrid amine-silica materials: Determination of N content by ^{29}Si NMR and application to direct CO_2 capture from air. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, n. May, p. 1286–1294, 2019.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004–4035, 2013.

SHANBHAG, G. V. et al. Mesoporous sodalite: A novel, stable solid catalyst for base-catalyzed organic transformations. **Journal of Catalysis**, v. 264, n. 1, p. 88–92, 2009.

SILAGHI, M. C. et al. Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. **Journal of Catalysis**, v. 339, p. 242–255, 2016.

SMAIHI, M.; BARIDA, O.; VALTCHEV, V. Investigation of the Crystallization Stages of LTA-Type Zeolite by Complementary Characterization Techniques. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 24, p. 4370–4377, 2003.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid state chemistry: an introduction. In: 3^o ed. Taylor & Francis Group, 2005. p. 301–340.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry**. Boston, MA: Springer US, 1995.

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

SRASRA, M.; DELSARTE, S.; GAIGNEAUX, E. M. Effects of the nitridation of γ and usy zeolites on their catalytic activity for the base catalyzed Knoevenagel condensation. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 11, p. 1541–1548, 2009.

STEPANOV, A. G. **Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science: Material and Reaction Characterization**. Elsevier B.V., 2016.

SUN, Q. et al. Organosilane surfactant-directed synthesis of hierarchical porous SAPO-34 catalysts with excellent MTO performance. **Chemical Communications**, v. 50, n. 49, p. 6502–6505, 2014.

SZANIAWSKA, K. et al. Nitridation and densification of SiO_2 aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 286, n. 1–2, p. 58–63, 2001.

TAMAMI, B.; FADAVI, A. Amino group immobilized on polyacrylamide: An efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction in solvent-free and aqueous media. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 11, p. 747–751, 2005.

THOMMES, M. **Chapter 15 Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption**. Elsevier B.V., 2007. v. 168

TOUNSI, H.; MSEDDEI, S.; DJEMEL, S. Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. **Physics Procedia**, v. 2, n. 3, p. 1065–1074, 2009.

TRONG ON, D. et al. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 545–602, 2003.

VAN AELST, J. et al. Catalyst Design by NH₄OH Treatment of USY Zeolite. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 46, p. 7130–7144, 2015.

VERBOEKEND, D. et al. Hierarchical FAU- and LTA-type zeolites by post-synthetic design: A new generation of highly efficient base catalysts. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 15, p. 1923–1934, 2013.

VERBOEKEND, D. et al. Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: Milestones, challenges, and future directions. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 12, p. 3331–3352, 2016.

VERNIMMEN, J.; MEYNEN, V.; COOL, P. Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, n. 1, p. 785–801, 2011.

VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Nanosized Particles of X Zeolite Containing Ammonium Cations as Basic Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 4, p. 880–892, 2017.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, jun. 2000.

WEITKAMP, J.; HUNGER, M. Acid and Base Catalysis on Zeolites. In: CEJKA, J. et al. (Eds.). **Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to Zeolite science and practice**. [s.l: s.n.]. v. 168p. 787–835.

YADAV, J. S. et al. Phosphane-Catalyzed Knoevenagel Condensation: A Facile Synthesis of α -Cyanoacrylates and α -Cyanoacrylonitriles. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 3, p. 546–551, 2004.

YANG, X. Y. et al. **Hierarchically structured functional materials: Synthesis strategies for multimodal porous networks**. [s.l: s.n.]. v. 81

YUTTHALEKHA, T. et al. Hierarchical FAU-type zeolite nanosheets as green and sustainable catalysts for benzylation of toluene. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, n. 15, p. 1244–1251, jan. 2017.

ZAPELINI, I. W.; CARDOSO, D. Amine-grafted Na-LTA zeolite precursors as basic catalysts for Knoevenagel condensation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 324, n. March, p. 111270, 2021.

Zeolitas: características, propiedades e aplicaciones. Caracas: Tecnológica, 1990.

ZHANG, X. et al. An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 261, n. 1, p. 109–118, 2004.

APÊNDICE A- Planilha de síntese da zeólita A

MASSA MOLAR (g/mol)	
Al ₂ O ₃	102.0
Na ₂ O ₃ Si.5H ₂ O	212.1
SiO ₂	60.08
H ₂ O	18.02
NaOH	40.00
Na ₂ O	61.98
TPOAC	496.3

COMPOSIÇÃO REAGENTES		
Componente	(gX/gR)	(molX/gR)
Aluminato de sódio		
Al ₂ O ₃	0.53	0.00520
Na ₂ O	0.425	0.00686
H ₂ O	0.045	0.00250
Outros	0.000	-
Metassilicato de sódio		
Na ₂ O ₃ Si.5H ₂ O	0.950	0.00448
Outros	0.050	-
Hidróxido de sódio		
NaOH	0.995	0.0249
Outros	0.005	-
Água		
H ₂ O	1.000	0.0555
Organosilano		
TPOAC	0.420	0.0008
Outros	0.580	

COMPOSIÇÃO ATÔMICA REAGENTES (molX/gR)					
Reagente	Al	Si	Na	H ₂ O	TPOAC
Aluminato de sódio	0.010	0	0.014	0.002	0.0000
Metassilicato de sódio	0	0.004	0.009	0.022	0.0000
Hidróxido de sódio	0	0	0.025	0	0.0000
Água	0	0	0	0.055	0.0000
TPOAC	0	0	0	0	0.0008

COMPOSIÇÃO DE SÍNTESE (molX/molS)					
SAR	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	TPOAC
1.500	1.000	1.500	5.000	298.000	0.000
Razão Si/Al	Al	Si	Na	H ₂ O	TPOAC
0.750	2.000	1.500	10.000	298.000	0.000

Reagentes	PESAR (g)	Para 1 mol de Al ₂ O ₃					
		mol Al	mol Si	mol Na	mol H ₂ O	mol TPOAC	gR
Aluminato de sódio	5.84	2.000	0.000	2.638	0.480	0.000	192.38
Metassilicato de sódio	10.17	0	1.500	3.000	7.500	0.000	334.96
Hidróxido de sódio	5.32	0	0	4.362	0	0	175.33
Água	158.67	0	0	0	290.020	0	5226.15
TPOAC	0.00	0	0	0	0	0	0.00
Total	180.000	2.000	1.500	10.000	298.000	0.000	5928.82

Massa Reacional (g)	180.000
Fator de Síntese (FS)	0.030

APÊNDICE B- Condições do cromatógrafo a gás e calibração

As configurações utilizadas na cromatografia a gás estão apresentadas na Tabela B.1. Um exemplo de um cromatograma típico obtido para reação de condensação de Knoevenagel está apresentado na Figura B.1

Tabela B.1- Configurações do cromatógrafo a gás

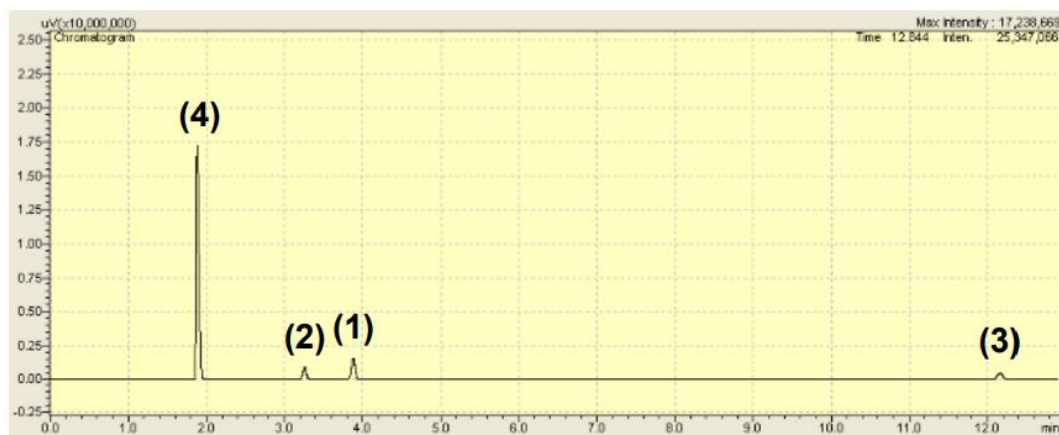
Coluna RTX-1		Split		Programação		
Temperatura	180 °C	Temperatura	250 °C	Taxa	T (°C)	Tempo
Comprimento	29,8 m	Gás de arraste	He	-	180	4,3 min
Espessura	3 µm	Fluxo na coluna	1,38 ml/min	40°C/min	210	7,4 min
Diâmetro interno	0,32 mm	Taxa de split	100			

Para calibração considerou-se que todo benzaldeído consumido foi convertido em etil α-cianocinamato (produto), logo a conversão foi calculada pela equação deduzida a seguir:

$$X (\%) = \frac{mol_{benzaldeído\ inicial} - mol_{benzaldeído}}{mol_{benzaldeído\ inicial}} \times 100 = \frac{mol_{produto}}{mol_{benzaldeído\ inicial}} \times 100$$

$$X (\%) = \frac{mol_{produto}}{mol_{benzaldeído} + mol_{produto}} \times 100 = \frac{y_{produto}}{y_{benzaldeído} + y_{produto}} \times 100$$

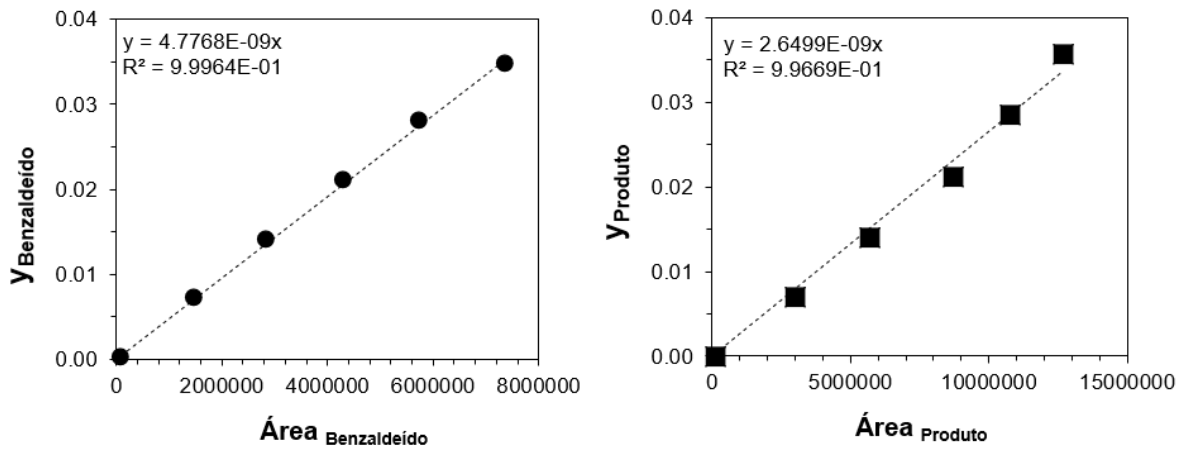
Figura B.1- Cromatograma obtido para condensação de Knoevenagel



- (1) = Benzaldeído
- (2) = Cianoacetato de etila
- (3) = 3-fenil-2-ciano-acrilato de etila
- (4) = Etanol

Para a calibração foi utilizada as frações molares de benzaldeído e de produto para conversões teóricas de $X = 0\%$, 20% , 40% , 60% , 80% e 100% . As curvas de calibrações obtidas estão apresentadas na Figura B.2

Figura B.2 – Curvas de calibração de benzaldeído e etil α -cianocinamato



Fonte: própria.

APÊNDICE C- Cálculo da frequência de reação no tempo zero (TOF)₀

Para o cálculo do TOF₀ apresentado na Tabela 8 primeiramente determinou-se a taxa de conversão em t = 0 min, (dx/dt)_{t=0}, com base no ajuste do modelo de segunda ordem irreversível às curvas cinéticas (Equação C.2)

$$X_A = \frac{k_2 \times C_{A_0} \times t}{1 + k_2 \times C_{A_0} \times t} \quad (\text{Eq. C. 1})$$

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_2 \times C_{A_0} \times (1 + k_2 \times C_{A_0} \times t) - k_2 \times C_{A_0} \times t \times k_2 \times C_{A_0}}{(1 + k_2 \times C_{A_0} \times t)^2}$$

$$\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{t=0} = \frac{k_2 \times C_{A_0} (1 + 0) - 0}{(1 + 0)^2}$$

$$\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{t=0} = k_2 \times C_{A_0} \quad (\text{Eq. C. 2})$$

A frequência da reação catalítica, TOF₀ (turnover frequency) no início da reação (t= 0 min) foi determinado por meio da Equação C.3, a qual relaciona a taxa da conversão no início da reação, t = 0 min, (dx/dt) t=0, em relação ao número de mols de sítios por grama de catalisador (mol_{sítios}).

$$TOF_0 \left(\frac{\text{mol}_{Benzaldehyde}}{\text{min. mol}_{sítios}} \right) = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} \cdot C_{A_0} \cdot V_{RM}}{\text{mol}_{sítios} \cdot m_{cat}} \quad (\text{C. 3})$$

Sob as condições empregadas, a concentração inicial de benzaldeído, CA₀, foi de 0,56 mol/L, a massa do catalisador (m_{cat}), foi de 0,0735 g, e o volume da reação, V_{RM}, foi de 20 mL. Visto que a fórmula química da zeólita 4A é Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄.216 H₂O, sabe-se que, a massa molecular da zeólita vale 17520 g/mol. É conhecido que o número de átomos de alumínio na estrutura da zeólita equivale a quantidade de sítios (ânions oxigênio). Por fim, com a massa molecular e a massa de catalisador (m_{cat}), torna-se possível a determinação do número de mols de sítios por grama de zeólita (mol_{sítios}).

APÊNDICE D- Intensidade Relativa e diâmetro de cristalito da zeólita A

Para cálculo da Intensidade Relativa das zeólitas sintetizadas com diferentes teores de TPOAC (LTA-x) por meio da Equação 1, foram utilizados os dados apresentados na Tabela D.1, sendo a Σ Intensidade (referência) igual a 99059,7.

Tabela D.1-Dados para cálculo da Intensidade Relativa (IR) das zeólitas LTA-x

Zeólitas	2 θ (graus)					Intensidade					Σ Intensidade (Zeólita)	IR (%)
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
LTA-0	21,8	24,1	27,3	30,2	34,4	15457,9	22761,6	19958,0	25252,4	15629,8	99059,7	100
LTA-0,01	21,8	24,1	27,3	30,1	34,3	14504,1	21574,5	18518,2	23144,7	14921,4	92662,9	94
LTA-0,03	21,8	24,2	27,3	30,1	34,4	14365,1	21384,1	18509,1	22006,5	14314,5	90579,3	91
LTA-0,04	21,9	24,2	27,4	30,2	34,4	13912,5	20371,0	16387,3	19652,9	12407,1	82730,8	84
LTA-0,05	21,9	24,3	27,4	30,2	34,5	12229,3	18154,7	15313,2	18324,3	11402,6	75424,1	76
LTA-0,06	21,7	24,1	27,2	30,0	34,3	12306,8	18202,9	14431,4	17712,7	11029,1	73682,9	74
LTA-0,09	21,8	24,1	27,3	30,0	34,3	13385,6	11511,6	13638,6	16434,6	10141,8	65112,2	66

Fonte: própria.

O diâmetro de cristalito das zeólitas 4A sintetizadas variando o teor de TPOAC foi determinado por meio da equação de Scherrer (Equação 2). Os dados utilizados para este cálculo estão apresentados na Tabela D.2. Além do ângulo de difração e largura à meia altura do pico referente ao plano de difração 2 θ da zeólita (FWHM) os seguintes dados também foram utilizados.

Constante de esfericidade (K)= 0,94

Comprimento de onda (λ)= 0,154 nm

FWHM do padrão de silício= 0,138

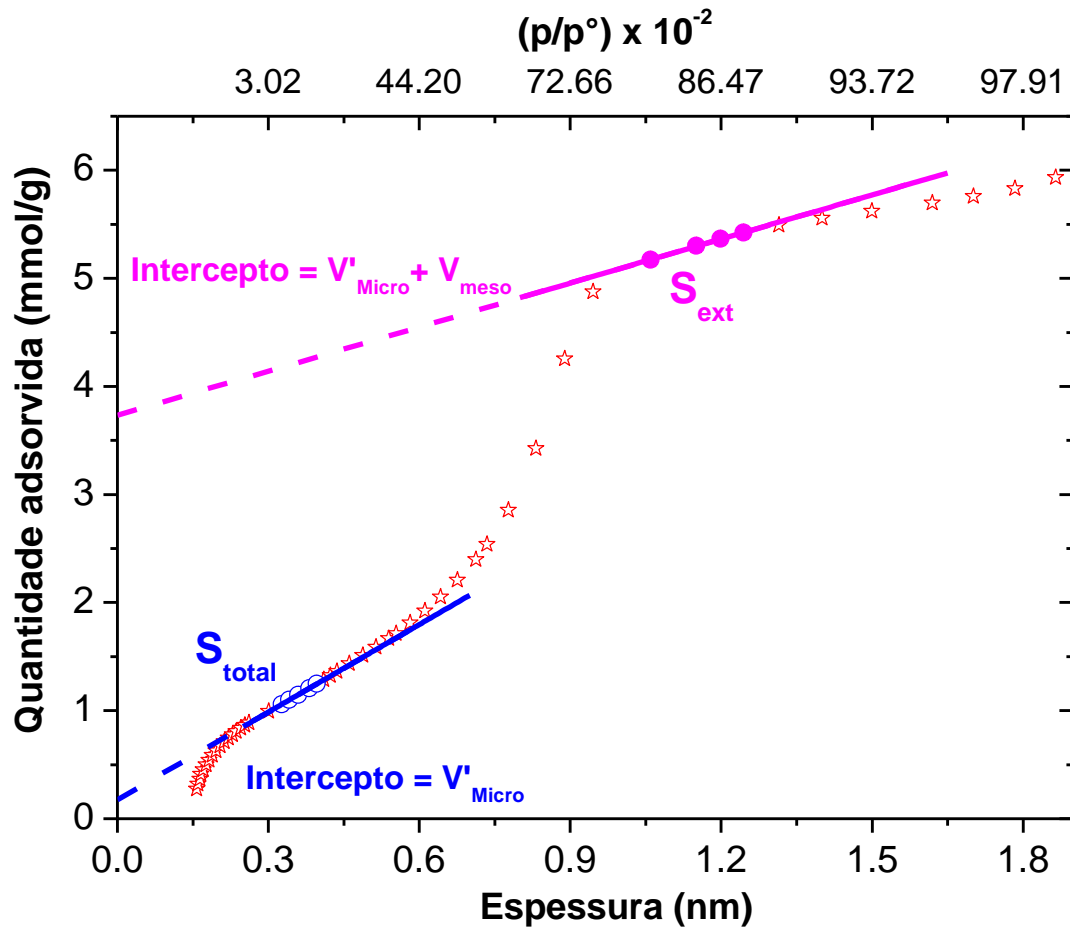
Tabela D.2-Dados para cálculo do Diâmetro de cristalito das zeólitas LTA-x

Zeólita	Tamanho Médio (nm)	2 θ (graus)					FWHM				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
LTA-0	86	21,80	24,13	27,30	30,20	34,42	0,171	0,170	0,169	0,171	0,170
LTA-0,01	84	21,80	24,12	27,25	30,08	34,32	0,172	0,168	0,168	0,171	0,180
LTA-0,03	61	21,84	24,15	27,28	30,11	34,40	0,196	0,197	0,195	0,195	0,200
LTA-0,04	61	21,91	24,24	27,37	30,20	34,40	0,193	0,195	0,196	0,197	0,206
LTA-0,05	56	21,94	24,30	27,40	30,21	34,45	0,201	0,201	0,201	0,212	0,221
LTA-0,06	48	21,74	24,07	27,20	30,02	34,26	0,223	0,223	0,221	0,230	0,231
LTA-0,09	37	21,84	24,08	27,28	30,01	34,30	0,246	0,272	0,272	0,274	0,286

Fonte: Própria.

APÊNDICE E- Método t-plot aplicado à fisissorção do N₂

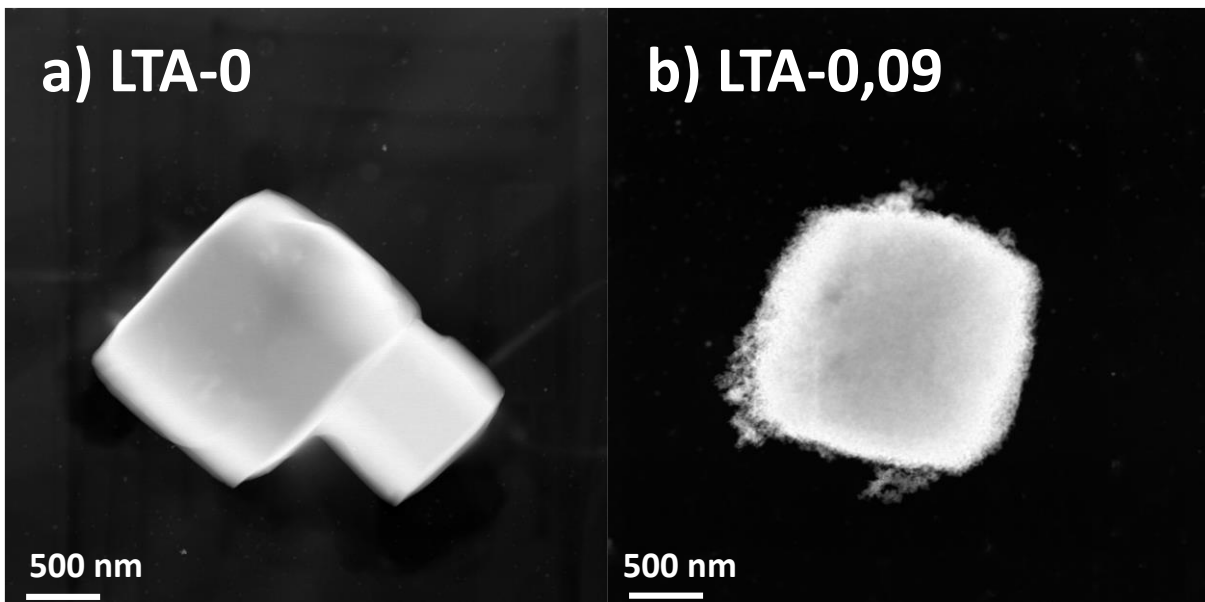
Figura E.1- Gráfico t-plot para a zeólita LTA-0,09.



Fonte: própria.

APÊNDICE F- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Figura F.1- Microscopia eletrônica de transmissão das zeólitas (a) LTA-0 e (b) LTA- 0,09.



Fonte: própria.

APÊNDICE G- Distribuição do tamanho das partículas das zeólitas LTA-x.

Tabela G.1- Tamanho médio das partículas das zeólitas LTA-x.

Zeólitas	d_p (μm)	Desvio Padrão (%)
LTA-0	4,4	34,5
LTA-0,01	3,8	37,9
LTA-0,04	3,6	31,2
LTA-0,09	3,6	29,7

Fonte: própria.

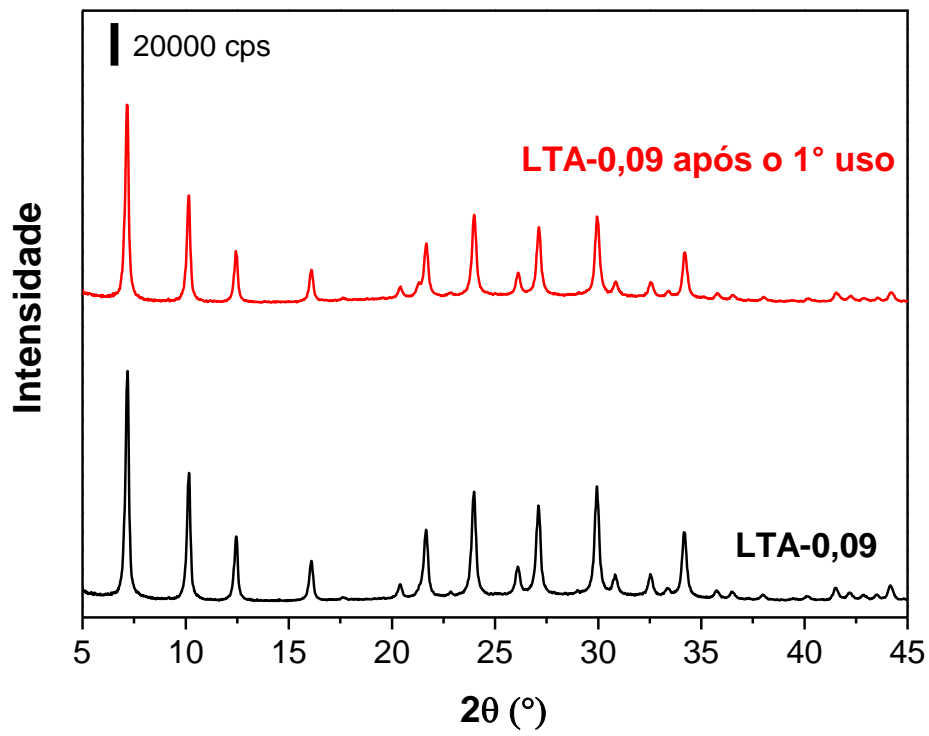
APÊNDICE H- Modelo de reação de 2° ordem irreversível

O modelo de segunda ordem irreversível para a reação de Knoevenagel (Eq. H.1) foi ajustado aos dados de conversões (X_A) experimentais, obtendo-se assim as constantes cinéticas apresentadas na Tabela 8.

$$X_A = \frac{k_2 \times C_{A_0} \times t}{1 + k_2 \times C_{A_0} \times t} \quad (\text{Eq. H. 1})$$

APÊNDICE I- Reuso catalítico da LTA-0,09

Figura I.1- Difratograma de raios X da zeólita LTA-0,09 após o primeiro uso.



Fonte: própria.