

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

JOÃO GUILHERME PEREIRA VICENTE

ESTUDO DE EMBRIÕES DE ZEÓLITAS COMO
CATALISADORES BÁSICOS NA CONDENSAÇÃO
DE KNOEVENAGEL

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

JOÃO GUILHERME PEREIRA VICENTE

ESTUDO DE EMBRIÕES DE ZEÓLITAS COMO
CATALISADORES BÁSICOS NA CONDENSAÇÃO
DE KNOEVENAGEL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

São Carlos – SP
2018

VICENTE, JOÃO GUILHERME PEREIRA

ESTUDO DE EMBRIÕES DE ZEÓLITAS COMO CATALISADORES
BÁSICOS NA CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL / JOÃO
GUILHERME PEREIRA VICENTE. -- 2018.

157 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,
São Carlos

Orientador: Dilson Cardoso

Banca examinadora: Dilson Cardoso, Rodolfo Eugenio Roncolato, Karina
Arruda Almeida, Heloise de Oliveira Pastore, Leandro Martins

Bibliografia

1. Embriões de Zeólitas. 2. Catálise Básica. 3. Condensação de
Knoevenagel. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III.
Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE JOÃO GUILHERME PEREIRA VICENTE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 29 DE MARÇO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador, UFSCar



Rodolfo Eugenio Roncolatto
CENPES/PETROBRAS



Karina Arruda Almeida
UNIFEI



Heloise de Oliveira Pastore
UNICAMP



Leandro Martins
UNESP

Dedico este trabalho ao meu querido pai João Batista e minha amada mãe Ana Márcia, que por infelicidade da vida não pode estar presente neste momento tão importante da minha vida, mas que em meu coração estará sempre presente.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha esposa Ana Carolina por todo amor, compreensão e paciência durante todo este árduo período, pois sem ela nada disso seria possível, além de muito obrigado, dedico-lhe todo meu amor. Em especial agradeço aos meus avôs, que embora não estejam mais presentes, me serviram de exemplo em muitos aspectos da minha vida.

Ao Prof. Dilson, por todos os seus ensinamentos, pela sua dedicação, apoio e incentivo de sempre continuar buscando resultados, independentemente de quais adversidades venham a surgir.

A todos os amigos que compõem o Laboratório de Catálise (LabCat), Jaílson, Laura, Iago, Hérica, entre outros. Em especial aos meus grandes amigos Pedro Paulo (PP) e Iago pela ajuda e por me acolherem em suas casas durante as semanas de seminários e a minha amiga Deise pela grande ajuda nas caracterizações.

Aos funcionários e professores do Departamento de Engenharia Química.

Ao Prof. Richard Landers do IF-UNICAMP pelas medidas de XPS e ao Prof. Tiago Venâncio do IQ-UFSCar pelas análises de RMN.

Um enorme agradecimento a Faculdade de Engenharia de Sorocaba – Facens, por disponibilizar toda a sua estrutura para a realização deste trabalho, em especial a Prof.^a Sandra por sempre me incentivar a continuar pesquisando.

Dedico também este as minhas alunas de TCC Sarah Fernandez e Pâmela Cuenca, aos meus alunos de IC, Henrique Diniz, Rebeca Hironita, Rafaela Ogata e Vinicius Yoshida e ao meu estagiário Caio Henrique, por cada uma de suas contribuições para o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos meus professores de graduação Olímpio, Graça (Orientadora de IC), Rogério, Rodrigo e Ivan pela amizade, confiança no meu potencial e no grande incentivo direcionado para que eu estivesse realizando meu doutorado.

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

João Guilherme Pereira Vicente nasceu na cidade de Aguai, estado de São Paulo, no dia 02 de dezembro de 1986.

Em 2004 foi aprovado no vestibular para o curso técnico de Informática no Centro Paula Souza da cidade de Casa Branca - SP, concluindo-o em 2005. No ano seguinte ingressou no curso técnico de Mecatrônica no Colégio Integrado São Francisco localizado na cidade de Mogi Guaçu – SP, concluindo-o em 2007.

Em 2008 ingressou no curso de Engenharia Química na Faculdade Associada de Ensino (UNIFAE), que fica situada na cidade de São João da Boa Vista - SP, tendo em dezembro de 2012 concluído o curso apresentando o projeto de conclusão intitulado “Construção e Estudo do Comportamento Operacional e Fluidodinâmico Computacional de um Reator de Fluxo Pistonado” sob a orientação da Prof.^a Dr.^a. Sandra Bizarria Villanueva.

Durante os anos de 2005 a 2013 manteve vínculo empregatício associado ao setor petroquímico desenvolvendo inúmeras atividades relacionadas a implementação e manutenção dos sistemas de gestão ISO 9001:2008 e ISO 9001:2014, além de coordenar as atividades laboratoriais de pesquisa e controle de qualidade.

Em março de 2013 ingressou no mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Em fevereiro de 2015 defendeu sua dissertação intitulada: “Síntese e Propriedades da Zeólita Faujasita Nanométrica Aplicada à Catálise Básica”, sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso e Co-orientação da Prof.^a. Dr.^a. Patrícia Moreira Lima.

Em fevereiro de 2015 começou a trabalhar como professor na Faculdade de Engenharia de Sorocaba – FACENS. Atualmente é membro do núcleo docente estruturante (NDE) do curso de Eng. Química, onde ministra as disciplinas de Balanço de Massa e Energia, Termodinâmica para a Eng. Química I e II, Cinética Química Aplicada e Reatores Químicos.

Em março de 2015 ingressou no doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

PUBLICAÇÕES AO DECORRER DO DOUTORADO

1. VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. **Propriedades e avaliação catalítica da zeólita X nanométrica contendo cátions metilamônio.** *Química Nova*, v. 39, p. 655-660, 2016.
2. VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. **Nanosized Particles of X Zeolite Containing Ammonium Cations as Basic Catalysts.** *Catalysis Letters*, v.147, p. 880-892, 2017.
3. VICENTE, J.G.P; DINIZ, H.A.; VILLANUEVA, S.B.; CARDOSO, D. **Avaliação catalítica da CTA-MCM-41 na condensação de Knoevenagel.** *19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise*, Ouro Preto – MG, 2017 (Pôster).
4. VICENTE, J.G.P; ARAÚJO, A.A.; CUENCA, P. C.; CARRIJO, D.; CARDOSO, D. **Síntese de zeólita LTA com mesoporosidade intercrystalina e avaliação na condensação de Knoevenagel.** *19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise*, Ouro Preto – MG, 2017 (Pôster).
5. VICENTE, J.G.P; CARDOSO, D. **Study of Embryonic Zeolites as Basic Catalysts for Knoevenagel Condensation.** *2018 MRS Spring Meeting & Exhibit*, Phoenix – Arizona, 2018 (Pôster).
6. VICENTE, J.G.P; CARDOSO, D. **Estudo da Zeólita embrionária LTA Como Catalisador Básico na Condensação de Knoevenagel.** *XXVI Congresso Ibero-Americano de Catálise*, Coimbra – Portugal, 2018 (Trabalho completo – submetido).
7. MOTTA, I. L.; VICENTE, J.G.P; CARDOSO, D. **Properties and catalytic evaluation of nanometric X zeolites containing linear alkylammonium cations.** *Molecular Catalysis*, 2018 (*in press*).

RESUMO

A acessibilidade aos sítios catalíticos é um dos principais objetivos envolvendo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Neste contexto, diversas pesquisas buscam a redução do diâmetro dos cristais ou a criação de mesoporos em zeólitas. O presente trabalho apresenta uma nova forma de aumentar a acessibilidade aos sítios através da síntese de embriões de zeólitas. Este método consiste em obter estruturas que possuam uma organização de curto alcance, a qual melhora a transferência de massa e leva a melhores resultados catalíticos, especialmente no processamento de moléculas mais volumosas. Para tal, realizou-se o estudo de formação das estruturas FAU, LTA e SOD associado a avaliação catalítica na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. A síntese das peneiras microporosas foi realizada sob diversos tempos na temperatura de 60°C e todos os materiais obtidos (com e sem cristalinidade), foram avaliados como catalisadores. As maiores conversões dos reagentes da condensação foram sempre alcançadas pelos embriões das zeólitas, independente da estrutura que foi originada. Essa maior atividade está relacionada às unidades secundárias de construção da estrutura zeolítica, como observado pela espectroscopia Raman essas unidades são formadas durante o período de indução. Enquanto a estrutura zeolítica se encontra em formação todos os sítios catalíticos estão acessíveis aos reagentes, à medida que o processo de cristalização é iniciado, parte dos sítios se tornam inacessíveis e, conseqüente, uma redução na atividade catalítica é decorrente. Por meio da técnica de TPD de CO₂, verificou-se que as zeólitas com alta cristalinidade possuem uma maior quantidade de sítios em relação aos seus homólogos contendo apenas os embriões, porém, a atividade catalítica não reflete essa tendência. Ou seja, como verificado pela fisissorção de N₂, os embriões das zeólitas não possuem micro- e nem mesoporosidade, logo, as moléculas volumosas dos reagentes têm acesso a todos sítios. Através técnica de RMN ²⁷Al evidenciou-se apenas a presença de alumínio com coordenação tetraédrica em todas as zeólitas embrionárias. Os embriões da zeólita que originaram a estrutura LTA demonstram ser o catalisador mais ativo que seus homólogos da FAU e SOD. Essa maior atividade está relacionada com o fato desse catalisador possuir um maior teor de alumínio em sua rede, ou seja, uma maior quantidade de sítios básicos. Ao realizar as medidas de XPS e calcular a atividade por sítio (TOF₀), verificou-se que a atividade catalítica apresentada dos embriões das zeólitas é principalmente dependente da quantidade de sítios.

Palavras-chave: Embriões de Zeólitas. FAU. LTA. SOD. Catálise básica. Condensação de Knoevenagel.

ABSTRACT

The accessibility to the catalytic sites is one of the main objectives involving the development of heterogeneous catalysts. In this context, several researches seek the reduction of crystal diameters or the creation of mesopores in zeolites. The present work presents a new way of increasing the accessibility to the sites through the synthesis of embryonic zeolites. This method consists of obtaining structures that have a short range order, which improves mass transfer and leads to better catalytic results, especially in the processing of larger molecules. For this, the study of formation of FAU, LTA and SOD structures was carried out, associated with the catalytic evaluation of Knoevenagel condensation between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate. The synthesis of the microporous sieves was performed under various times at 60 °C and all materials obtained (with and without crystallinity) were evaluated as catalysts. The highest conversions of the condensation reagents were always achieved by the zeolite embryos, regardless of the structure that originated. This higher activity is related to the secondary units of construction of the zeolite structure, as observed by Raman spectroscopy, these units are formed during the induction period. While the zeolite structure is in formation all the catalytic sites are accessible to the reactants, as the crystallization process is initiated, some of the sites become inaccessible and consequently a reduction in catalytic activity is due. By means of the CO₂ TPD technique, zeolites with high crystallinity have a higher number of sites compared to their homologues containing only the embryos, but the catalytic activity does not reflect this trend. That is, as verified by N₂ physisorption, embryonic zeolites have no micro- or mesoporosity and hence bulky molecules of reagents have access to all sites. The presence of aluminum with tetrahedral coordination in all embryonic zeolites was evidenced by NMR technique. The zeolite embryos that gave rise to the LTA structure prove to be the most active catalyst of their FAU and SOD homologues. This higher activity is related to the fact that this catalyst has a higher content of aluminum in its network, that is, a larger number of basic sites. When performing XPS measurements and calculating activity by site (TOF0), it was found that the catalytic activity of the zeolite embryos is mainly dependent on the number of sites.

Keywords: Embryonic zeolites. FAU. LTA. SOD. Basic catalysis. Knoevenagel condensation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 PENEIRAS MOLECULARES	5
3.2 PENEIRAS MOLECULARES MICROPOROSAS – ZEÓLITAS	6
3.2.1 Zeólita FAU	8
3.2.2 Zeólita LTA	9
3.2.3 Zeólita SOD	10
3.2.4 Síntese de Zeólitas – Mecanismos de Formação	11
3.3 BASICIDADE EM PENEIRAS MOLECULARES MICROPOROSAS	25
3.4 A REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL	27
3.5 Embriões de zeólitas	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 SÍNTESE PENEIRAS MOLECULARES MICROPOROSAS	36
4.1.1 Síntese da Zeólita com Estrutura FAU do tipo X	36
4.1.1.1 Curva de cristalização da zeólita com estrutura FAU do tipo X	37
4.1.2 Síntese da zeólita com estrutura LTA na forma sódica	37
4.1.2.1 Curva de cristalização da zeólita com estrutura LTA na forma sódica	38
4.1.3 Síntese da zeólita com Estrutura SOD	39
4.1.3.1 Curva de cristalização da zeólita com estrutura SOD	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO	40
4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)	40
4.2.2 Intensidade relativa (%) - DRX	41
4.2.3 Rendimento em Al_2O_3	41
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	42
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	42
4.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR	42
4.2.7 Espectroscopia RAMAN	43
4.2.8 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Dispersão de Comprimento de Onda – FRX	44

4.2.9	Fisissorção de N ₂	44
4.2.10	Dessorção de CO ₂ a Temperatura Programada – (TPD-CO ₂)	44
4.2.11	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X – XPS	45
4.2.12	Ressonância magnética nuclear (MAS - RMN) no estado sólido dos núcleos de alumínio (²⁷ Al) e silício (²⁹ Si)	45
4.2.13	Análise termogravimétrica.....	45
4.2.14	A condensação de Knoevenagel	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	SÍNTESE DE ZEÓLITAS	49
5.1.1	Síntese zeólita com estrutura FAU do tipo X	49
5.1.2	Síntese zeólita com estrutura LTA.....	54
5.1.3	Síntese zeólita com estrutura SOD	57
5.2	COMPARAÇÃO ZEÓLITAS SINTETIZADAS.....	61
5.3	AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	67
5.4	FTIR.....	71
5.5	RAMAN.....	78
5.6	FISSORÇÃO DE N ₂	79
5.7	ANÁLISE QUÍMICA (FRX)	82
5.8	TPD – CO ₂	85
5.9	RMN DE ²⁷ Al E ²⁹ Si.....	88
5.10	XPS	94
5.11	CINÉTICA.....	101
5.12	TOF.....	103
5.13	ESTABILIDADE CATALÍTICA.....	105
5.14	EMBRIÕES DE ZEÓLITAS COM MÁXIMO TEOR DE ALUMÍNIO (X _{Al})	108
6.	CONCLUSÕES	116
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118
	REFERÊNCIAS	119
	LISTA DE FIGURAS	132
	LISTA DE TABELAS.....	138
	LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	139
	APÊNDICE A.....	140

APÊNDICE B..... 141
APÊNDICE C..... 142
APÊNDICE D..... 143
APÊNDICE E..... 145

1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista ambiental, as indústrias de química fina são as mais poluidoras. A maior parte dos resíduos gerados se deve ao fato de as reações ocorrerem em fase homogênea. Neste contexto, a utilização de catalisadores heterogêneos como as peneiras moleculares surge como alternativa para redução nos custos e na geração de resíduos, pois seu uso diminui o número de processos de neutralização e separação (GUINEST, 2004).

As peneiras moleculares são sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo diâmetro cinético permite a entrada em seus canais (LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Um subconjunto importantíssimo da família de peneiras moleculares são os aluminossilicatos cristalinos, denominados zeólitas. Estes materiais são constituídos por tetraedros de $[AlO_4]^-$ e $[SiO_4]$, ligados entre si através do compartilhamento de um átomo de oxigênio (KULPRATHIPANJA, 2010). A alta seletividade de forma das zeólitas proporcionada pelo diâmetro dos poros ($D_p < 2$ nm) e suas estruturas bem definidas, proporcionam inúmeras aplicações a esses sólidos nas áreas envolvendo catálise e em processos de troca iônica e adsorção. (ZAAROUR, 2014).

No contexto envolvendo catálise a maior aplicação de zeólitas ocorre em tecnologia de processamento químico como catalisadores ácidos, em contrapartida poucos estudos têm sido realizados com as zeólitas com propriedades básicas (as de interesse nos processos de química fina). Entretanto, mesmo existindo poucos trabalhos, esses materiais podem apresentar um grande potencial devido à possibilidade de ajuste das propriedades catalíticas por meio da alteração da composição química e pelos tratamentos químicos posteriores às sínteses, podendo assim, ser aplicados como catalisadores em uma série de reações industrialmente importantes, incluindo adições aldólicas, reações de condensação e transesterificação (TANABE & HÖLDERICH, 1999; BROOKS et al., 2012).

Diante de tal potencial, alguns trabalhos vêm estudando as propriedades básicas das peneiras moleculares microporosas (MARTINS et al., 2007; ALMEIDA et al., 2012; INAGAKI et al., 2014; VICENTE et al., 2016, 2017). Martins et al. (2007) estudaram as propriedades básicas da zeólita Y trocada com cátions de metilamônio na reação de condensação de Knoevenagel, obtendo conversões superiores quando comparados ao cátion inorgânico céσιο.

Posteriormente, Almeida et al. (2012) avaliaram a influência da razão Si/Al nas propriedades das zeólitas faujasita X e Y (ambas $D_p = 0,74$ nm) quando trocadas com cátions de metilamônio, novamente empregando a reação modelo de condensação de Knoevenagel, os

melhores resultados catalíticos foram os apresentados pela zeólita X que possui uma menor razão Si/Al e, conseqüentemente, um maior teor de alumínio em sua estrutura.

Assim, quanto mais elevado o teor de alumínio na rede zeolítica, maior o número de sítios com propriedades básicas. Portanto, as estruturas LTA e SOD que possuem razão Si/Al próximas a um poderiam ser empregadas como catalisadores básicos. Porém, o reduzido diâmetro de acesso dos poros ($D_p \leq 0,4$ nm) dessas estruturas restringe a atividade catalítica à superfície externa do material, uma vez que, alguns reagentes (*ex. benzaldeído*) e os produtos formados na condensação possuem diâmetro cinético maior que a abertura dos poros dessas estruturas (GIANETTO, 1986; MARTINS et al., 2007; ALMEIDA et al., 2012).

Vicente et al. (2016, 2017) estudaram a influência do tamanho das partículas da zeólita X trocadas com cátions metilamônio. Os autores concluíram que a maior acessibilidade e a melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita com partículas de 300 nm proporcionou que conversões superiores fossem alcançadas.

Uma coincidência entre todos esses trabalhos e outros da literatura é que os autores sempre relataram a existência de restrições difusionais que impedem o acesso à parte dos sítios catalíticos. Isto pode estar relacionado ao fato de sempre serem avaliados os materiais que possuem um mínimo de cristalinidade e microporosidade, ou seja, apresentando picos de difração e isotermas de adsorção do tipo I, e nunca avaliarem os materiais com baixa organização (sem perfil de difração e microporosidade) (RAJAGOPALAN et al., 1986; MINTOVA E VALTCHEV, 1999; VOLCHO et al., 2003; MORALEZ-PACHECO et al., 2011).

Assim, visando melhorar a acessibilidade aos sítios, Inagaki et al. (2014) sintetizaram a zeólita X na forma sódica (cátion que gera pouca basicidade ao ânion oxigênio) de 0 a 14 dias sob temperatura de 35°C. O primeiro material cristalino formado de acordo com a difratometria de raios X é detectado após seis dias de tratamento. A formação da fase cristalina é precedida por alterações na estrutura dos aluminossilicatos precursores, como revelado pelas análises de espectroscopia Raman do sólido. O conjunto de dados experimentais mostra que estas alterações estão relacionadas com a reorganização da estrutura do gel e a formação de unidades de construção da zeólita. Antes do aparecimento do material cristalino, o sólido aparentemente amorfo apresenta uma composição química e uma organização com ordem de curto alcance.

A condensação de Knoevenagel foi utilizada para testar a atividade catalítica desta série de amostras. O precursor da zeólita obtido após cinco dias de tratamento mostrou a maior atividade catalítica. O desempenho catalítico superior deste material foi atribuído a maior

quantidade de sítios básicos acessíveis decorrente da estrutura menos restrita da zeólita semicristalina (INAGAKI et al., 2014).

Recentemente, Haw et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes ao avaliarem a zeólita ZSM-5 na desalquilação do 1,3,5 triisopropilbenzeno. Neste trabalho, novamente foram sintetizadas amostras em diferentes períodos de tempos e todos os materiais obtidos foram avaliados cataliticamente (inclusive as amostras com perfil de difração de materiais de baixa organização).

Mais uma vez, as amostras com organização a curto alcance foram as que apresentaram os melhores resultados catalíticos, os autores denominaram esses materiais como *zeólitas embrionárias (ou, embriões de zeólitas)*. Essa melhor atividade é relacionada ao fato de, durante o período de indução, todos os sítios estarem acessíveis nos embriões que irão promover a formação da estrutura zeolítica. A medida que o processo de cristalização se inicia, parte dos sítios se tornam inacessíveis e uma redução na atividade catalítica acontece.

Atualmente, existem poucos trabalhos referentes à síntese de embriões de zeólitas e sua utilização como catalisador. Neste contexto, buscando contribuir para uma maior compreensão sobre este tema, o presente trabalho visa sintetizar diferentes estruturas zeolíticas (FAU, LTA e SOD) e seus respectivos embriões com composições diferentes através do controle dos parâmetros de síntese como tempo e composição da mistura reacional.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a formação das peneiras moleculares microporosas com estrutura FAU, LTA e SOD, visando a produção dos embriões das zeólitas com propriedades diferentes e, avaliar a influência da acessibilidade aos sítios catalíticos nesses materiais na reação modelo de condensação de Knoevenagel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese: sintetizar e caracterizar as peneiras moleculares microporosas (FAU, LTA e SOD) sob diversos tempos.
- Avaliação catalítica: aplicar as peneiras moleculares sintetizadas sob diversos tempos como catalisadores básicos na condensação Knoevenagel a fim de avaliar, compreender e estabelecer uma relação ótima entre o tempo de síntese, acessibilidade e atividade catalítica.
- Estabilidade catalítica: avaliar cataliticamente a estabilidade dos catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PENEIRAS MOLECULARES

O termo “peneira molecular” foi criado por McBain em 1923 e se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo diâmetro cinético permite a entrada nos seus canais. Atualmente, o termo abrange uma variedade de sólidos porosos.

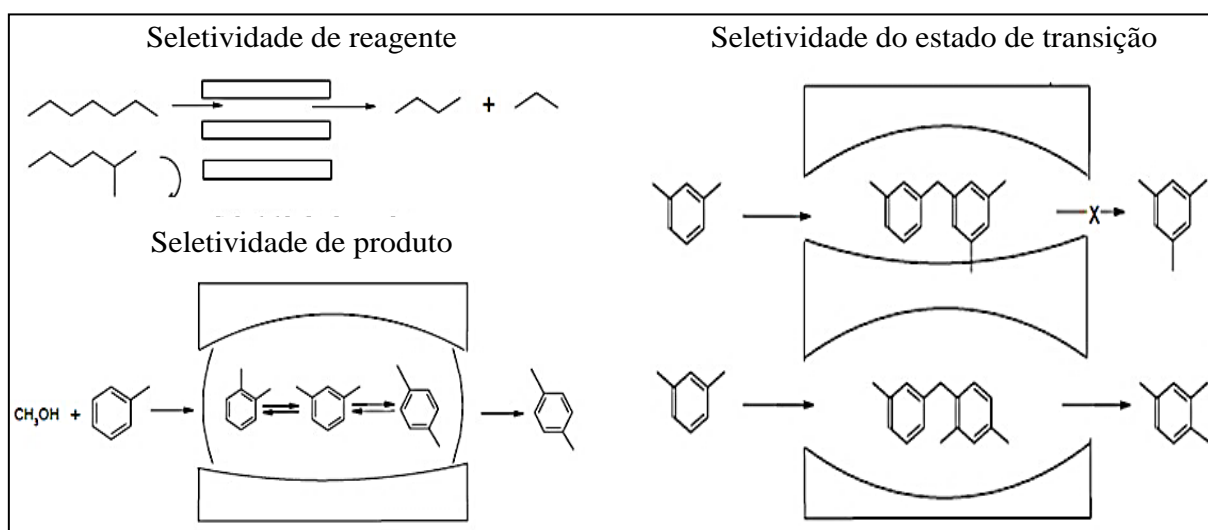
A seletividade das peneiras moleculares é uma propriedade importante, pois possibilita a formação do produto desejado, evitando reações paralelas e indesejáveis durante uma reação catalítica. A Figura 3.1 mostra os tipos de seletividade de forma que as peneiras moleculares podem apresentar (LUNA & SCHUCHARDT, 2001):

Seletividade de reagente: apenas os reagentes que conseguem penetrar nos poros são transformados.

Seletividade de produtos: dos diferentes produtos que podem ser formados, somente os que podem sair do sistema poroso são obtidos.

Seletividade ao estado de transição: o espaço oferecido nas cavidades do catalisador permite apenas certas conformações do estado de transição e, portanto, somente os produtos que resultam desse estado de transição são formados.

Figura 3.1 – Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares (adaptado de LUNA & SCHUCHARDT, 2001).



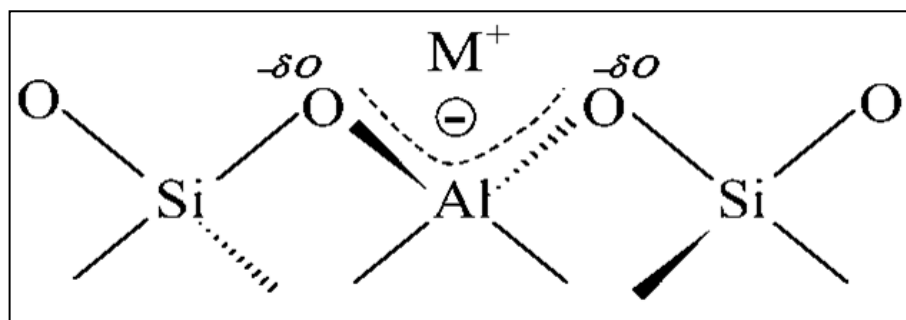
De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados em função do diâmetro dos poros (D_p) como:

- ✓ **Sólidos microporosos:** $D_p \leq 2 \text{ nm}$
- ✓ **Sólidos mesoporosos:** $2 \text{ nm} < D_p \leq 50 \text{ nm}$
- ✓ **Sólidos macroporosos:** $D_p > 50 \text{ nm}$

3.2 PENEIRAS MOLECULARES MICROPOROSAS – ZEÓLITAS

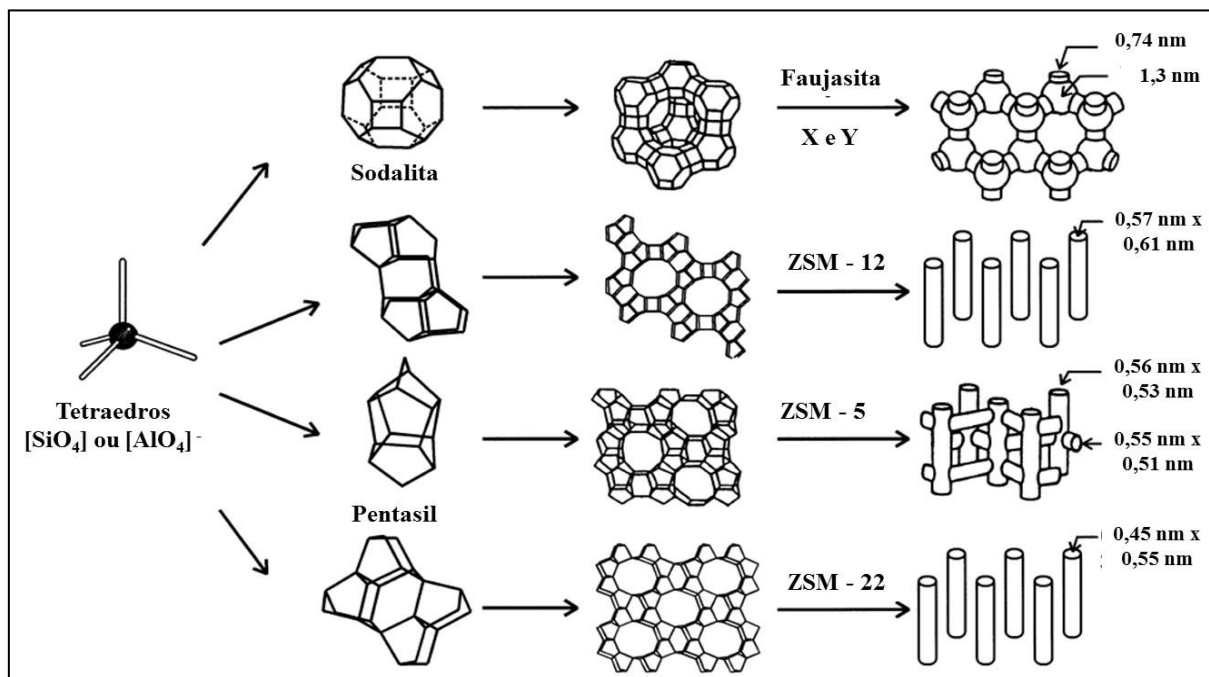
As zeólitas são aluminossilicatos que possuem uma rede cristalina tridimensional formada por tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{AlO}_4]^-$, ligados através do compartilhamento de átomos de oxigênio. Os átomos de silício e alumínio ocupam o centro dos tetraedros e os de oxigênio, os vértices. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros $[\text{AlO}_4]^-$ induzem cargas negativas na estrutura que são neutralizadas por cátions, denominados cátions de compensação (M^+), geralmente algum metal alcalino ou alcalino terroso, como mostrado na Figura 3.2 (GIANETTO, 1986; GUISET et al., 2003).

Figura 3.2 – Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al (MARTINS & CARDOSO, 2006).



A união dos tetraedros leva à formação de uma estrutura porosa de dimensões moleculares bastante diferentes, composta por canais e cavidades interconectados (uni-, bi- ou tridimensionais) (Figura 3.3). Assim, as zeólitas apresentam estruturas microporosas com alta área superficial que permite a transferência de materiais no seu espaço intracristalino. Este espaço pode conter, além dos cátions de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorbatos.

Figura 3.3 – Estruturas de quatro zeólitas (de cima para baixo: faujasita ou zeólita X e Y, ZSM – 12, ZSM – 5 e ZSM – 22), com seus respectivos sistemas de canais e dimensões (adaptado de WEITKAMP, 2000).



As zeólitas possuem inúmeras aplicações, como o refino de petróleo (reações de craqueamento e hidrocrackeamento), petroquímica (reações de alquilação de aromáticos e isomerização de xilenos), purificação e secagem de gases industriais, detergentes (retirada da dureza de águas) e tratamento de efluentes nucleares (GIANETTO, 1986; WEITKAMP, 2000; BEKKUM et al., 2001; GUISNET et al., 2003; MARTINS & CARDOSO, 2006). Esta variedade de aplicações se deve às seguintes propriedades:

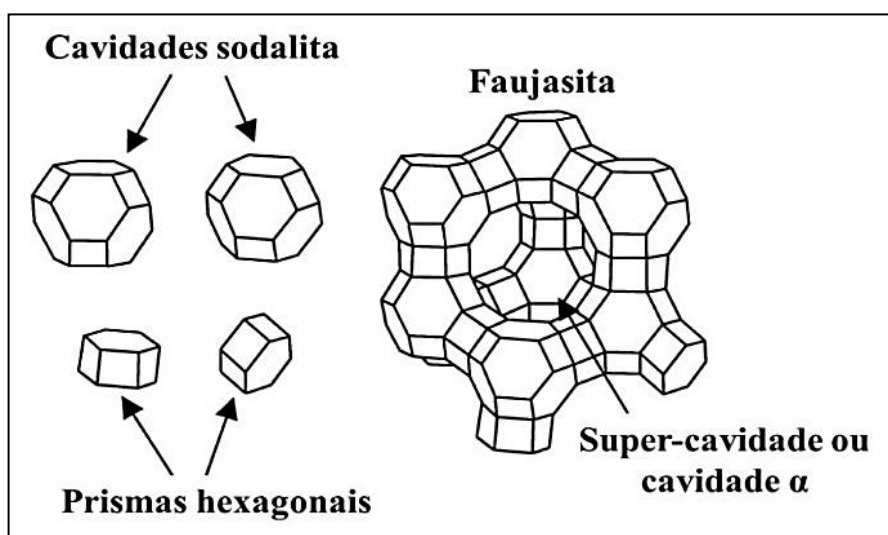
- estrutura porosa, formando um sistema de canais e cavidades com dimensões de poros uniformes, compatíveis com a maioria das moléculas utilizadas na indústria;
- capacidade de troca iônica, devido à mobilidade dos cátions de compensação;
- alta estabilidade térmica;
- elevada área superficial;
- alta capacidade de adsorção, variando desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- disponibilidade de criação de sítios catalíticos, com propriedades ácidas ou básicas, cuja a força e a concentração podem ser variáveis de acordo com a aplicação;

3.2.1 Zeólita FAU

As zeólitas da família faujasita são comumente separadas em duas classes: X que possui uma razão Si/Al com valores entre 1,0 e 1,5; e Y com razão Si/Al superior a 1,5. A estrutura cristalina da faujasita, natural ou sintética, é formada pela união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal e um octaedro truncado denominado por cavidade sodalita.

As faces hexagonais da cavidade sodalita são ligadas entre si através dos prismas hexagonais, formando, assim, uma super-cavidade cujo diâmetro interno é aproximadamente igual a 1,24 nm e o diâmetro do poro de entrada é 0,74 nm. A combinação dessas duas cavidades dá origem à estrutura tridimensional, mostrada na Figura 3.4 (BRECK, 1974; FRISING & LEFLAIVE, 2008).

Figura 3.4 – Diagrama esquemático da zeólita FAU (adaptado de GIANETTO, 1986).



A estrutura zeolítica da FAU apresenta um parâmetro de célula unitária que pode variar entre 2,418 a 2,500 nm quando encontrada na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al. A célula unitária apresenta 192 tetraedros, sendo ordenada em um sistema cúbico cristalino. Em virtude do arranjo cúbico, um sistema de canais tridimensional é formado, o qual consiste nas cavidades α ou super-cavidades que se ligam por anéis de 0,78 nm (anéis de 12 membros) às cavidades sodalitas e aos prismas hexagonais alternados que, por sua vez, são separados por aberturas de 0,22 nm (anéis de 6 membros) (BRECK, 1974; GIANETTO, 1986; WEITKAMP, 2000; BEKKUM et al., 2001; GUISET et al., 2003;).

Devido ao fato de a zeólita faujasita possuir maior diâmetro de poros dentre as peneiras moleculares microporosas, ela se torna compatível com a maioria dos reagentes utilizados pela indústria. Inúmeras pesquisas têm sido direcionadas a estes materiais (MINTOVA & VALTCHEV, 1999; HOLMBERG et al., 2003; FAN et al., 2006; MORALEZ-PACHECO et al., 2011; INAGAKI et al., 2014; VICENTE et al., 2017).

3.2.2 Zeólita LTA

A zeólita *Linde Type A* (LTA), também conhecida como zeólita A possui grande importância industrial, sendo aplicada em diferentes áreas tanto como adsorvente, aditivo em detergente, ou para agricultura e ração animal. Possui uma razão Si/Al igual a 1. É normalmente sintetizada sob a forma sódica, tendo o sódio como cátion trocável. Outras formas catiônicas podem ser preparadas através de troca iônica em solução aquosa (BRECK, 1974).

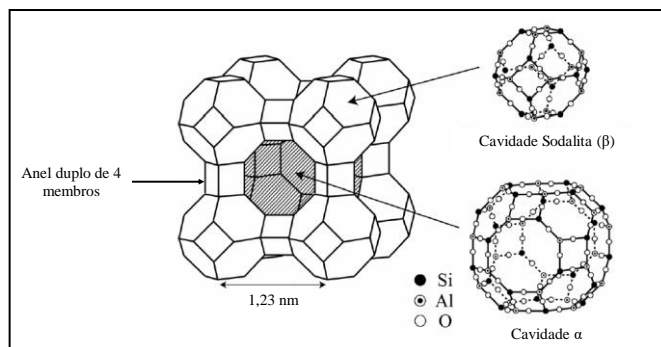
De acordo com a posição dos cátions na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação:

- ✓ **potássio (K^+)**: o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 0,3 nm e a zeólita é denominada como zeólita 3A.
- ✓ **sódio (Na^+)**: a abertura é de 0,4 nm e tem-se a zeólita NaA ou 4A.
- ✓ **cálcio (Ca^{+2})**: o diâmetro é de 0,5 nm e denomina-se zeólita 5A.

Cada um desses materiais apresenta uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos (abrandadores de água) e adsorventes (GIANETTO et al., 2000).

A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros: um de arranjo cúbico simples, formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros; o outro é o octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, chamado cavidade β ou cavidade sodalita (Figura 3.5) (GIANETTO, 1989).

A união das cavidades sodalita, por quatro das faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros, conduz a um poliedro no qual se encontra uma grande cavidade, conhecida como cavidade α , com diâmetro interno igual a 1,23 nm, cujo acesso por meio das cavidades delimitadas por oito átomos de oxigênio apresenta abertura livre de 0,4 nm (quando sintetizada na forma sódica). A combinação das unidades de construção origina a estrutura final da zeólita A.

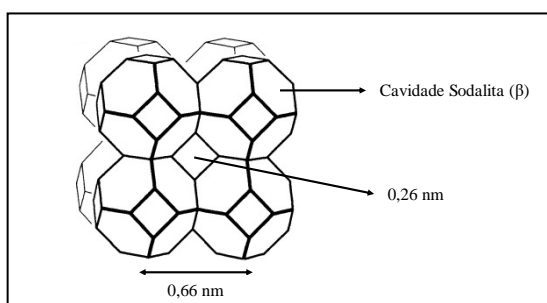
Figura 3.5 – Diagrama esquemático da zeólita LTA (adaptado NAKANO et al., 2007).

Em virtude da razão Si/Al próxima a 1, a superfície da zeólita é altamente seletiva para água, moléculas polares e polarizáveis, que servem como base para muitas aplicações das zeólitas, em especial para secagem e purificação (ZHAOA et al., 2010; MEKATELA et al., 2015; GHASEMIA et al., 2016).

3.2.3 Zeólita SOD

A estrutura da zeólita sodalita (SOD) é pertencente ao sistema cúbico, a qual é constituída apenas por cavidades β compostas por oito anéis de seis membros e seis anéis de quatro membros, alternados entre tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 . As entradas e saídas são controladas pelos anéis de seis membros com diâmetro cinético de abertura de 0,26 nm, a “fusão” de subunidades sodalita gera uma cavidade interna com diâmetro de 0,66 nm (Figura 3.6) (FAN et al., 2008; XU et al., 2010; DA PAZ et al., 2010).

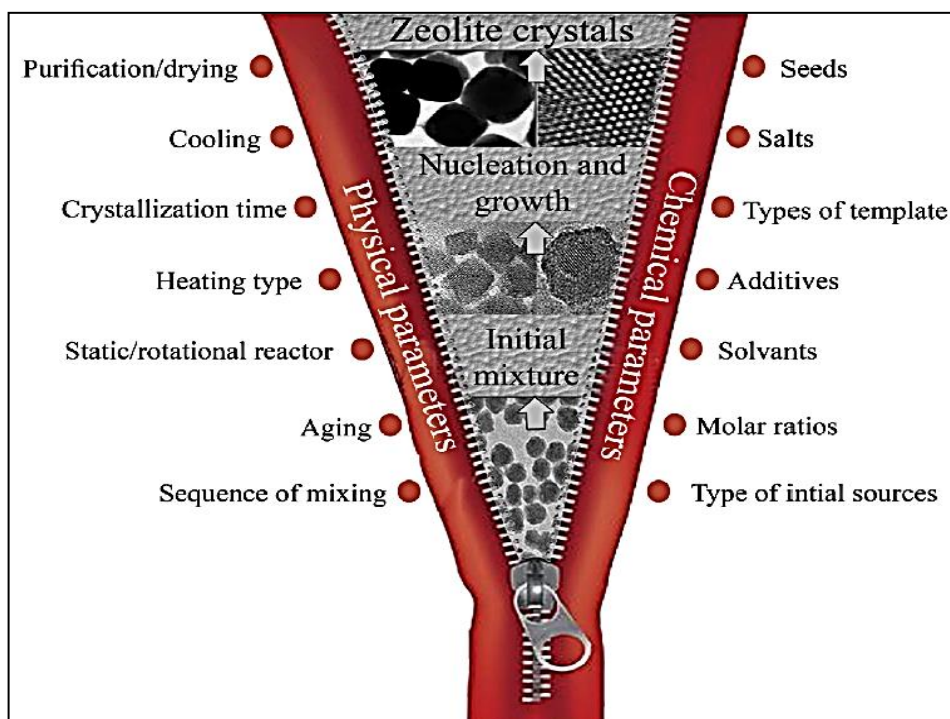
A princípio, somente moléculas muito pequenas, como a amônia ($d = 0,25$ nm) podem acessar e entrar nos canais e cavidades, o que faz com que a sodalita não possua grandes aplicações industriais.

Figura 3.6 – Diagrama esquemático da zeólita SOD (adaptado MCCUSKER & BAERLOCHER, 2005).

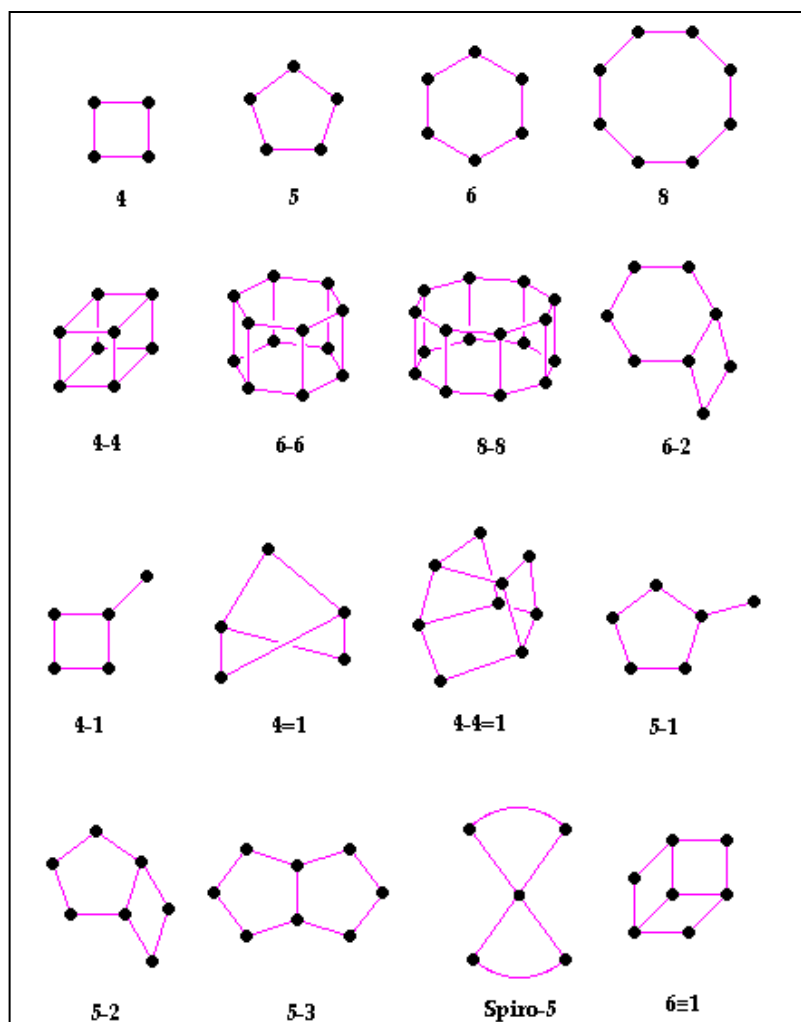
3.2.4 Síntese de Zeólitas – Mecanismos de Formação

A fim de controlar a síntese e obter zeólitas com propriedades pré-definidas, inúmeros trabalhos têm sido direcionados para a compreensão fundamental do processo de cristalização, o qual tem influência direta sobre as inúmeras variáveis físico-químicas da zeólita final. Diversos são os parâmetros que controlam a síntese de zeólitas, entretanto, como pode ser observado na Figura 3.7 os mais importantes a serem considerados são divididos em dois grupos: parâmetros químicos e físicos (ZAAROUR et al., 2014).

Figura 3.7 – Parâmetros que controlam a síntese de zeólitas (ZAAROUR et al., 2014).



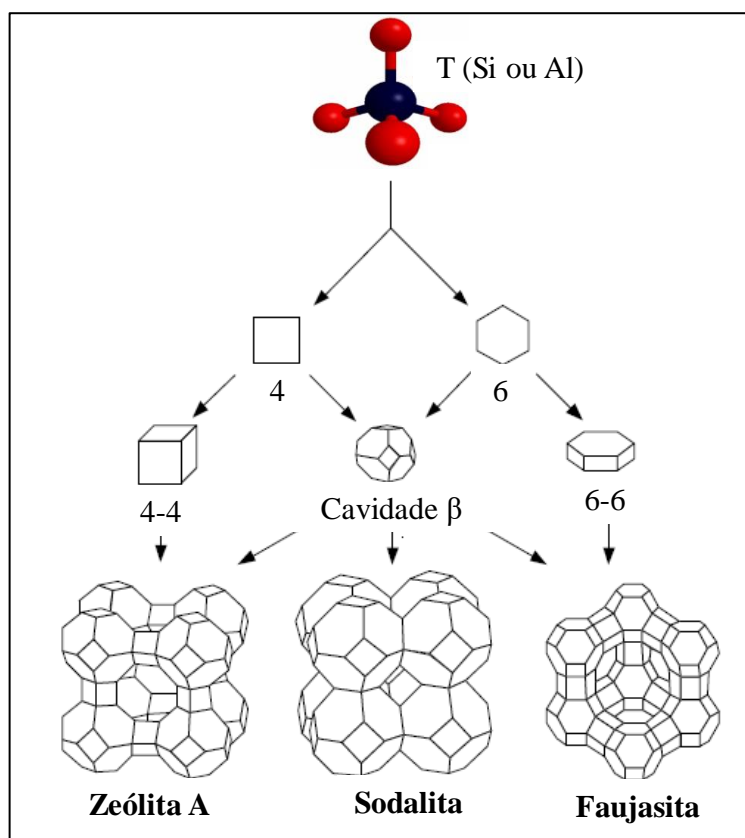
Estruturalmente, as zeólitas são formadas devido à configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio rodeando um átomo de Si ou Al, denominado “unidade básica de formação” (Figura 3.3). Tais arranjos estruturais unem-se por compartilhamento dos vértices formando ligações de oxigênio não lineares. Esta simples combinação de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- formará diferentes estruturas cristalinas, as chamadas “unidades secundárias de construção” (U.S.C.) (Figura 3.8) que, combinadas, levarão à formação de uma estrutura espacial contínua complexa (GIANETTO, 1989, 2000).

Figura 3.8 – Unidades secundárias de construção das zeólitas (adaptado GIANETTO, 1989).

Estas *U.S.C.*'s podem ser consideradas uma característica particular de cada grupo ou família de zeólitas (Figura 3.8), sendo possível então uma classificação estrutural a partir destas unidades de construção. A combinação destas unidades no espaço permite a construção de unidades terciárias mais complexas (cavidades), por isso, em muitos casos, uma estrutura zeolítica pode ser descrita mais facilmente através destas unidades, como, por exemplo, as poliédricas (ex. Cavidade β).

Porém, o mecanismo de formação das zeólitas é muito mais complexo do que o descrito acima. Cada uma das etapas de formação envolve um grande número de espécies reativas com solubilidades diferentes, que participam de diversas reações de polimerização, despolimerização e nucleação. A química inicial da mistura reacional precursora (gel / suspensão) usada para a síntese de zeólitas, mais precisamente o tipo de fontes iniciais, proporções molares, solventes, compostos orgânicos, aditivos e a presença de sementes são de importância significativa (ZAAROUR et al., 2014).

Figura 3.8 – Unidades estruturais das zeólitas FAU, LTA e SOD (adaptado MASOUDIAN, 2013).



De acordo com a variação destes parâmetros, as misturas iniciais precursoras (fase preliminar amorfa) podem aparecer de diversas formas antes da etapa de tratamento hidrotérmico, tais como sólido seco, gel ou suspensão leitosa. É possível que esta mistura reacional contenha:

- a) aluminossilicatos amorfos precipitados;
- b) sílica e alumina precipitada a partir das matérias primas que foram desestabilizadas pela alteração de pH;
- c) reagentes inalterados.

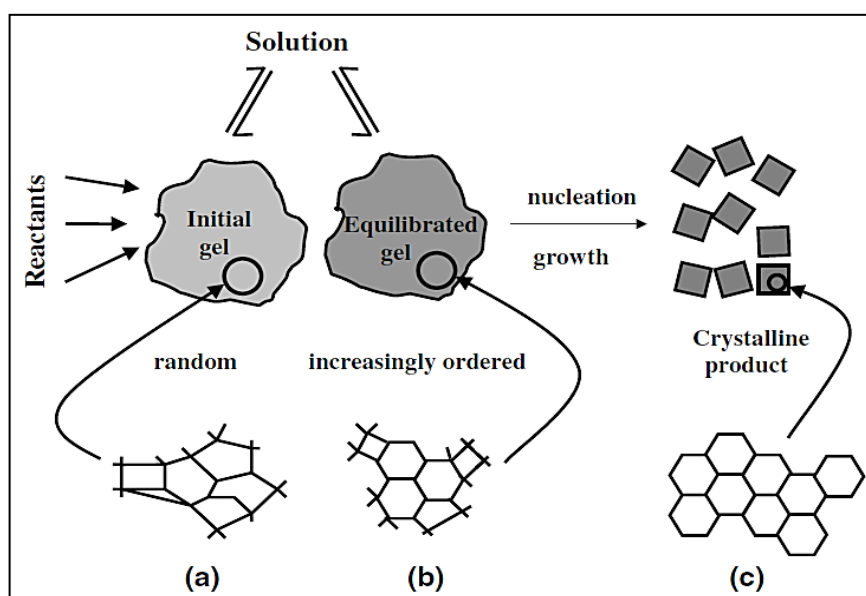
Tal mistura sofre alterações devido ao equilíbrio das reações, sendo convertida em um pseudo estado de equilíbrio, uma fase amorfa secundária. Após o aumento de temperatura, essa fase amorfa é transformada em um produto cristalino. A Figura 3.9 ilustra a ocorrência do prescrito processo (CUNDY & COX, 2005).

As mudanças na fase amorfa implicam em um aumento na ordenação estrutural, mas sem que se estabeleça o produto cristalino. Por isso, um caso de nucleação discreta tem que ocorrer. Neste passo, as regiões com ordenação estrutural atingem dimensões críticas, de modo

que uma estrutura periódica é capaz de se propagar, isto é, o crescimento de cristais pode ser iniciado.

Desse modo, o processo de cristalização torna-se energeticamente favorável, podendo dissolver-se em espécies simples e passar para fase líquida. Essa propagação é denominada nucleação. Uma vez formado o núcleo, ou seja, uma espécie com ordem suficiente para iniciar a cristalização, os primeiros produtos cristalinos podem ser observados (LIM et al., 2013; VIEIRA et al., 2014).

Figura 3.9 – Evolução da ordem de mistura reacional: (a) primeira fase amorfa, (b) segunda fase amorfa mais organizada e (c) produto cristalino (CUNDY E COX, 2005).



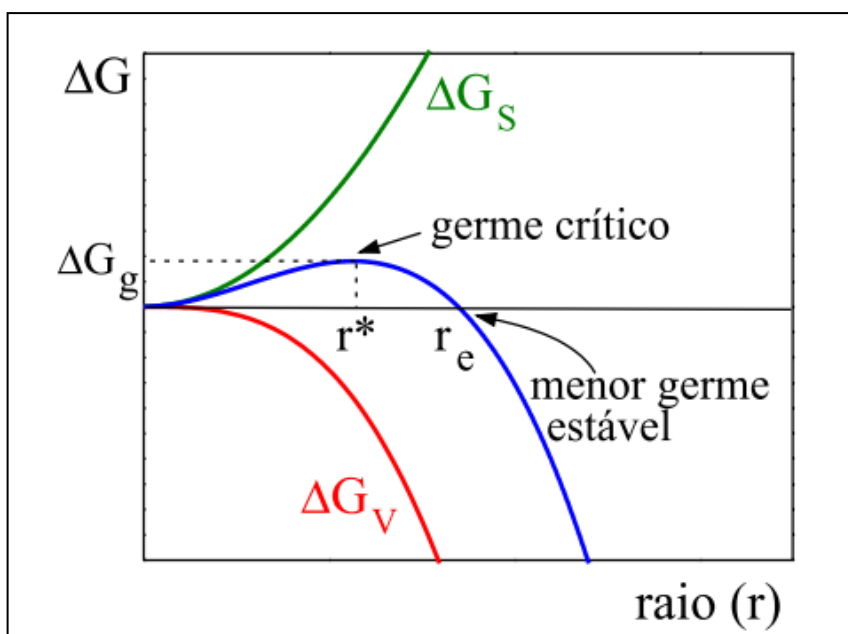
Na teoria clássica de nucleação, as moléculas de soluto de uma solução supersaturada que se difundem de forma aleatória através da solução, combinam-se na forma de pequenos agregados para produzir embriões (que podem ou não crescer para formar núcleos). A formação de embriões na solução aumenta a energia total do sistema, criando uma interface com energia proporcional ao quadrado do seu raio. No entanto, o ganho de energia da rede em massa (correlacionado ao volume) é proporcional ao cubo do raio das partículas, diminuindo, assim, energia total do sistema (CUNDY & COX, 2005).

A variação da energia livre ΔG que resulta da nucleação do cristal é a soma de dois termos: $\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$. Nesta equação, o termo ΔG_s é positivo e representa a energia necessária para a formação da interface sólido-líquido. O termo ΔG_v é a energia liberada pela nucleação dos íons da fase aquosa que formam o cristal, resultando em um cristal com volume V e raio médio r (VIEIRA et al., 2014).

A Figura 3.10 mostra a evolução da energia livre na formação de um precipitado esférico de raio r . As contribuições da superfície (ΔG_s) predominam o aumento do raio até que o raio crítico seja atingindo, neste ponto, o volume se torna mais significativo, diminuindo a energia livre total do sistema, possibilitando, desse modo, que o crescimento das partículas prossiga. A partícula nesse ponto é conhecida como germe crítico r^* , tal valor indica a energia mínima que se deve fornecer ao sistema para que a nucleação comece a ocorrer (VIEIRA et al., 2014).

Esta barreira, também chamada de energia de ativação para nucleação, é superada após certo período de indução da mistura de cristalização com formação do germe crítico que representa o estado ativado da cristalização e, portanto, o núcleo menos estável do sistema. Os núcleos que eventualmente consigam atingir esse estágio tendem a crescer, pois isso implica na diminuição da energia livre. A partir do raio r_c , o processo de formação do cristal é espontâneo, pois $\Delta G < 0$ (CUNDY & COX, 2005; VIEIRA et al., 2014).

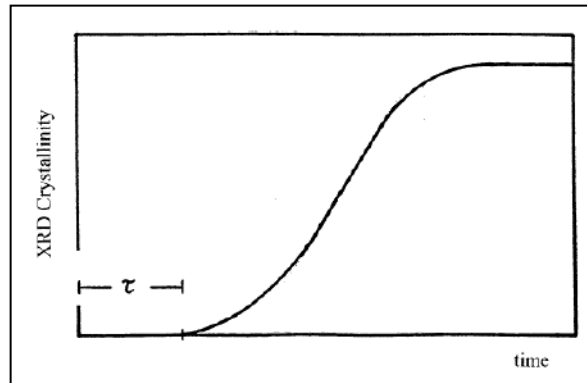
Figura 3.10 – Energia de nucleação, demonstrando o conceito de raio crítico r_c (VIEIRA et al., 2014).



Assim, para síntese de zeólitas é importante ter conhecimento sobre as teorias e mecanismos de nucleação e cristalização como suporte. Zhdanov et al. (1990) apresentaram um detalhado estudo sobre cristalização de zeólitas, essencialmente sobre as zeólitas do tipo LTA e FAU. Após iniciada a etapa de cristalização, as taxas de crescimento observadas demonstraram um perfil linear em função do decorrer do tempo. As curvas de cristalização

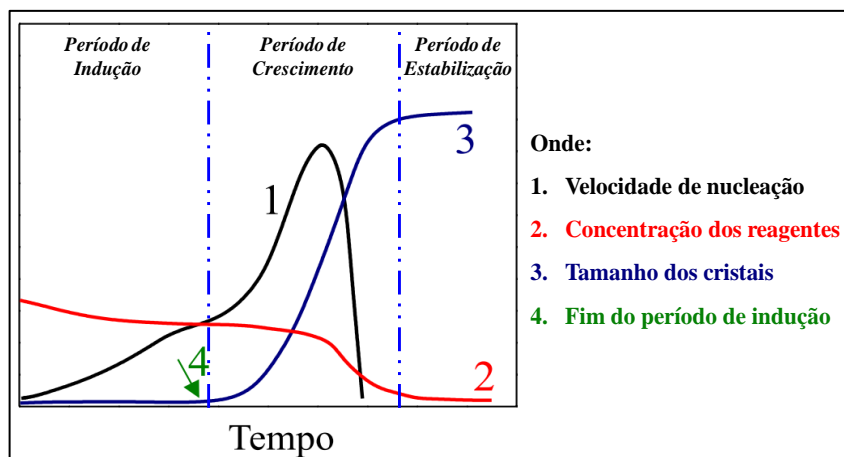
calculadas pela técnica de difratometria de raios X apresentam uma curva típica, na forma de “S” (Figura 3.11).

Figura 3.11 – Curva de cristalização típica da síntese de zeólitas (CUNDY & COX, 2003).



A ilustração da cinética de cristalização de uma zeólita, pode ser dividida em 03 períodos: o de indução, o de crescimento e o de estabilização (HU et al., 2009; VIERIA et al., 2014). Uma vez formados os primeiros cristais no período de indução, pequenas frações desses cristais podem transformar-se também em novos núcleos e acelerar o crescimento do cristal. O tempo de indução (τ) é uma etapa extremamente importante no processo de cristalização (Figura 3.11), sendo definido como o tempo necessário para o estabelecimento da supersaturação até a formação e crescimento a um tamanho detectável dos núcleos. Observa-se na Figura 3.12 que ao término do período de indução há um consumo mais rápido dos reagentes e início do crescimento rápido no tamanho dos cristais, com formação típica de uma curva sigmoidal (curva 3, Figura 3.12) (KIRSCHHOCK et al., 2008; VIERIA et al., 2014).

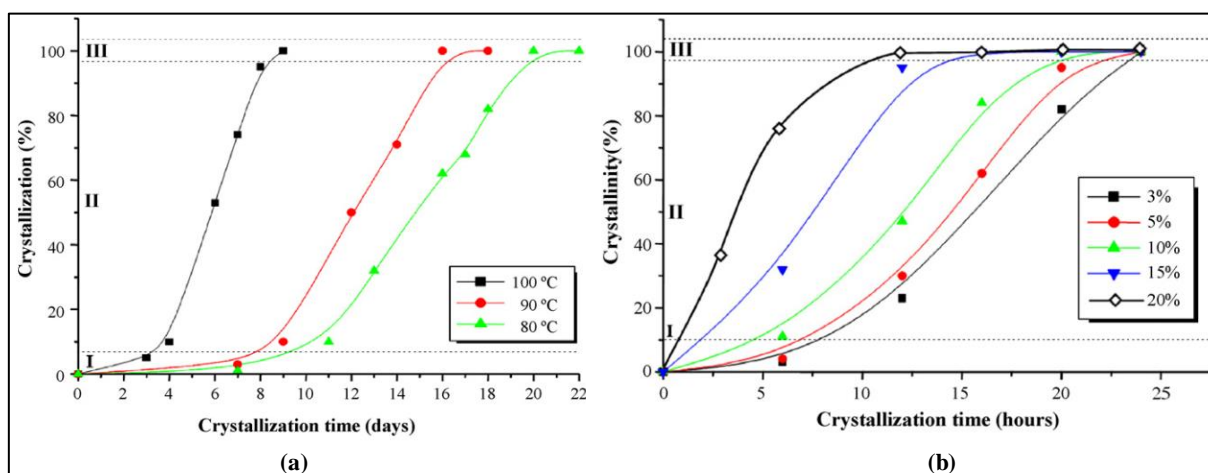
Figura 3.12 – Esquema representando a cinética de cristalização de uma zeólita (adaptado VIERIA et al., 2014).



Existem diversas maneiras de influenciar a cinética de nucleação de zeólitas, podendo citar-se a temperatura e a adição de sementes a síntese. A principal consequência do aumento e da adição de sementes é a redução do tempo de indução. Enquanto, o aumento de temperatura acelera a velocidade de cristalização, as sementes além desse aumento, fornecem os núcleos para o crescimento dos cristais, a qual é definida pela inclinação da curva de cristalização (LEE et al., 2007; VIERIA et al., 2014).

A influência desses dois parâmetros (temperatura e adição de sementes) é apresentada no trabalho de Lee et al. (2007), no qual os autores verificaram que o aumento na temperatura e a adição de sementes a síntese, favoreceram uma redução no período de indução e, conseqüente, um menor tempo de síntese foi requerido para obtenção da zeólita NaX (Figura 3.13).

Figura 3.13 – Influência da cinética de nucleação da zeólita NaX em função: da temperatura (a) e da adição de diferentes porcentagens mássicas de semente (b) (adaptado LEE et al., 2007).



Referindo-se ao período de crescimento, os cristais zeolíticos crescem lentamente, quando comparados a cristais iônicos de sais comuns. Isso se deve à complexa estrutura tridimensional que deve ser construída “parte-por-parte”. Já que não se tem evidências que comprovem o crescimento por agregação, o mecanismo mais aceito é o de crescimento a partir de unidades simples (CUNDY & COX, 2005).

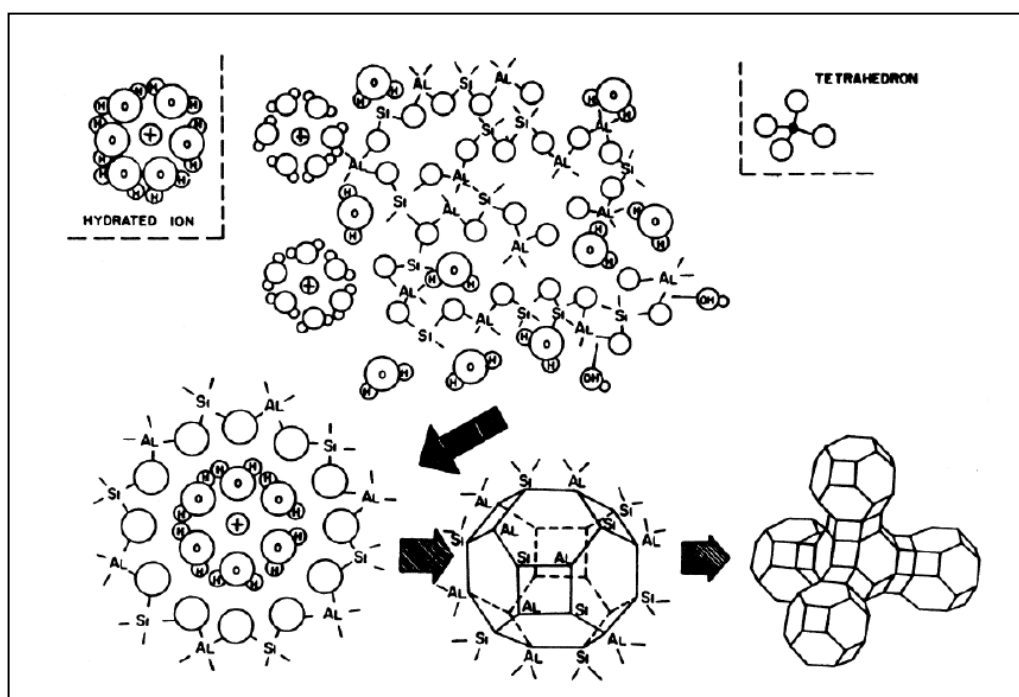
Existem diversos trabalhos na literatura sobre modificação na síntese ou desenvolvimento de novas estruturas zeolíticas. A seguir, serão apresentados os trabalhos que buscam elucidar os mecanismos de formação das zeólitas.

A estrutura FAU foi uma das primeiras zeólitas a terem uma proposta de mecanismo de síntese (Figura 3.14) descrita por Donald Breck e Edith Flanigen em 1960. Os autores

sugeriram que a estrutura é formada por uma extensiva nucleação heterogênea a partir de géis supersaturados, o crescimento ocorre na fase sólida através de uma série de reações de despolimerização e polimerização “catalisadas” por hidroxilas que estão em excesso.

Na Figura 3.14 é possível observar uma estrutura desorganizada sendo “atacada” pelas hidroxilas (despolimerização) para que haja a formação da ligação Si – O – Al (polimerização) ao redor de um cátion hidratado, que aumentarão de tamanho formando estruturas como a cavidade sodalita, que levaria a formação da estrutura FAU (CUNDY & COX, 2005).

Figura 3.14 – Ilustração do mecanismo de síntese da zeólita FAU (CUNDY & COX, 2005).



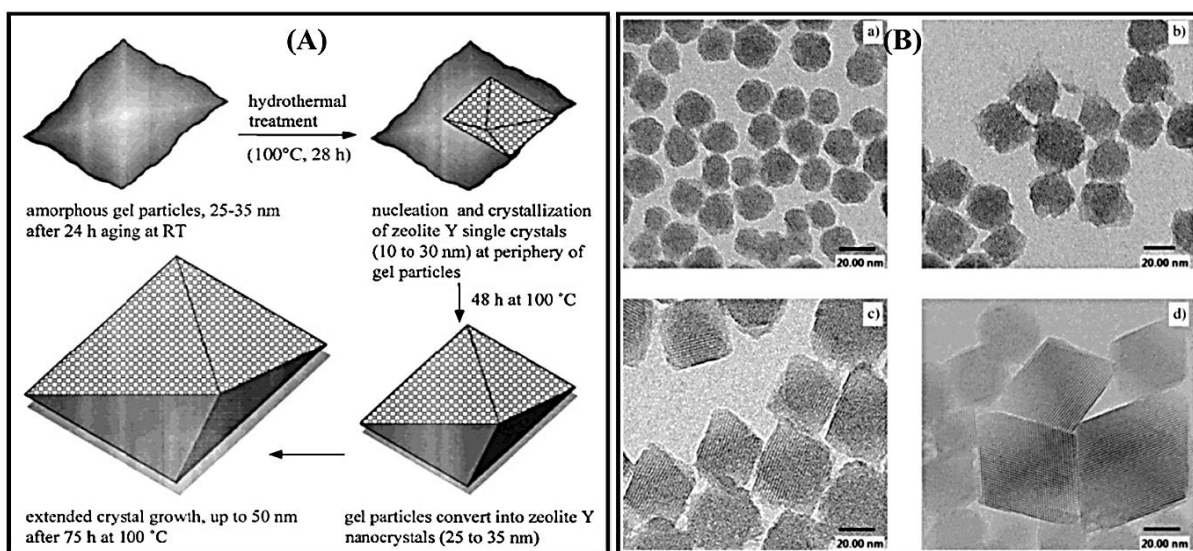
Mintova & Valtchev (1999) investigaram os mecanismos que envolvem os processos de formação de gel, nucleação e crescimento dos cristais da zeólita Y em um sistema coloidal utilizando Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HTEM).

A mistura reacional de síntese foi envelhecida por um período de 24 horas em temperatura ambiente, em que se evidenciou a presença de partículas amorfas entre 25 e 35 nm, que seriam, posteriormente, as precursoras para a etapa de nucleação dos cristais da zeólita Y. Após aquecimento sob temperatura de 100°C e por um período de 28 horas, nanopartículas cristalinas com tamanhos de 10 a 20 nm puderam ser observadas, com a presença ainda de agregados amorfos.

Com o aumento dos tempos de cristalização (superiores a 28 horas), os agregados amorfos foram desaparecendo e os cristais já existentes aumentaram de tamanho. Após períodos

prolongados de 75 horas de cristalização, os cristais chegam a atingir 50 nm. A partir desse estudo, um modelo foi proposto para os mecanismos que envolvem a cristalização da zeólita Y como apresentado na Figura 3.15 (A), juntamente com as imagens de HTEM (Figura 3.15 (B)).

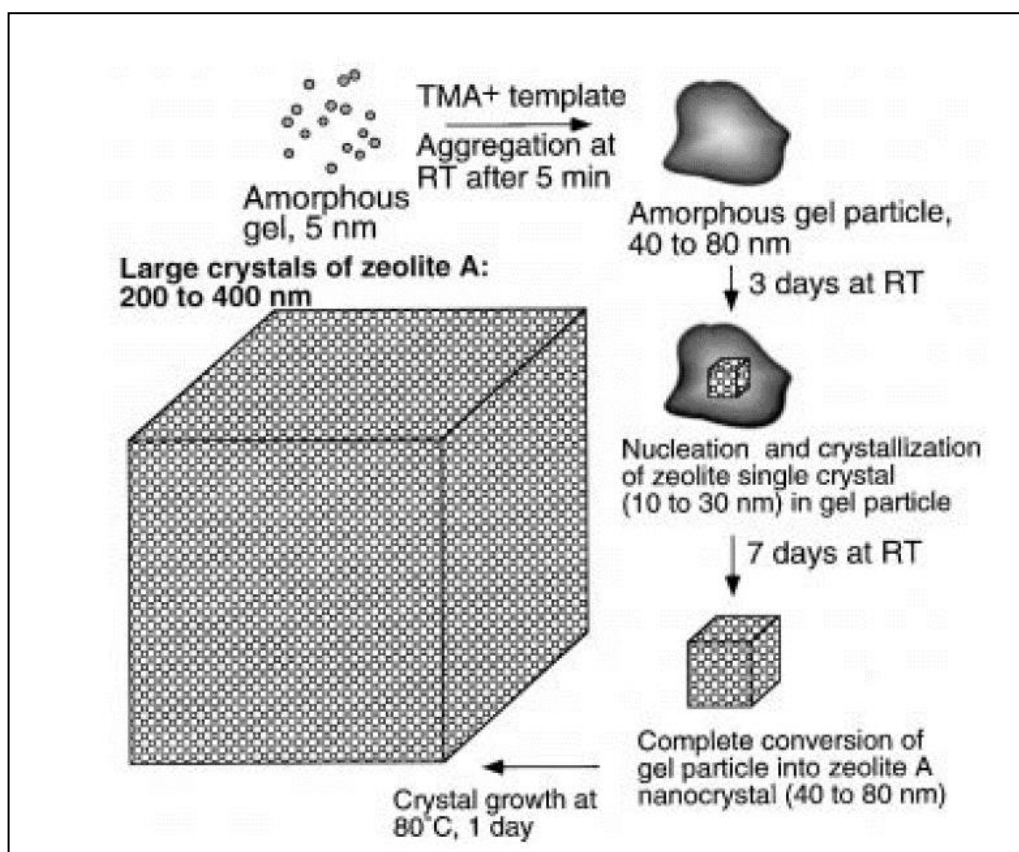
Figura 3.15 – (A) Esquema proposto para o mecanismo de crescimento da zeólita Y em solução coloidal, (B) HTEM das partículas em a) após o preparo da mistura reacional, depois do tratamento hidrotérmico a 100°C por b) 28, c) 48 e d) 75 horas (MINTOVA & VALTCHEV, 1999).



Mintova et al. (1999) também propuseram um mecanismo de formação da zeólita com estrutura LTA. A partir de uma solução límpida contendo todos os reagentes necessários, exceto o direcionador hidróxido de tetrametilamônio, foram observadas partículas com diâmetro entre 5 e 10 nm. Após adição e subsequente mistura do direcionador por cinco minutos, foram formados agregados com tamanhos de 40 a 80 nm.

Após três dias de envelhecimento à temperatura ambiente, cristalitos da ordem de 10 a 30 nm foram identificados, além de agregados amorfos entre 30 e 60 nm. Transcorridos sete dias de envelhecimento, foram observadas partículas cristalinas com diâmetros entre 40 e 80 nm. Uma mistura reacional envelhecida por 10 dias foi submetida a tratamento térmico a 80°C por um e dois dias e foram observados cristais entre 200 e 400 nm. Um esquema geral de formação dos cristais da estrutura LTA proposto pelos autores é mostrado na Figura 3.16.

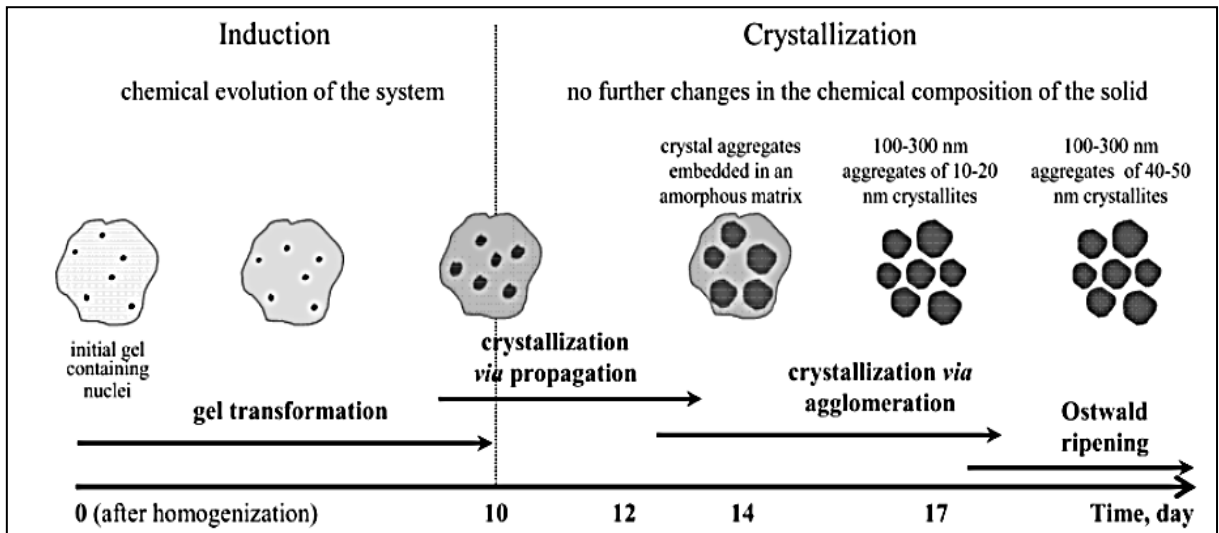
Figura 3.16 – Representação esquemática do mecanismo proposto para a formação da estrutura LTA (Mintova et al., 1999).



Valtchev & Bozhilov (2004) investigaram a formação da zeólita FAU em temperatura ambiente, na ausência de compostos orgânicos. Observaram que a nucleação ocorreu na etapa inicial durante a homogeneização da mistura reacional (cerca de uma hora e meia). Posteriormente, um longo período de indução de 10 dias ocorre sem o aumento no número de núcleos formados. O processo de formação pode ser dividido em quatro fases:

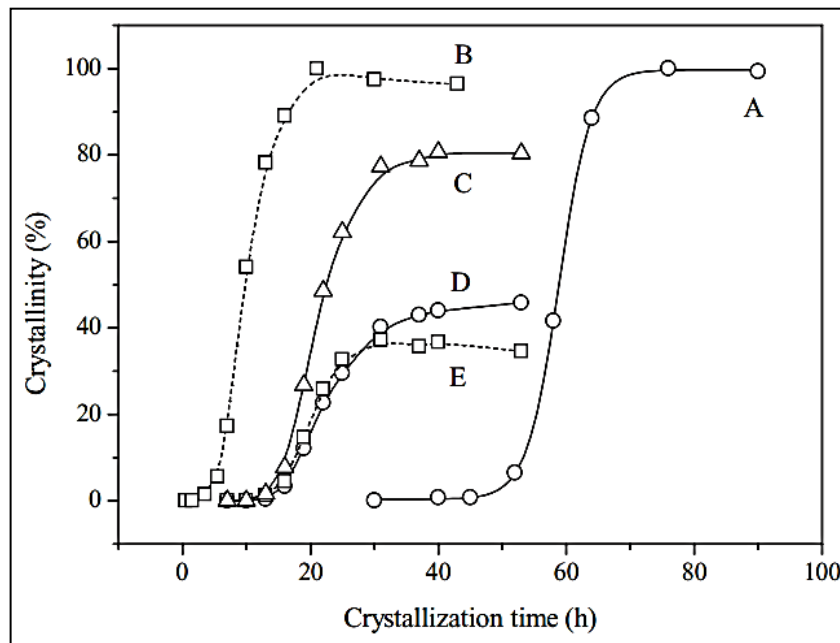
- 1) 0 – 1,5 horas, ocorre a formação do gel amorfo com composição variável, formação de núcleos estáveis e metaestáveis;
- 2) 1,5 horas – 10 dias, evolução química, rearranjo estruturais e desenvolvimento dos núcleos da zeólita;
- 3) 10 – 14 dias, transformação do gel amorfo em aglomerados esféricos de cristais com dimensões de 10 – 20 nm;
- 4) 14 – 38 dias, crescimento dos cristais para dissolução dos menores e deposição das espécies sobre as maiores (Maturação de Ostwald). Uma ilustração do mecanismo de formação proposto por Valtchev & Bozhilov pode ser observada na Figura 3.17.

Figura 3.17 – Ilustração do mecanismo de cristalização da zeólita faujasita em condições ambiente (VALTCHEV & BOZHILOV, 2004).



Hu et al. (2009) mostraram que, para concentrações variáveis de Na_2O entre 0,024 e 0,168 mols, a fase obtida muda progressivamente da estrutura FAU para LTA, passando por uma mistura de fases, quando ocorre um aumento no teor de Na_2O . Entretanto, é possível observar na Figura 3.18 que, independente da estrutura formada, a curva de cristalização apresenta-se em formato “S” (característicos de estruturas zeolíticas).

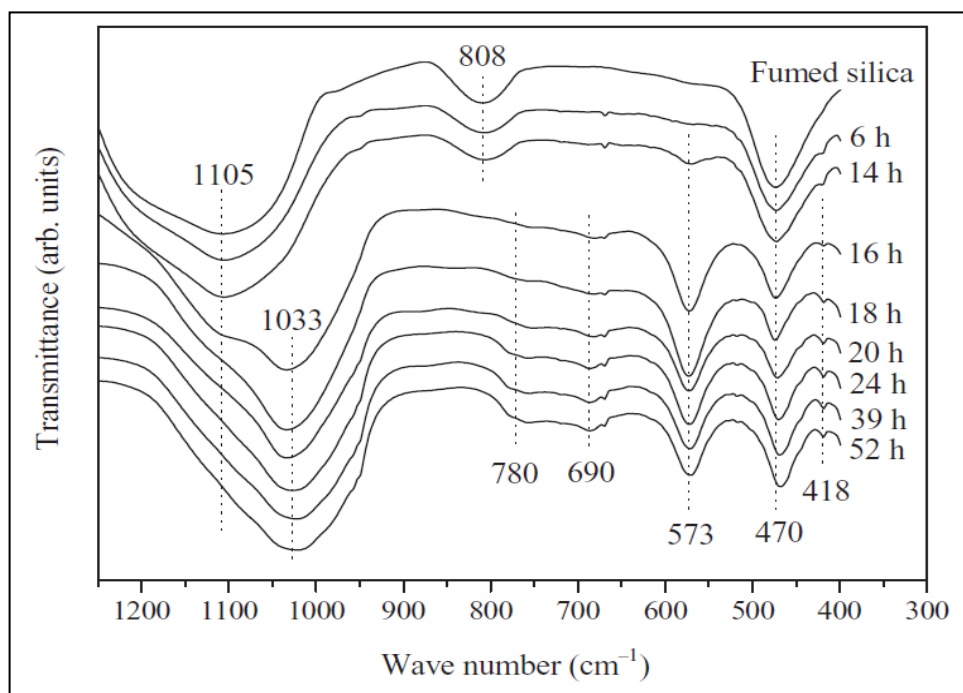
Figura 3.18 - Curvas de cristalização para diferentes misturas reacionais: (A) FAU pura; (B) LTA pura; (C) Compósito FAU/LTA; (D) FAU no compósito FAU/LTA; (E) LTA no compósito FAU/LTA (HU et al, 2009).



De acordo com os autores do referido trabalho, o processo de formação de uma zeólita é constituído por três etapas: (I) período de indução, (II) período de cristalização e (III) período de estabilização da cristalinidade. Para demonstrar tal afirmação, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para acompanhar o processo de formação da zeólita durante o período de indução, uma vez que a técnica de difratometria de raios X só consegue identificar materiais que possuem cristalinidade relativa superior ~10%.

Analisando o espectro de FTIR da zeólita FAU sintetizada sobre diversos tempos (Figura 3.19), é possível observar a existência de uma banda em 808 cm^{-1} até o tempo de 14 horas, entretanto, a mesma deixa de existir após o tempo de 16 horas, dando origem a uma nova em 573 cm^{-1} . A explicação para o desaparecimento desta banda e o surgimento de uma nova está relacionado com as unidades básicas de construção. Segundo os pesquisadores, os anéis de seis membros, como unidade de construção secundária da zeólita (808 cm^{-1}), são formados durante o período de indução, enquanto a estrutura do anel duplo, unidade de construção terciária da zeólita (573 cm^{-1}) é formada depois.

Figura 3.19 - FTIR da zeólita FAU sintetizado sob diversos tempos de cristalização (HU et al., 2009).

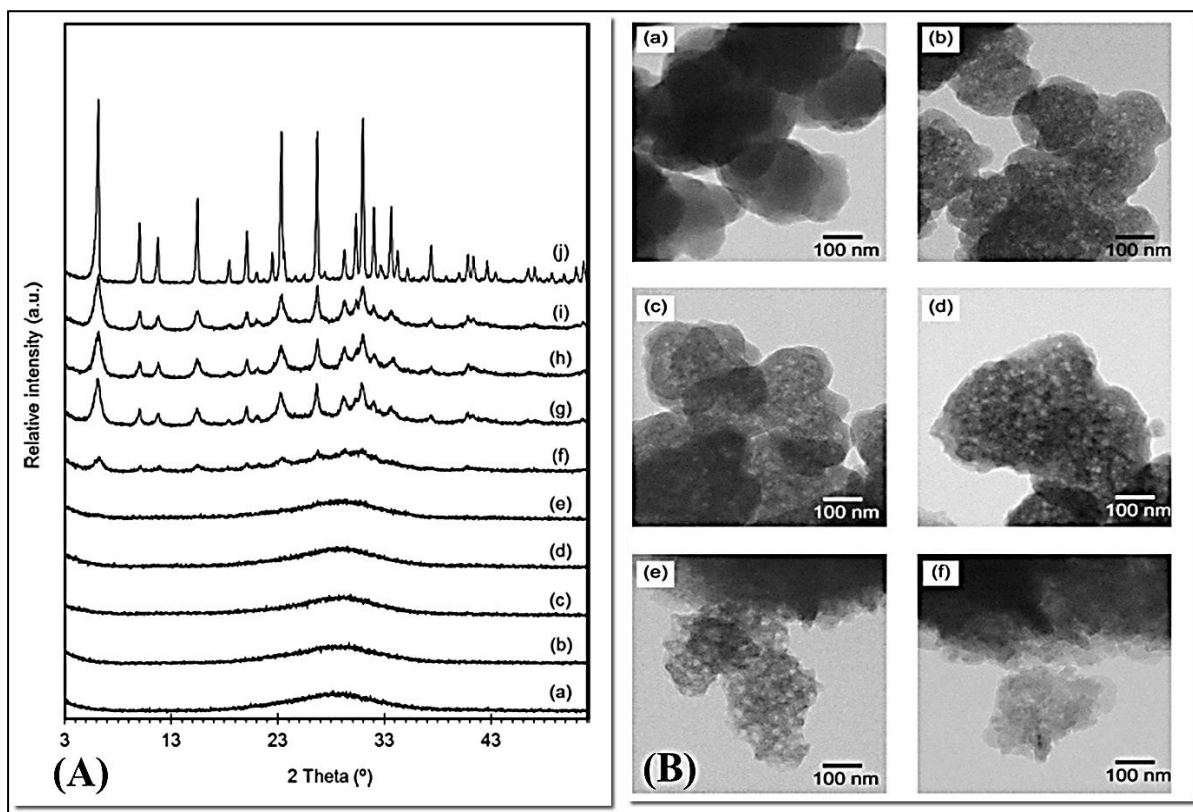


Inagaki et al. (2014) estudaram a cristalização a 35°C da zeólita NaX durante o período de 0 a 14 dias sem a presença de direcionadores orgânicos. Por meio das técnicas de

difratometria de raios X (Figura 3.20 (A)) e microscopia eletrônica de transmissão (Figura 3.20 (B)), constatou-se que até os primeiros cinco dias de síntese, são obtidos somente materiais amorfos (de acordo com a difratometria de raios X), constituídos de partículas com tamanhos de 100-200 nm.

No entanto, com a progressão do processo de cristalização, foi observada a formação de lacunas nas partículas. Estes vazios aumentaram em número e reduziram de tamanho com o avanço do tempo de cristalização, indicando o princípio de organização do material. Somente no sexto dia de síntese observaram materiais com relativa cristalinidade, com dimensões de 20-30 nm. No sétimo dia de síntese, a cristalinidade aumentou substancialmente, porém, a extensão da síntese até o 14° dia não apresentou grandes diferenciações na cristalinidade, sendo obtidos cristais com dimensões entre 10 –30 nm.

Figura 3.20 – (A) DRX das amostras obtidas após a mistura dos reagentes iniciais (a) e após o tratamento hidrotérmico a 35° C durante (b) 1, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8 e (i) 14 dias; (j) amostra preparada por tratamento hidrotérmico a 80°C durante cinco dias; (B) MET das amostras após a mistura dos reagentes (a) e após o tratamento hidrotérmico para (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 6 e (f) 7 dias (INAGAKI et al., 2014).

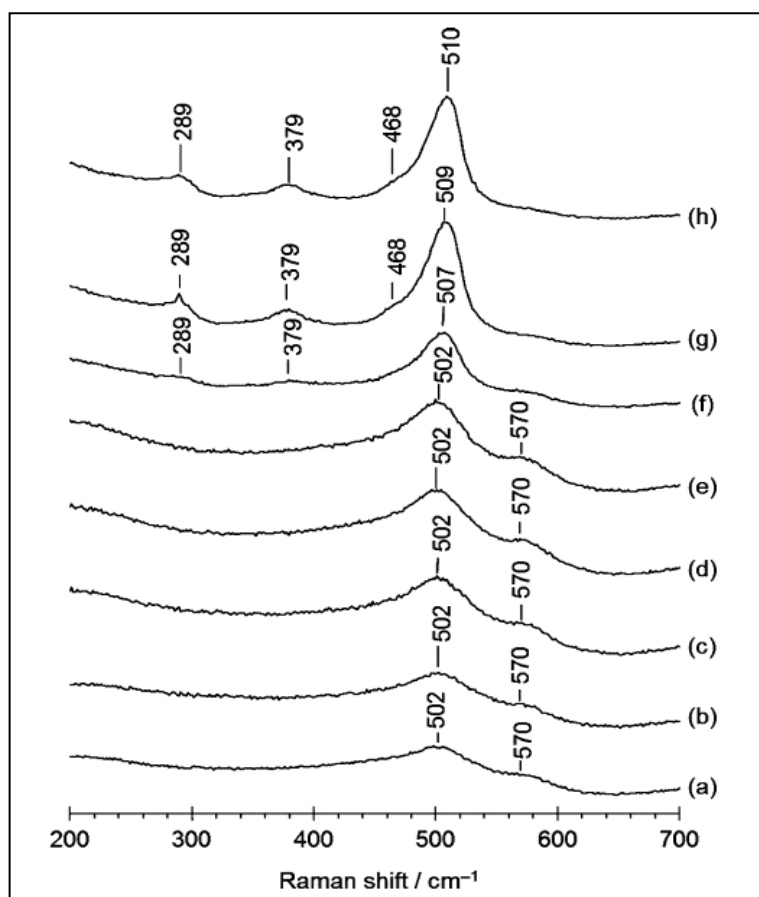


A princípio, se somente a técnica de difratometria fosse aplicada para caracterizar a formação da estrutura zeolítica, não seriam exibidas modificações estruturais até o período de cinco dias. Porém, tal como no trabalho de Hu et al. (2009), Inagaki et al. (2014) utilizaram outras técnicas para acompanhar o período de formação.

No trabalho os autores empregaram a técnica de espectroscopia Raman, novamente foi evidenciado que nos tempos iniciais de sínteses são formadas as unidades secundárias de construção. Analisando a Figura 3.21, é possível verificar que até o quinto dia de síntese existem bandas de deslocamento em 570 cm^{-1} (associadas aos anéis de quatro e seis membros). A partir do sexto dia em diante, esta banda deixa de existir e novas são formadas em 289 e 379 cm^{-1} (anéis duplos de seis membros e a cavidade β).

Como observado na Figura 3.20 este é o tempo no qual a técnica de difratometria começa a identificar a formação de um produto cristalino, ou seja, mesmo em tempos menores de síntese existem modificações estruturais ocorrendo que podem ser utilizadas para identificar e controlar a formação e aperfeiçoar a performance catalítica da estrutura zeolítica.

Figura 3.21 – Espectro Raman das amostras sintetizadas por 0 h (a), 24 horas (b) e 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f), 7 (g) e 8 dias (h) (INAGAKI et al., 2014).



3.3 BASICIDADE EM PENEIRAS MOLECULARES MICROPOROSAS

A basicidade das zeólitas está relacionada com os ânions oxigênio pertencentes a rede. Os sítios básicos estão associados aos átomos de oxigênio estruturais, localizados próximos aos cátions compensadores de cargas. Por serem estruturais, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. Portanto, a concentração de alumínio estrutural não está ligada somente a distribuição de cargas, mas também ao número de sítios básicos presentes na zeólita. A força desses sítios depende principalmente da acidez do cátion compensador de carga (BARTHOUMEUF, 1984, 2003; MARTINS & CARDOSO, 2006; ALMEIDA et al., 2010; SCHOONHEYDT et al., 2012).

As zeólitas podem apresentar pares conjugados ácido-base, os quais podem ser classificados de acordo com o modelo proposto por Lewis. Segundo tal modelo, quando a força de um caráter aumenta, a do outro diminui. Assim, quanto menor a acidez do cátion de compensação, maior a basicidade gerada pelo ânion oxigênio. A acidez dos cátions que se apresentam compensando carga reduz à medida que seu raio aumenta, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menos eletronegativo) (BARTHOUMEUF, 1984, 2003; MARTINS & CARDOSO, 2006). Para os cátions inorgânicos esta basicidade aumenta na sequência $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ (BARTHOUMEUF, 1984, 1991; JOSHI et al., 2003; WEILAND, 1996).

Quando acontece o aumento na densidade de ânions tetraédricos TO_4^- na estrutura zeolítica, ocorre um aumento no número de sítios básicos e, conseqüentemente, a basicidade também é aumentada. Isto ocorre porque há uma facilidade maior de doação de elétrons quando a rede zeolítica está mais carregada. Portanto, quanto maior o número e a concentração de átomos de alumínio, maior a força básica dos átomos de oxigênio. Entretanto, todos os átomos de oxigênio são sítios básicos em potencial, porém, somente os pertencentes aos tetraedros de alumínio são de fato básicos (BARTHOUMEUF, 1984).

A basicidade teórica de uma zeólita pode ser calculada utilizando-se o princípio da equalização de eletronegatividade de Sanderson (BARTHOUMEUF, 1984, 1991, 2003). Essa metodologia foi utilizada pela primeira vez em zeólitas por Mortier (1978) e se baseia somente na composição química, sendo aplicada a uma grande diversidade de estruturas zeolíticas. Para um composto qualquer com a fórmula genérica $\text{P}_p\text{Q}_q\text{R}_r$, a eletronegatividade intermediária (S_{int}) é obtida pela equação (1), onde P, Q e R são elementos químicos e S_j é a eletronegatividade do átomo j. Já a equação (2) fornece a carga parcial localizada no átomo de oxigênio ($-\delta\text{O}$). Quanto

maior for a basicidade de Lewis do oxigênio, maior será o valor de $-\delta O$. Na Figura 3.22 é mostrado que a carga negativa $-\delta O$ aumenta quando o teor de alumínio tetracoordenado e o tamanho do cátion de compensação aumentam, isto é, quando a eletronegatividade do cátion diminui (MOTIER, 1978; DZWIGAJ et al., 1990).

$$S_{int} = [S_P^p \cdot S_Q^q \cdot S_R^r]^{1/(p+q+r)} \quad (1)$$

$$-\delta_{oxigênio} = \frac{(S_{int} - S_{oxigênio})}{2,08 \cdot (S_{oxigênio})^{1/2}} \quad (2)$$

Ainda que o emprego de tal metodologia preveja corretamente que a carga negativa aumenta, quando o teor de alumínio e o tamanho do cátion de compensação aumentam, ela não considera alguns fatores como: os ângulos e os comprimentos das ligações, a ionicidade da estrutura, os sítios cristalográficos do oxigênio e a localização dos átomos de alumínio. Tais parâmetros também afetam as cargas e a sua distribuição na estrutura. Em decorrência, alguns átomos de oxigênio podem ser mais básicos que outros, gerando heterogeneidade de distribuição das cargas (DZWIGAJ et al., 1990). Portanto, a densidade de carga do oxigênio teórica pode não representar a basicidade efetiva da zeólita.

Como exemplo, citam-se os resultados experimentais das zeólitas modernita e beta que apresentaram uma basicidade maior do que a calculada pela metodologia de Sanderson (DZWIGAJ et al., 1990, BARTHOUMEUF, 1996). Estudos empregando a zeólita faujasita mostraram, por meio de cálculos teóricos, que os átomos de oxigênio pertencentes aos prismas hexagonais são mais básicos do que os pertencentes aos anéis duplos de quatro membros; e os átomos de oxigênio pertencentes aos prismas hexagonais com dois átomos de alumínio na posição meta são mais básicos do que os pertencentes aos prismas hexagonais com dois átomos de alumínio na posição para (VAYSSILOV & ROSCH, 1999).

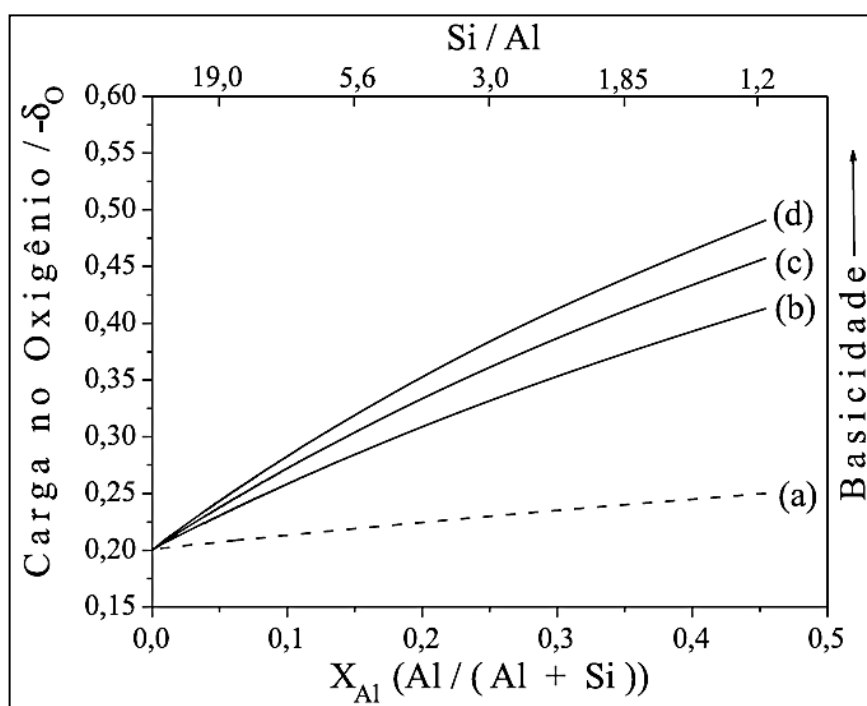
O aumento na basicidade pode ser conseguido através de modificações na composição química do material, como, por exemplo, na modificação da razão Si/Al, já discutida anteriormente. Quanto maior o teor de alumínio da estrutura, maior será o número de sítios básicos na zeólita. A vizinhança de um tetraedro de alumínio pode ser representada pela sequência $[AlO(SiO)_aAlO]$, onde a é o número de tetraedros de SiO. Desse modo, a força dos sítios pode ser classificada de acordo com o número de camadas de silício (a) (BARTHOUMEUF, 2005):

$a = 1$, a basicidade é forte devido à proximidade dos átomos de Al.

$a = 2$, é média.

$a > 2$, fraca.

Figura 3.22 – Influência do teor de alumínio sobre a carga teórica localizada nos átomos de oxigênio ($-\delta_{\text{Oxigênio}}$) para zeólitas protônicas (a) ou contendo Na (b), K (c) e Cs (d) (BARTHOUMEUF, 1991; MARTINS & CARDOSO, 2006).



Como as zeólitas possuem estrutura tridimensional, a força dos sítios não irá depender somente do valor de a , mas também de outros fatores estruturais, como o comprimento entre as ligações Si-O e Al-O existentes. Dentre as peneiras moleculares microporosas, as estruturas FAU, LTA e SOD permitem a incorporação de um alto teor de alumínio ($\text{Si/Al} \cong 1,0$). Entretanto, devido a este fator associado ao diâmetro de poros, apenas a zeólita faujasita vem sendo estudada em processos envolvendo catálise básica heterogênea.

3.4 A REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

Uma técnica muito popular para caracterização dos sítios básicos presentes em catalisadores sólidos, em especial nas peneiras moleculares, é a utilização de reações modelo. O emprego de tais reações possibilita que, além da avaliação das propriedades catalíticas do

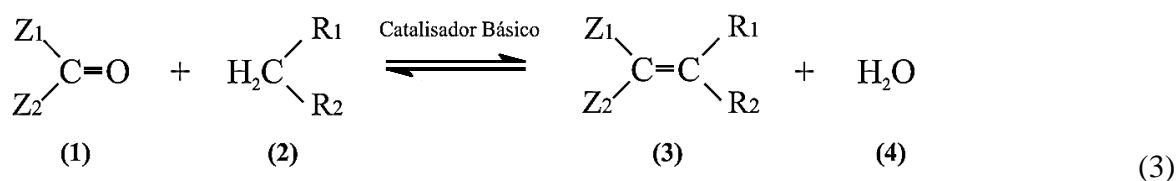
material, seja analisado seu potencial para aplicação como catalisador. Entretanto, é necessário que as mesmas possuam algumas características particulares, como uma rota reacional conhecida, permitindo, assim, identificar a função de cada sítio na formação dos produtos (ON et al., 2001; ONO, 2003; MARTINS et al., 2008; ALMEIDA et al., 2012, VICENTE et al., 2017). Uma reação que atende todas essas necessidades é a reação de condensação de Knoevenagel, a qual foi escolhida para avaliar os catalisadores desenvolvidos no presente trabalho.

Comercialmente, essa reação é muito utilizada para a preparação de intermediários envolvendo química fina, como ácidos, nitrilas que são usadas na polimerização aniônica, ésteres α - β insaturados que são empregados na síntese de várias drogas terapêuticas, como por exemplo, nifedipina e nitrendipina e na produção de produtos farmacológicos, como anti-hipertensivos.

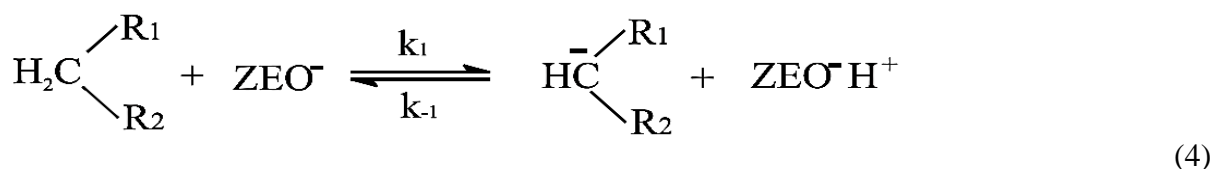
Rotineiramente, a reação ocorre na presença de catalisadores básicos homogêneos, um exemplo são os sais de amônia, aminas primárias, secundárias e terciárias, fluoreto de potássio, piperidinas e piridinas. Na catálise heterogênea têm sido utilizados catalisadores suportados sobre alumina, óxidos de zinco, magnésio e cério, zeólitas trocadas com cátions inorgânicos, entre outros (ZHANG et al., 2004; DEB & BHUYAN, 2005; TAMAMI & FADAVI, 2005;).

A reação de condensação de Knoevenagel (Equação 3) ocorre entre um composto carbonílico (aldeídos ou cetonas, composto **1**, na Equação 3) e moléculas contendo grupos metilênicos ativados (composto **2**), formando compostos de alto peso molecular (composto **3**), que apresentam características muito importantes nas indústrias farmacêuticas e de aromas.

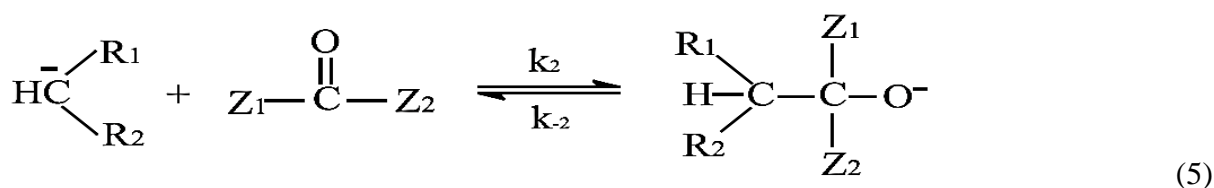
Como reação modelo, uma importante vantagem é a sua ocorrência em fase líquida, possibilitando o uso de reagentes com caráter ácido diferenciado, permitindo, assim, a caracterização dos catalisadores em uma larga escala de basicidade. Convencionalmente, esta reação é catalisada por bases fracas, como aminas em meio homogêneo (ONO, 2003; MARTINS & CARDOSO, 2006).



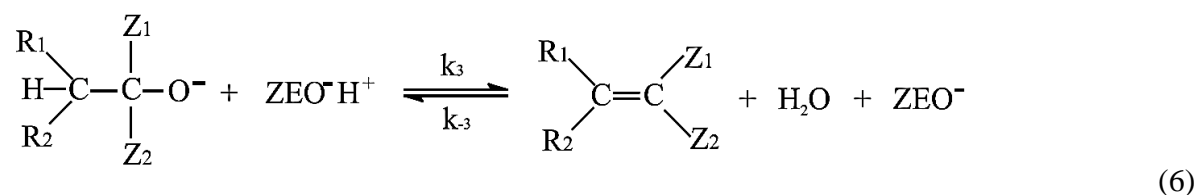
A primeira etapa na condensação de Knoevenagel é a formação de um carbânion a partir do composto metilênico, pela abstração de um próton pelo sítio básico do catalisador (Equação 4).



Na segunda etapa, o carbânion ataca o átomo de carbono do grupo carbonílico, formando uma ligação C-C (Equação 5).



Finalmente, na última etapa ocorre a eliminação de uma molécula de água e a formação de uma ligação C=C (Equação 6). Nesta etapa o catalisador é recuperado.



Numerosos trabalhos na literatura reportam a reação de condensação de Knoevenagel como ferramenta para avaliar o potencial catalítico das peneiras moleculares.

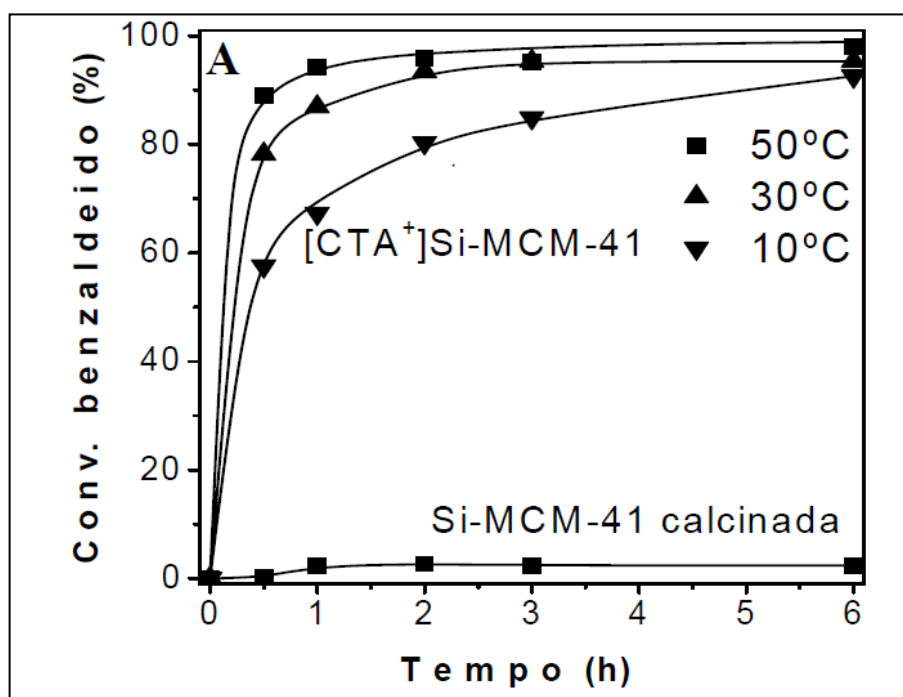
Corma et al. (1990) observaram o desempenho das zeólitas X e Y trocadas com céσιο, na condensação entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. Os materiais apresentaram atividade na condensação de Knoevenagel, mas devido à limitação de espaço em suas cavidades, ao contrário dos demais sólidos básicos, o produto formado não é consumido na reação série-paralela, de adição de Michael.

Veloso et al. (2001) investigaram a zeólita X trocada e impregnada com espécies de céσιο na reação entre o aldeído derivado da hidroformilação do limoneno e o acetato de etila, a

qual gerou produtos de interesse na síntese de intermediários de química fina com conversões de 90%, após quatro horas de reação a 130 °C.

Kubota et al. (2004) testaram a MCM 41 na reação de condensação de Knoevenagel e obtiveram uma alta conversão em temperatura ambiente. Martins et al. (2006b) estudaram a reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila em diferentes temperaturas, utilizando o catalisador básico [CTA]⁺Si-MCM-41. Os resultados são apresentados na Figura 3.23. Observa-se uma alta conversão proporcionada pelo catalisador nesta reação até mesmo a 10°C. Esse resultado apresentou uma melhora significativa em comparação às peneiras moleculares até então sintetizadas com baixa razão Si/Al e contendo céσιο.

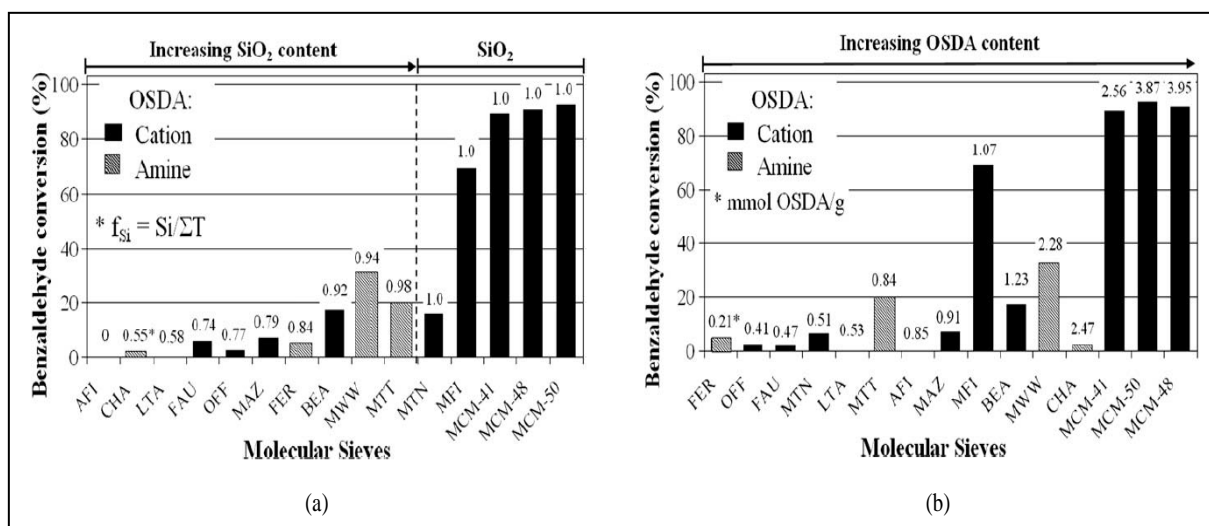
Figura 3.23 – Avaliação da [CTA]⁺Si-MCM-41 como catalisador na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila (MARTINS et al., 2006, b).



Oliveira et al. (2009) avaliaram diversas peneiras moleculares micro e mesoporosas bem como sintetizadas (contendo direcionador orgânico no interior dos poros) na condensação de Knoevenagel (30°C por 60min), envolvendo uma solução equimolar de 0,5 mmol de benzaldeído e cianoacetato de etila, contendo 50 mg de catalisador e 0,77 g de solvente (tolueno). Na Figura 3.24 é possível verificar que as peneiras moleculares mesoporosas apresentaram elevadas conversões do benzaldeído (~97%), resultados estes superiores aos exibidos pelas zeólitas.

Mesmo as peneiras microporosas contendo grandes quantidades de material orgânico, estas apresentaram comportamento catalítico completamente distinto em comparação aos mesoporosos, ou seja, a atividade catalítica é fortemente depende da quantidade de silício estrutural. Este resultado comprova que os ânions silóxi ($\equiv\text{SiO}^-$) são sítios básicos e possuem o maior basicidade que os ânions $\equiv\text{AlO}^-$.

Figura 3.24 – Conversão obtida na condensação de Knoevenagel usando diversas peneiras moleculares bem como sintetizadas em função da fração molar de silício (a) ou mmol.g⁻¹ de direcionador orgânico de estrutura (OSDA - organic structure directing agents) (OLIVEIRA et al., 2009).



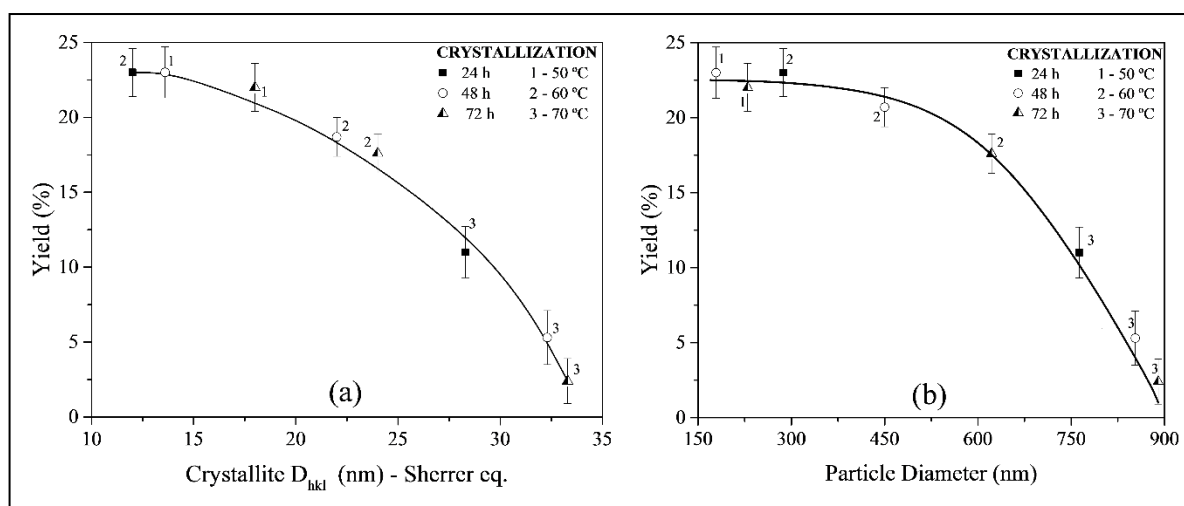
Martins et al. (2007) estudaram o comportamento da zeólita NaY ($\text{Si}/\text{Al} = 2,5$) trocada com diversos cátions de metilamônio em diferentes graus de troca como catalisadores na condensação de Knoevenagel. A reação foi conduzida mediante a utilização de uma solução equimolar de benzaldeído e cianoacetato de etila na presença de 2% em massa de catalisador, em um sistema sob agitação constante a 100°C durante três horas. Para o máximo grau de troca iônica, a conversão aumenta à medida que os volumes dos cátions são aumentados.

Almeida et al. (2012) estudaram as zeólitas X e Y com razão $\text{Si}/\text{Al} = 1,4$ e 2,5, respectivamente, trocadas com cátions metilamônio em diferentes graus de troca. Os materiais foram utilizados como catalisadores na condensação de Knoevenagel. A metodologia empregada para reação consistiu na utilização de uma solução equimolar de butiraldeído e cianoacetato de etila, contendo 3% em massa de catalisador, em um sistema a 50°C, durante uma hora, mantido sob de agitação constante.

Inagaki et al. (2014) utilizaram a condensação entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, a fim de acompanhar e avaliar cataliticamente a cristalização da zeólita X durante o período de 0 a 14 dias. Os autores reportaram que o melhor desempenho catalítico é obtido no quinto dia de síntese (~ 63%), para uma fase amorfa (de acordo com a difratometria de raios X).

Vicente et al. (2017) utilizaram a condensação de Knoevenagel entre o butiraldeído e cianoacetato de etila para definir qual o melhor material precursor da síntese da zeólita NaX nanométrica para dar continuidade em sua pesquisa. Os autores avaliaram diversas condições de síntese e obtiveram diversos catalisadores nanométricos na forma sódica. Nos resultados catalíticos expressos na Figura 3.25 é possível verificar que menores diâmetros de cristallitos e partículas proporcionam melhores resultados catalíticos. Dessa forma, os cristallitos e partículas de menor tamanho possibilitam uma maior acessibilidade aos sítios catalíticos em função da melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita.

Figura 3.25 – Conversão do butiraldeído usando a zeólita NaX nanométrica tal como sintetizada em função do diâmetro dos cristais (a) e das partículas (b) (três horas, 50°C e 3% m/m catalisador) (VICENTE et al. 2017).



Baseados na avaliação catalítica dos catalisadores na forma sódica, os autores realizaram o procedimento de troca iônica com cátions metilamônio e compararam a performance catalítica da zeólita X nanométrica em relação ao nanométrica. A zeólita X contendo monometilamônio apresentou melhor desempenho catalítico entre todos os cátions estudados, indicando que existe uma relação ótima entre a razão carga/raio do cátion e o volume que ele ocupa. A redução das partículas para escala nanométrica melhorou a atividade das zeólitas, com predomínio da nanométrica frente à micrométrica. Esse comportamento é

decorrente da maior acessibilidade e melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita, proporcionando conversões superiores (Figura 3.26).

Figura 3.26 – TOF (Turnover frequencies) das zeólitas micro e nanométricas trocadas com cátions Me_i^+ , onde i representa o número de grupos metila (uma hora e 3% m/m catalisador) (VICENTE et al., 2017)

Cation	Reaction temperature (°C)	TOF (min^{-1})	
		Micrometric	Nanomeric
Me_0^+	50	0.9	1.4
Me_1^+	10	8.1	17.7
Me_1^+	50	48.2	71.2
Me_3^+	50	12.6	14.1
Me_4^+	50	8.9	11.1

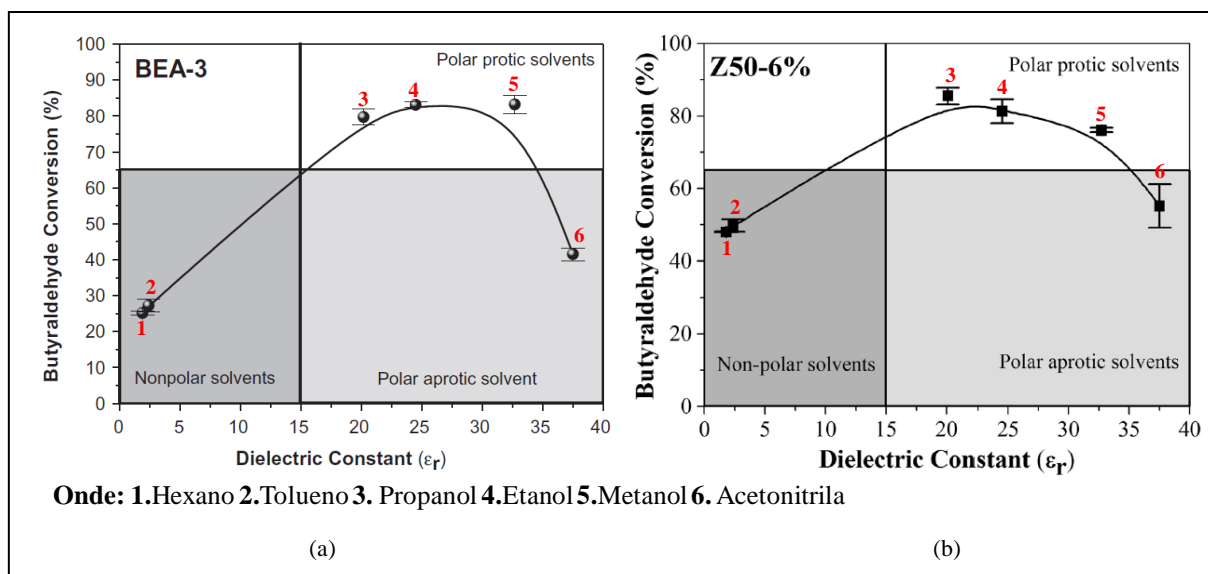
Outro fator importante na reação condensação de Knoevenagel é o solvente utilizado. Chaves et al. (2015, 2016), em seus trabalhos, avaliaram a influência da constante dielétrica do solvente em função da conversão do butiraldeído utilizando as zeólitas BEA e ZSM-12 funcionalizadas com o surfactante organossilano TPOAC (cloreto de Trimetoxisilil-propil-octadecilamônio).

Na Figura 3.27 é possível observar que à medida que a constante dielétrica aumenta a conversão do butiraldeído também aumenta, atingindo o seu máximo quando solventes polares próticos são empregados (metanol, etanol e propanol). Quando é usado acetonitrila como solvente (solvente polar aprótico), a conversão cai de forma bastante pronunciada, mas ainda se mantém acima dos solventes apolares (hexano e tolueno).

O mecanismo proposto para a condensação de Knoevenagel (Equação 4) se inicia pela abstração de um próton do grupo metilênico ativado formando um carbânion. Solventes polares apróticos promovem uma maior separação de cargas e possuem baixa capacidade de solvatar ânions, por isso a atividade foi maior usando acetonitrila do que quando foi usado hexano e tolueno. Entretanto, a série de álcoois (menores constantes dielétricas) ainda apresentou maiores conversões. Uma explicação para tal fator está relacionada com o caráter anfiprótico do álcool, ou seja, agir como doador e receptor de prótons (ácido-base). Assim, a série de

álcoois poderia estar ativando o grupo metilênico, além de poder também estar polarizando o grupo carbonílico (RODRIGUES et al., 1999; CHAVES et al., 2015, 2016).

Figura 3.27 - Conversão do butiraldeído para as amostras BEA (a) e ZMS-12 em função da constante dielétrica de diversos solventes (uma hora, 50 °C, 4% m/m) (adaptado CHAVES, 2015, 2016).



3.5 EMBRIÕES DE ZEÓLITAS

Uma grande desvantagem em algumas reações ao se utilizar zeólitas como catalisadores é a acessibilidade aos microporos. Tal acessibilidade é limitada, devido aos diâmetros reduzidos dos poros de entrada (LTA = 0,4 nm e SOD = 0,26 nm) ou das cavidades contidas em seu interior (cavidade β ou prismas hexagonais = 0,22 nm) (BRECK, 1974; GIANETTO, 1986; FAN et al., 2008).

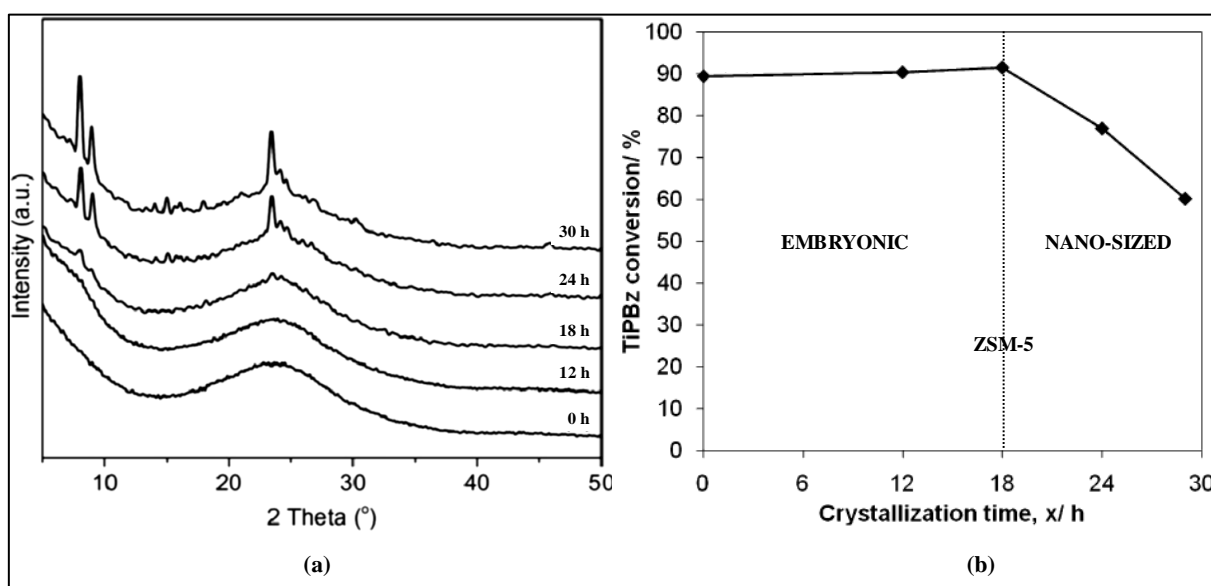
Assim, ao longo da última década, o interesse em zeólitas hierárquicas (contendo poros na faixa de micro e mesoporos) e zeólitas com dimensões reduzidas (partículas nanométricas) permitiu reduzir tais restrições difusionais de transporte de massa dos reagentes e produtos pelos microporos (PÉREZ-RAMÍREZ et al., 2008; CHAL et al., 2011; MORALES-PACHECO et al., 2011; VICENTE et al., 2017). A redução do tamanho das partículas ou a inclusão de mesoporos em materiais zeolíticos reduz significativamente o caminho de difusão de reagentes, diminuindo, assim, seus tempos de contato na rede de microporos e melhorando seus desempenhos catalíticos.

A última fronteira em tal família de materiais consiste em estruturas zeolíticas parcialmente formadas ou mais abertas, tornando os sítios ativos ainda mais acessíveis. As tentativas anteriores são descritas na literatura sobre “organizar uma ordem de curto alcance” de aluminossilicatos (BELLUSSI et al., 1984; MANTON & DAVIDTZ, 1979) ou interromper a cristalização de zeólitas com partículas micrométricas (JACOBS et al, 1981).

Recentemente, HAW et al. (2016) apresentaram uma nova contribuição neste contexto, um novo método geral para a preparação de materiais denominados *zeólitas embrionárias*. O método se baseia numa composição de gel modificada para produzir uma zeólita embrionária que irá formar a zeólita ZSM-5 nanométrica. Tal síntese é cuidadosamente controlada, reduzindo o tempo de síntese comumente requerido para a preparação do material.

As estruturas parcialmente formadas resultantes não possuem uma ordem de longo alcance. Porém, melhoram a transferência de massa e levam a melhores resultados catalíticos, especialmente no processamento de moléculas mais volumosas como nos resultados mostrados por Inagaki et al. (2014) na condensação de Knoevenagel e Haw et al. (2016) na desalquilação do 1,3,5 triisopropilbenzeno (Figura 3.28).

Figura 3.28 –Difratogramas de raios X da zeólita ZSM-5 sintetizada sob diversos tempos (a). Avaliação catalítica da zeólita ZSM-5 embrionária e nanométrica na reação de desalquilação do 1,3,5 triisopropilbenzeno (b) (HAW et al., 2016).



4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE PENEIRAS MOLECULARES MICROPOROSAS

4.1.1 Síntese da Zeólita com Estrutura FAU do tipo X

Utilizou-se a composição e o procedimento experimental descritos por Vicente et al. (2016, 2017) para a síntese da zeólita X com partículas nanométricas, contendo a seguinte proporção 8,5 Na₂O : 1,0 Al₂O₃ : 10 SiO₂ : 180 H₂O. Uma planilha de síntese foi desenvolvida para os cálculos, a mesma encontra-se no APÊNDICE A.

Os reagentes utilizados na síntese foram: sílica Aerosil 380 (Evonik) como fonte de silício, aluminato de sódio (Riedel de Haen – 54% Al₂O₃ : 41% Na₂O : 5% H₂O) como fonte de alumina, hidróxido de sódio (Quimis) como agente mineralizante e água deionizada. Após pesadas as massas, de acordo com a estequiometria apresentada acima, os reagentes foram misturados seguindo a mesma ordem e os procedimentos descritos a seguir:

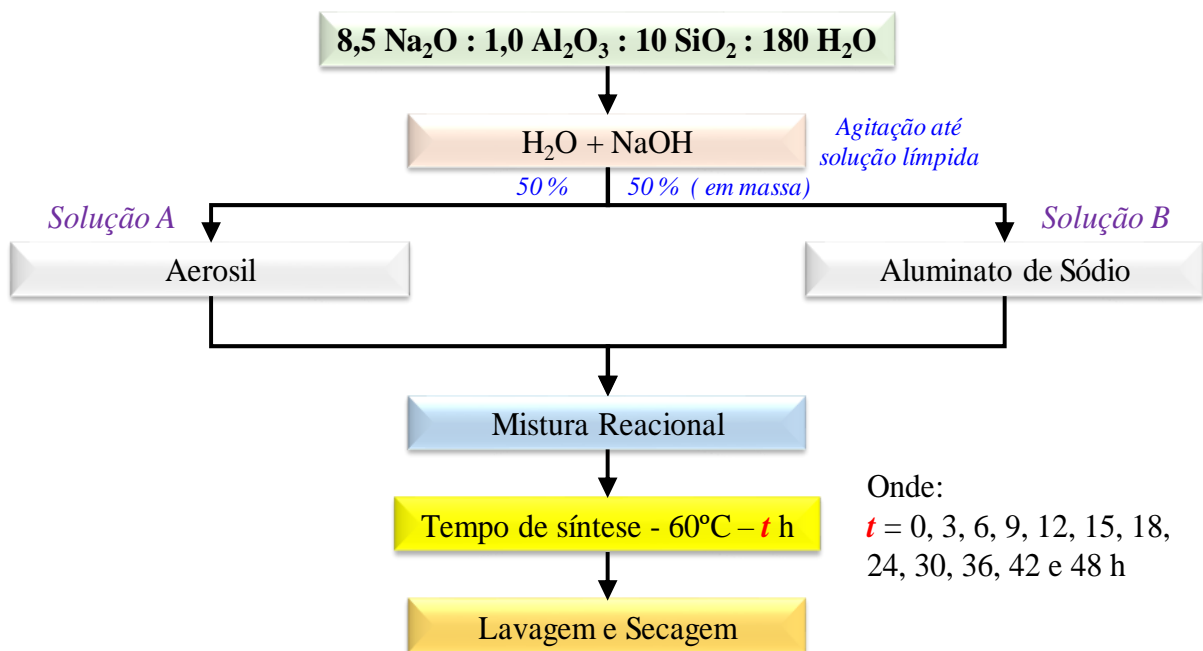
1. O hidróxido de sódio foi adicionado na quantidade adequada de água deionizada e, em seguida, levado a um agitador magnético;
2. Depois da completa dissolução do hidróxido de sódio, dividiu-se essa solução em duas (*em proporções mássicas iguais*), denominadas solução A e B.
3. Na solução A foi adicionada a fonte de sílica, enquanto na solução B foi adicionada a fonte de alumínio; em ambas soluções o sistema foi mantido sobre agitação constante até a obtenção de uma solução homogênea.
4. A seguir, a solução B foi adicionada gradativamente à solução A, sob agitação magnética até a mistura reacional se tornar homogênea.
5. Então, a mistura reacional foi colocada em um banho termostático, por um período de síntese de 24 h a 60°C, outros tempos são apresentados no item 4.1.1.1.
6. Decorrido o tempo, o precipitado obtido foi submetido a diversas lavagens com água deionizada até pH ≤ 8.
7. Depois da lavagem o sólido foi seco em estufa a 60°C durante 12 h, acondicionado adequadamente e caracterizado.

4.1.1.1 Curva de cristalização da zeólita com estrutura FAU do tipo X

Para a determinação do tempo ótimo de síntese associado à catálise da zeólita FAU, preparou-se uma mistura reacional com a composição descrita no item 4.1.1. Essa mistura foi dividida em doze partes iguais e colocadas em um banho termostático por diferentes tempos de 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 24, 30, 36, 42 e 48 a 60°C. Decorrido cada tempo, o precipitado obtido foi submetido a diversas lavagens com água deionizada até $\text{pH} \leq 8$. Depois da lavagem, o sólido foi seco em estufa a 60°C durante 12 h, acondicionado adequadamente e caracterizado.

Essa série de amostras foi denominada FAU - t h, onde t é o tempo de síntese. Assim, a amostra submetida a um período de 24 h a 60°C foi denominada FAU - 24h. O fluxograma desse procedimento de síntese pode ser visualizado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção da curva de cristalização da zeólita faujasita.



4.1.2 Síntese da zeólita com estrutura LTA na forma sódica

Para a síntese da zeólita LTA, contendo a proporção 3,17 Na_2O : 1,0 Al_2O_3 : 1,96 SiO_2 : 128 H_2O , utilizou-se a composição descrita no *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (2016).

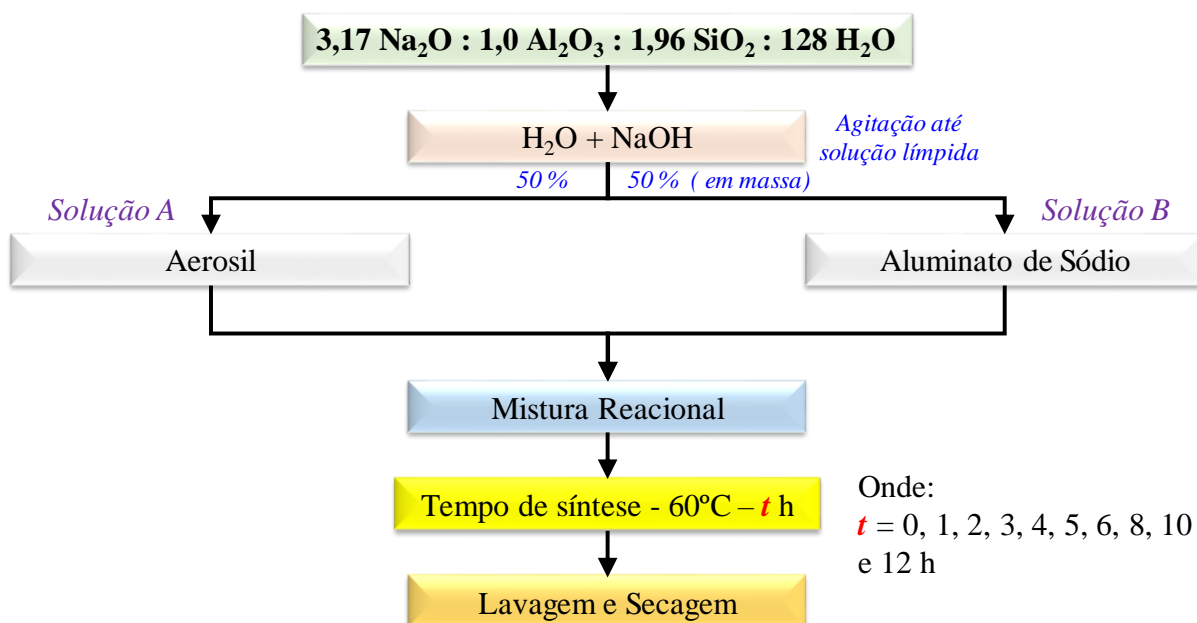
No APÊNDICE B, encontra-se a planilha de síntese desenvolvida para os cálculos. Os reagentes e o procedimento utilizados na síntese foram os mesmos descritos no item 4.1.1 para a síntese da zeólita FAU.

4.1.2.1 Curva de cristalização da zeólita com estrutura LTA na forma sódica

Para a determinação do tempo ótimo de síntese associado à catálise da zeólita LTA, preparou-se uma mistura reacional com a composição descrita no item 4.1.2. Essa mistura foi dividida em dez partes iguais e colocadas em um banho termostático, sendo sintetizadas por diferentes tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 e 12 h a 60°C. A partir deste ponto, seguiu-se o mesmo procedimento descrito no item 4.1.1 para a lavagem, secagem e acondicionamento das amostras.

Essa série de amostras foi denominada LTA - t h, onde t é o tempo de síntese. Assim, a amostra submetida a um período de síntese de duas horas a 60°C foi denominada LTA - 2h. Na Figura 4.2 é apresentado o fluxograma da síntese.

Figura 4.2 – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção da curva de cristalização da zeólita LTA.



4.1.3 Síntese da zeólita com Estrutura SOD

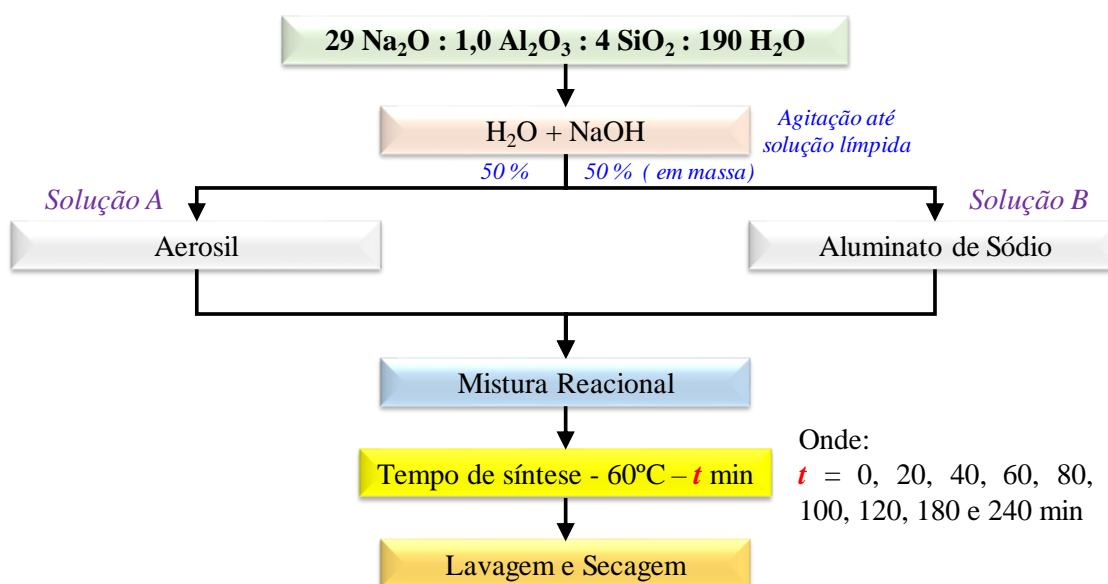
Para a síntese da zeólita SOD, contendo a proporção $29 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ SiO}_2 : 190 \text{ H}_2\text{O}$, utilizou-se a composição descrita por FAN et al. (2008). No APÊNDICE C se encontra a planilha de síntese desenvolvida para os cálculos. Os reagentes e o procedimento utilizados na síntese foram os mesmos descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2 para a síntese das zeólitas FAU e LTA, respectivamente.

4.1.3.1 Curva de cristalização da zeólita com estrutura SOD

Para a determinação do tempo ótimo de síntese associado à catálise da zeólita SOD, preparou-se uma mistura reacional com a composição descrita no item 4.1.3. Essa mistura foi dividida em nove partes iguais e colocadas em um banho termostático, sendo sintetizadas por diferentes tempos de 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 180 e 240 min a 60°C . A partir deste ponto, seguiu-se o mesmo procedimento descrito no item 4.1.1 para a lavagem, secagem e acondicionamento das amostras.

Essa série de amostras foi denominada SOD - t min, onde t é o tempo de síntese. Assim, a amostra submetida a um período de síntese de 40 min a 60°C foi denominada SOD - 40min. Na Figura 4.3 é apresentado o fluxograma da síntese.

Figura 4.3 – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção da curva de cristalização da zeólita SOD.



4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

A obtenção dos difratogramas de raios X foi feita pelo método do pó, em um difratômetro Rigaku Miniflex 600 com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$). A velocidade do goniômetro empregada foi $2^\circ 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$, com um step de $0,02^\circ$, a variação do ângulo ocorreu na faixa de 5 a $35^\circ 2\theta$. Na Tabela 4.1 são apresentados os planos de difração utilizados para caracterizar as peneiras moleculares sintetizadas.

Tabela 4.1 – Planos de difração utilizados para caracterizar as amostras.

planos			$\approx 2\theta(^{\circ})$	Zeólita		
h	k	l		FAU	LTA	SOD
3	3	1	15	✓	-	-
5	3	3	23	✓	-	-
5	4	2	27	✓	-	-
2	2	0	11	-	✓	-
2	2	2	13	-	✓	-
6	2	2	24	-	✓	-
1	1	0	14	-	-	✓
2	1	1	25	-	-	✓
3	1	0	32	-	-	✓

Para o cálculo do diâmetro médio aparente de domínio cristalográfico para um plano hkl (Tabela 4.1) das zeólitas, foi utilizada a equação de Scherrer (Equação 7):

$$D(\text{nm}) = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos\theta)} \quad (7)$$

Onde:

D = Diâmetro médio.

K = Constante (0,94; assumindo formato esférico).

λ = Comprimento de onda da fonte de raios X.

θ = Ângulo de Bragg do plano de difração (Ver Tabela 4.1).

$\beta = [(L_{OBS})^2 - (L_{PAD})^2]$ (parâmetro empírico utilizado para correção dos erros experimentais) onde:

L_{OBS} = Largura à meia altura do pico de difração da amostra.

L_{PAD} = Largura à meia altura do pico de difração mais intenso do silício metálico (padrão externo).

O Diâmetro médio aparente dos cristais foi calculado usando os resultados para cada plano de difração (Tabela 4.1), tal valor médio foi obtido através da média aritmética entre os valores calculados para cada plano hkl.

4.2.2 Intensidade relativa (%) - DRX

A determinação da intensidade relativa percentual dos difratogramas das amostras sintetizadas foi realizada utilizando a equação abaixo (Equação 8):

$$I. R. (\%) = \frac{I_{OBS}}{I_{PAD}} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:

I.R. (%) = intensidade relativa percentual.

I_{OBS} = Intensidade dos picos de difração da amostra (Ver Tabela 4.1).

I_{PAD} = Intensidade dos picos de difração da amostra padrão (Ver Tabela 4.1). Foi utilizada como padrão a amostra de cada peneira molecular com maior I_{OBS} .

A I.R. (%) foi calculada usando os resultados de intensidade para cada plano de difração (Tabela 4.1), tal valor médio foi obtido por meio da média aritmética entre os valores calculados para cada plano hkl.

4.2.3 Rendimento em Al_2O_3

O rendimento de síntese do sólido obtido em base de Al_2O_3 foi calculado pela equação 9. Para tal, considerou-se a massa total de Al_2O_3 adicionada à mistura reacional e quanto foi recuperado em sólido após a síntese.

$$\text{Rendimento } Al_2O_3 = \frac{\text{massa de sólido obtido}}{\text{massa total de } Al_2O_3 \text{ na mistura reacional}} \quad (9)$$

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de verificar o formato e a distribuição do tamanho das partículas dos materiais sintetizados. Para a preparação das amostras foram utilizados cerca de 20 mg da zeólita, dispersos em acetona e submetidos ao ultrassom durante 30 min. Em seguida foram gotejadas, poucas gotas do sobrenadante sobre o porta amostra de alumínio até observar a deposição do sólido e esperou-se a completa evaporação do solvente. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) DEMa/UFSCar em um microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L, o equipamento foi operado em 2 kV.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão modelo FEI TECNAI G² F20 HRTEM. A preparação das amostras foi realizada submetendo o pó disperso em metanol para desaglomeração em banho ultrassônico por um tempo de 60 minutos. O sobrenadante foi gotejado em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo.

4.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro da Agilent modelo Cary 630 FTIR, equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) e um cristal de diamante. Os espectros foram coletados na faixa de comprimento de onda entre 4000 a 600 cm^{-1} , com 256 varreduras e resolução de 8 cm^{-1} . Para garantir a precisão da medição, foram realizadas 20 coletas do espectro de fundo antes de cada medida. Este procedimento cria um perfil de linha de base das condições do sistema sem que haja uma amostra no instrumento. Assim, a coleta de um fundo antes de cada medição de amostra pode evitar efeitos negativos causados por mudanças no ambiente.

O módulo de ATR baseia-se nas propriedades físicas da luz ao encontrar dois materiais com diferenças nos índices de refração. Ao entrar em contato com uma amostra com um diferente índice de refração, a luz infravermelha cria uma onda passageira, fornecendo uma

profundidade de penetração bem pequena e específica na amostra, antes de ser refletiva de volta no detector do sistema. Este pequeno e consistente caminho ótico tem a vantagem de não ser necessária a preparação da amostra para a obtenção de bons resultados de medição em uma variedade de amostras.

A determinação da absorbância e largura a meia altura relativas percentual das amostras sintetizadas foi realizada utilizando as equações abaixo (Equação 10 e 11):

$$\text{Absorbância}(\%) = \frac{\text{Absorbância}_{\text{OBS}}}{\text{Absorbância}_{\text{PAD}}} \cdot 100 \quad (10)$$

Onde:

Absorbância (%) = absorbância relativa percentual.

Absorbância_{OBS} = absorbância da banda de deslocamento da amostra (~ 950 ou ~ 870 cm⁻¹).

Absorbância_{PAD} = absorbância da banda de deslocamento da amostra padrão (~ 950 ou ~ 870 cm⁻¹).

$$\text{Largura}(\%) = \frac{\text{Largura}_{\text{OBS}}}{\text{Largura}_{\text{PAD}}} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde:

Largura (%) = largura a meia altura relativa percentual.

Largura_{OBS} = largura a meia altura da banda de deslocamento da amostra (~ 950 cm⁻¹).

Largura_{PAD} = largura a meia altura da banda de deslocamento da amostra padrão (~ 950 cm⁻¹).

Foi utilizada como padrão a amostra de cada peneira molecular com maior Absorbância e Largura a meia altura observadas.

4.2.7 Espectroscopia RAMAN

Para a realização das medidas foi utilizado um espectrômetro Raman da B&W Tek, modelo *i*-Raman BWS 415-785H (laser de 785 nm e resolução espectral de 3,5 cm⁻¹). Um microscópio óptico com uma lente objetiva de 20 x foi usada para focar o laser na amostra. O tempo de aquisição para cada espectro foi de 120 segundos, a potência do laser foi de 320 mW e a faixa espectral foi de 200 a 800 cm⁻¹.

4.2.8 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Dispersão de Comprimento de Onda – FRX

A composição química global das amostras sintetizadas foi determinada através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X de bancada da Rigaku, modelo Supermini 200 equipado com tubo de raios X de Pd, detector F-PC e SC e cristal analisador de LiF 200. A voltagem aplicada ao tubo foi 50 kV, produzindo corrente ao redor de 4 mA.

Para análise dos materiais 0,3g de amostra foram adicionados a 2,7g de H₃BO₃. A seguir, a amostra foi depositada sobre o porta amostra e prensada em uma prensa manual. Após a prensagem a pastilha foi lida no espectrômetro, no qual a câmara de análise foi mantida sob vácuo ($P \leq 13$ Pa).

4.2.9 Fisissorção de N₂

As medidas de fisissorção de nitrogênio para os materiais sintetizados foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C), em um equipamento da Micromeritics (ASAP - 2020). As amostras foram acondicionadas no porta amostra e tratadas a vácuo, sob temperatura de 200°C por duas horas visando a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos. O volume de microporos e a área externa foram determinados utilizando o método t-plot.

4.2.10 Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada – (TPD-CO₂)

Os ensaios de dessorção de CO₂ a temperatura programada foram realizados em um equipamento AutoChem II, modelo 2920. Para a realização da análise de dessorção do CO₂ em temperatura programada, 100 mg de catalisador foi previamente submetido a um pré-tratamento, a fim de remover quaisquer substâncias previamente adsorvidas sobre a superfície. Para tal, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 600°C sob atmosfera de He e, então, resfriada a 40°C.

Após o resfriamento, um fluxo de CO₂ (30 mL.min⁻¹) foi introduzido na linha reacional para promover sua adsorção por parte do catalisador (durante 30 min) e, deste modo, promover a saturação da amostra. Posteriormente, o TPD de CO₂ foi realizado sob atmosfera de He da temperatura ambiente até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O CO₂ desorvido foi detectado por um detector de condutividade térmica.

4.2.11 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X – XPS

Os experimentos de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) foram realizados num analisador esférico VSW HA-100 com fonte de MgK α ($h\nu = 1486,6$ eV), sob uma pressão inferior a 10⁻⁵ Pa. Efeitos de carregamento foram corrigidos pelo deslocamento linear do espectro de forma que o sinal do C1s tivesse uma energia de ligação igual a 284,6 eV. Os espectros, de alta resolução, foram obtidos com energias constantes de passo de 44 eV, as quais produziram uma largura à meia altura de 1,8 eV para a linha do Au (4f7/2).

4.2.12 Ressonância magnética nuclear (MAS - RMN) no estado sólido dos núcleos de alumínio (²⁷Al) e silício (²⁹Si)

Os espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo ²⁷Al foram obtidos no Departamento de Química da UFSCar (*DQ - UFSCar*), em um espectrômetro Bruker AVANCE III, 9,1 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio). Os espectros foram obtidos a 104,22 MHz, em um rotor de 4 mm com frequência de rotação de 10 kHz.

Para obtenção dos espectros de ²⁹Si, utilizou-se um espectrômetro Bruker AVANCE III 400WB HD localizado no Instituto de Química da UNESP – Araraquara. Os espectros foram obtidos a 79,49 MHz, em um rotor de 4 mm com frequência de rotação de 10 kHz.

4.2.13 Análise termogravimétrica

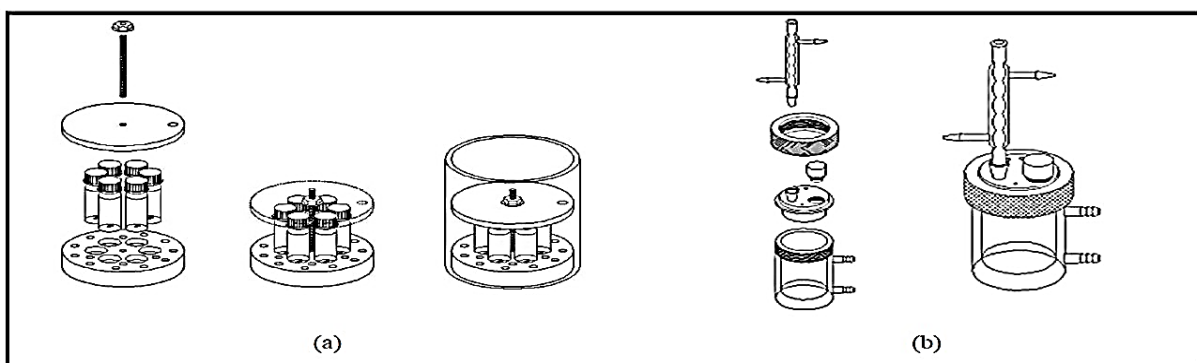
As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em um aparelho da TA Instruments modelo SDT Q600, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 900 °C e uma vazão de N₂ de 40 mL.min⁻¹.

4.2.14 A condensação de Knoevenagel

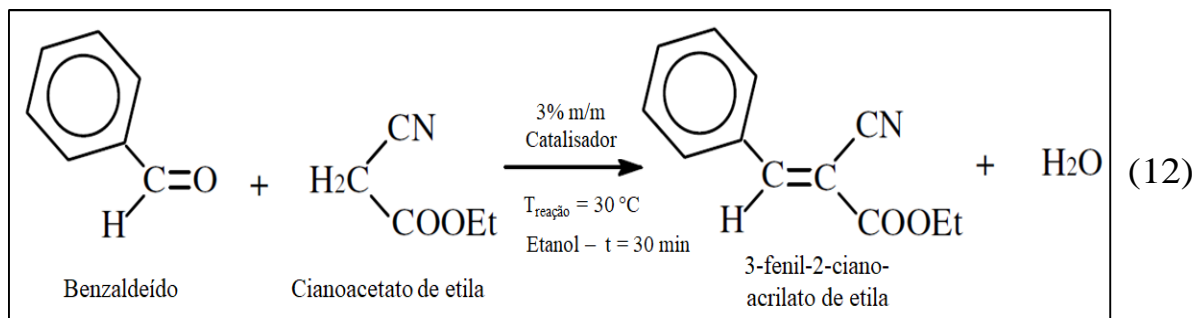
A reação de condensação de Knoevenagel foi realizada em dois sistemas reacionais distintos. O sistema mostrado na Figura 4.4 (a) permite a realização de seis reações simultaneamente em reatores batelada de 10 mL, sob as mesmas condições, minimizando, assim, os erros experimentais. Entretanto, a desvantagem desse sistema é que o volume de cada reator é limitado, o que impede a retirada de alíquotas intermediárias.

O sistema mostrado na Figura 4.4 (b) consiste de um reator encamisado, de aproximadamente 100 mL, acoplado a um condensador. Permite somente o teste de um catalisador por vez, entretanto, alíquotas podem ser retiradas ao longo do tempo. Este reator foi utilizado para o estudo cinético dos catalisadores, permitindo, assim, a avaliação da conversão em função do tempo. Para isso, a cada instante de tempo pré-determinado foram retiradas alíquotas, em seguida a mistura reacional foi centrifugada e separada do catalisador. Este tipo de reator foi empregado também para testar a estabilidade do catalisador mediante reações de reuso.

Figura 4.4 – Ilustração do sistema reacional: (a) reatores e (b) reator encamisado acoplado ao condensador.

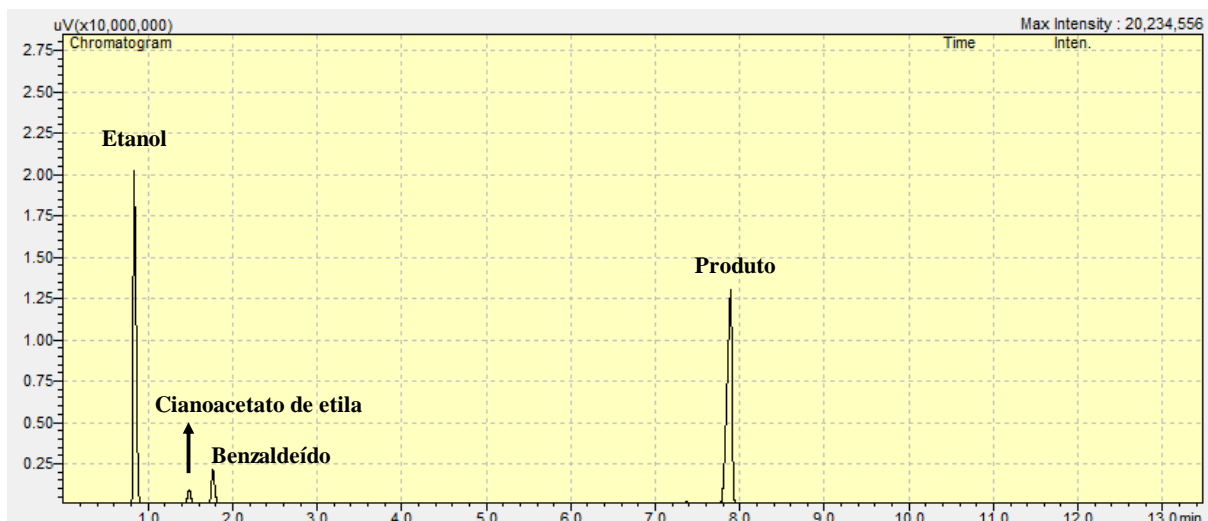


A condensação de Knoevenagel (Equação 12) foi realizada utilizando etanol como solvente (85% m/m reagentes), a uma solução equimolar contendo 4,8 mmol de benzaldeído (Acros 99 %) e 4,8 mmol de cianoacetato de etila (Acros 99 %), foram adicionados 3% m/m de catalisador com base na massa dos reagentes. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante, durante 30 minutos a 30°C.



A análise quantitativa do produto da reação foi realizada por cromatografia gasosa utilizando o cromatógrafo SHIMADZU modelo GC 2010, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar HP-1 de 30,0 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e filme com espessura de 3 μm . Para separação dos reagentes e do produto, a coluna foi mantida nas seguintes condições: 180°C por 4,3 min e 250°C por 13,0 min, utilizando nitrogênio como gás de arraste. Na Figura 4.5 é exibido o cromatograma típico da condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, no qual o etanol é utilizado como solvente.

Figura 4.5 – Cromatograma típico obtido dos reagentes e produto da condensação de Knoevenagel.



A Tabela 4.2 exhibe os tempos de retenção dos reagentes e produtos na análise por cromatografia gasosa.

Tabela 4.2 – Tempo de retenção dos reagentes e produto por cromatografia gasosa.

Composto	Descrição	Tempo de retenção (min)
Etanol	Solvente	0.82
Benzaldeído	Reagente	1.75
Cianoacetato de etila	Reagente	1.49
3-fenil-2-ciano-acrilato de etila	Produto	7.43

➤ Estabilidade dos catalisadores

Para os testes de estabilidade dos catalisadores, foram realizadas quatro reações em série seguindo o procedimento descrito anteriormente. Após cada ciclo de uso do catalisador, a amostra foi separada da mistura reacional e lavada com acetona sob agitação magnética, seca em estufa e posteriormente pesada.

➤ Cálculos de conversão, seletividade e estabilidade

A conversão (**X**), seletividade (**S**) e estabilidade (**E**) na condensação de Knoevenagel, foram calculadas por meio das Equações 13, 14 e 15, respectivamente:

$$X (\%) = \frac{\text{mol de benzaldeído}_{\text{Inicial}} - \text{mol de benzaldeído}_{\text{Final}}}{\text{mol de benzaldeído}_{\text{Inicial}}} \cdot 100 \quad (13)$$

$$S (\%) = \frac{\text{mol de produto}}{\text{mol de benzaldeído}_{\text{Inicial}} - \text{mol de benzaldeído}_{\text{Final}}} \cdot 100 \quad (14)$$

$$E (\%) = \frac{X_{4^{\circ} \text{ uso}}}{X_{1^{\circ} \text{ uso}}} \cdot 100 \quad (15)$$

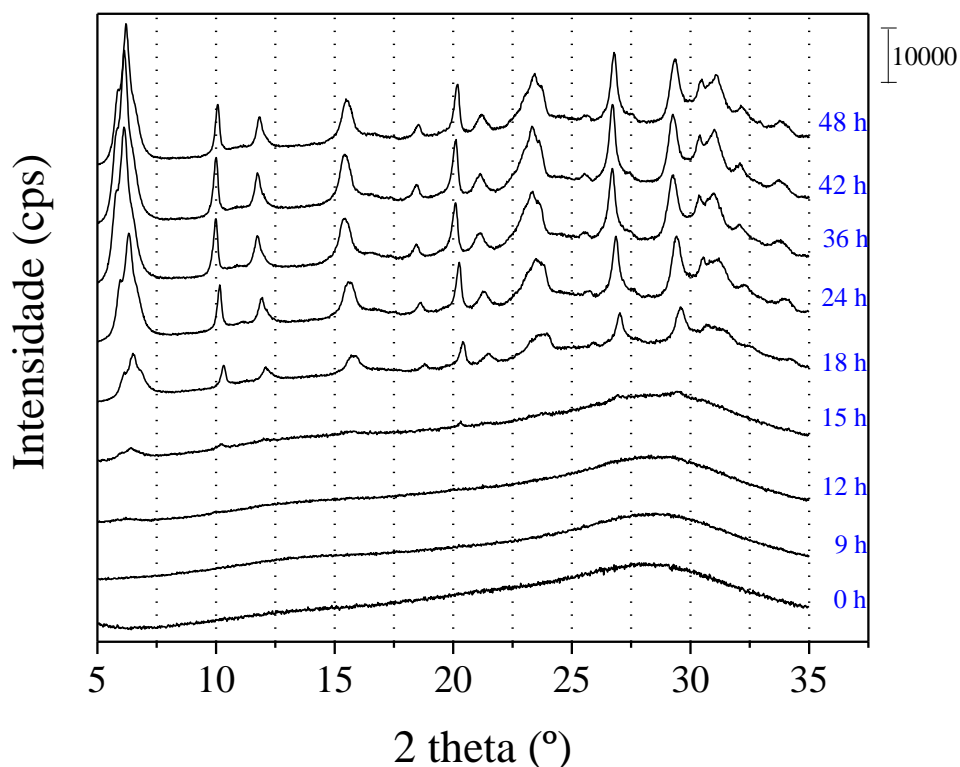
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

5.1.1 Síntese zeólita com estrutura FAU do tipo X

Realizou-se uma curva de cristalização da zeólita faujasita na temperatura de 60°C, baseado no método de síntese proposto por Vicente et al. (2017). Neste trabalho, os autores estudaram o efeito da temperatura de cristalização (25, 40, 50 e 60°C) na síntese da zeólita X sódica com partículas nanométricas sob tempos diferentes (24, 48 e 72 h). A temperatura de 60°C e o tempo de 24 h são sugeridos como as condições ideais para a síntese do material. Com o objetivo de obter uma maior compreensão da formação da estrutura, neste trabalho a síntese foi realizada em intervalos de tempos menores. Os difratogramas de raios X obtidos para cada tempo de síntese estão apresentados na Figura 5.1.

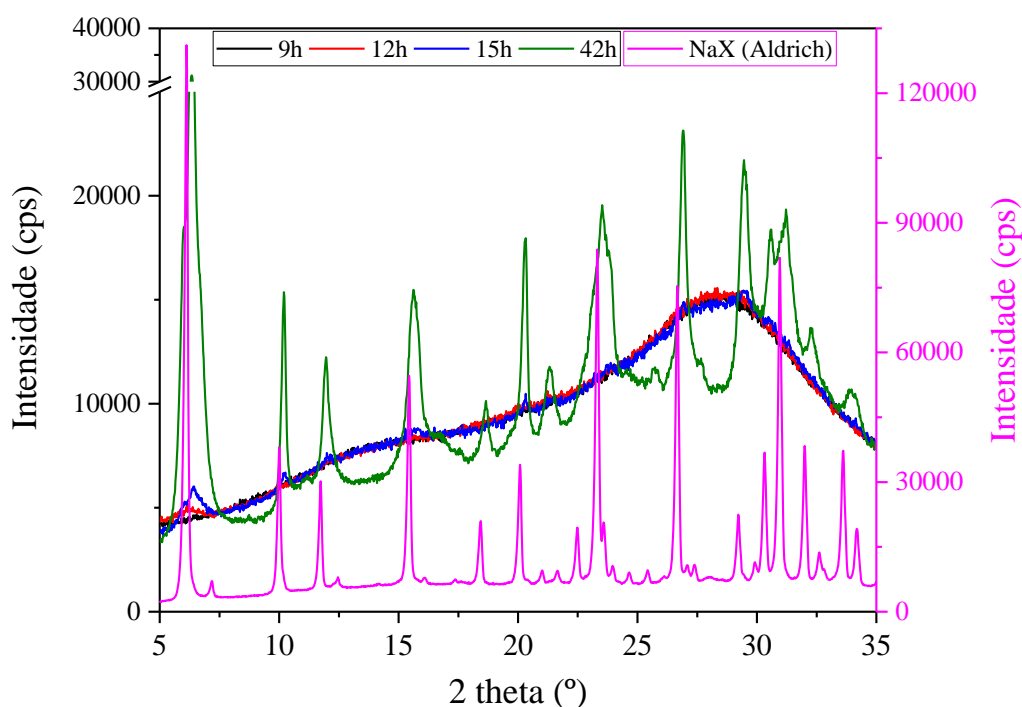
Figura 5.1 – Difratogramas de raios X apresentado pela zeólita FAU sintetizada sob diversos tempos a 60°C.



Obs.: Os difratogramas dos tempos de 3, 6 e 30 h foram retirados para uma melhor visualização.

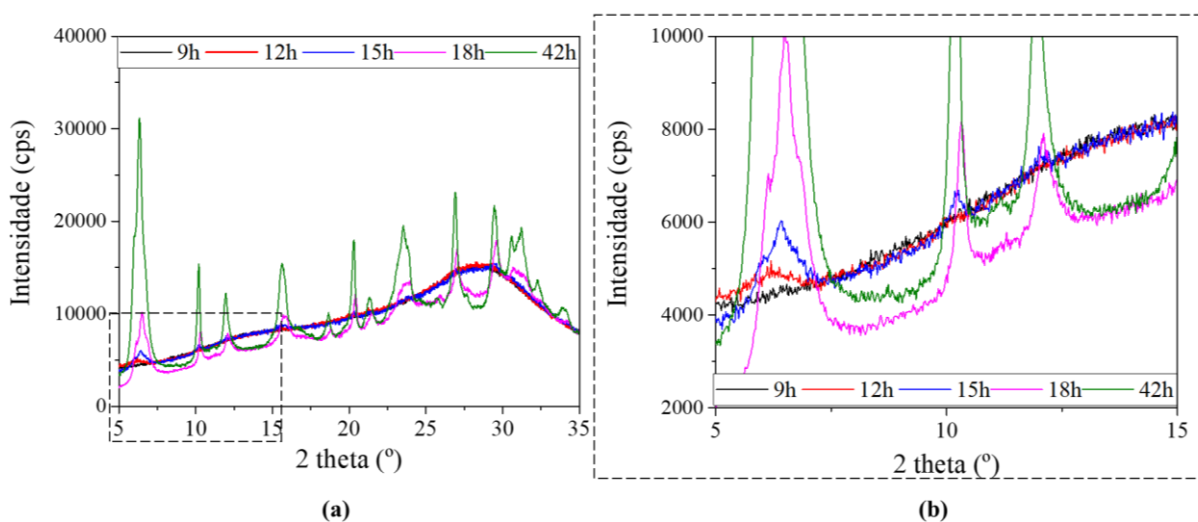
Avaliando os difratogramas, é possível observar que os picos de difração são pertencentes à estrutura faujasita, segundo comparação com a amostra NaX comercial distribuída pela Aldrich (Figura 5.2) e com o padrão da IZA (*International Zeolite Association*, 2017). Outra característica importante ao analisar a Figura 5.1 é o perfil dos difratogramas, os mesmos possuem picos alargados providos de baixa intensidade, aspecto este apresentado por zeólitas com partículas nanométricas (MORALES-PACHECO et al., 2011; CHAVES et al., 2012; INAGAKI et al., 2015; VICENTE et al., 2017). Os rendimentos apresentados na síntese para todas as amostras estiveram sempre próximos à 1,2 g zeólita/g Al_2O_3 (Equação 9).

Figura 5.2 – Comparação entre os difratogramas de raios X da amostra padrão produzida pela Aldrich (NaX) e as zeólita sintetizadas em tempos de 9, 12, 15 e 42 h.



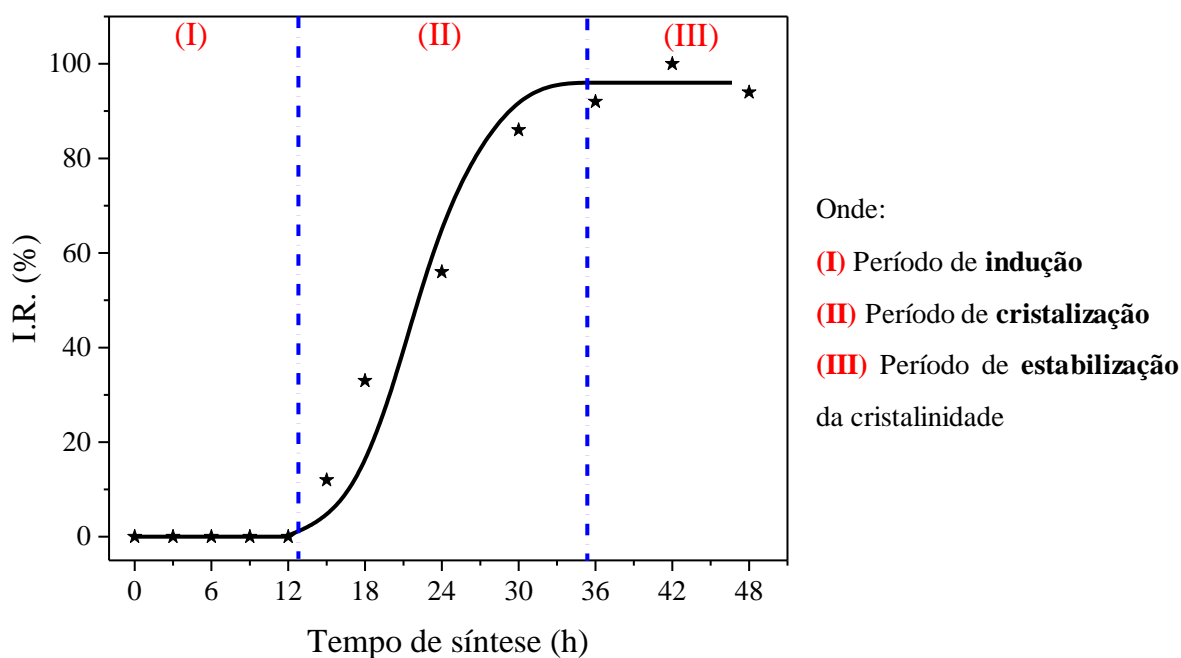
Em relação à cristalização do material, observa-se que para o tempo de nove horas de síntese é obtido um material com baixa organização e que o aumento no tempo de síntese para doze horas promove o início da formação de uma estrutura com organização a longas distâncias. A amostra sintetizada no tempo de 15 h é a primeira a apresentar os principais picos de difração característicos da zeólita faujasita (Figura 5.3). Já no tempo de síntese de 24 h, os picos são melhor definidos e o progresso no tempo síntese apenas promoveu modificações em suas intensidades.

Figura 5.3 – Difratogramas de raios X (a) vista geral e (b) ampliado das amostras sintetizadas nos tempos de 9, 12, 15, 18 e 42 h.



Segundo Hu et al. (2009), o processo de cristalização de uma zeólita é constituído de três períodos: (I) período de indução, (II) período de cristalização e (III) período de estabilização da cristalinidade. Utilizando os difratogramas da Figura 5.1 e a Equação 8, foi possível construir a curva de cristalização da zeólita FAU (Figura 5.4). A amostra FAU-42h foi utilizada como padrão de alta cristalinidade.

Figura 5.4 – Curva de cristalização da zeólita FAU.



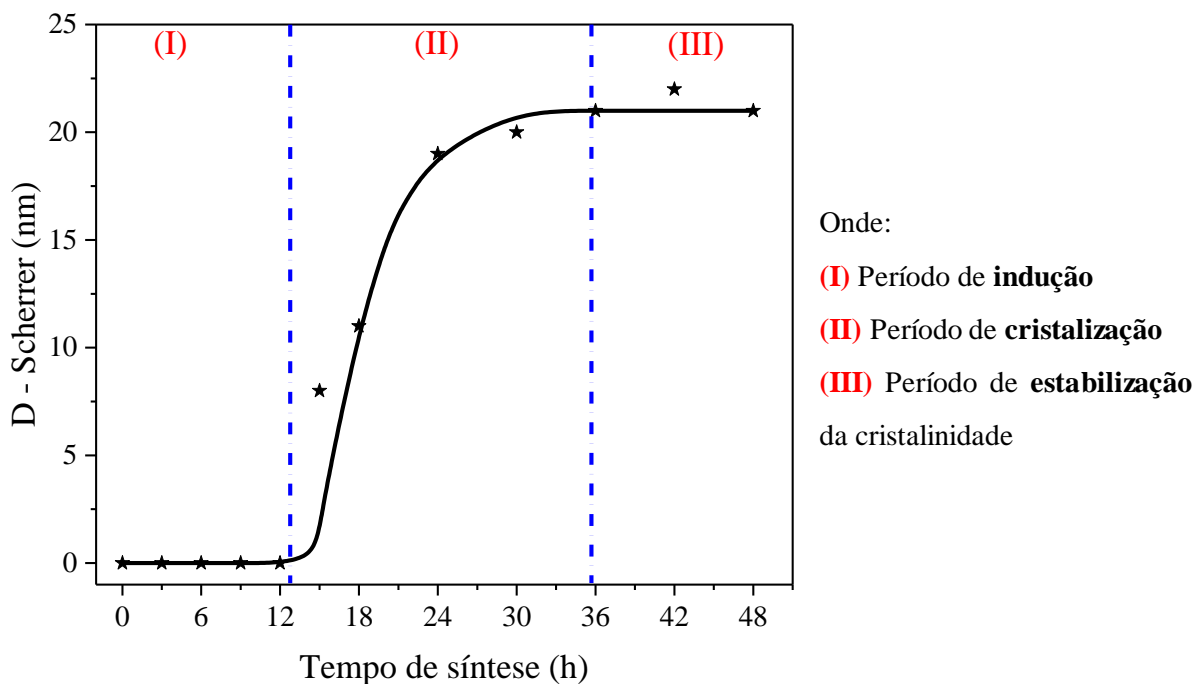
Como é possível observar uma curva típica de cristalização na forma de “S” foi obtida. Este resultado está de acordo com alguns trabalhos reportados na literatura, nos quais os autores obtiveram curvas semelhantes no processo de cristalização das zeólitas (ZHDANOV et al., 1990; CUNDY E COX, 2003; HU et al., 2009).

Em tempos menores que 12 h (Figura 5.3) foi impossível obter um material com organização a longas distâncias interatômicas nas condições de síntese empregadas, ou seja, o período de indução está em progresso. Baseado na teoria de Valtchev & Bozhilov (2004), sugere-se que até o tempo de síntese de nove horas ocorre a formação do gel amorfo com composição variável e a geração de núcleos estáveis e metaestáveis e dos embriões que irão promover a construção da estrutura zeolítica.

Nos tempos de síntese de 12 a 36 h, ocorre a transformação do gel amorfo em aglomerados de cristais, caracterizando-se dessa forma o período de cristalização do material. Ao se trabalhar em tempos maiores de síntese ($t > 36$ h) uma estabilidade na cristalinidade relativa da zeólita FAU nanométrica é obtida, indicando dessa maneira que o processo de formação da estrutura zeolítica foi finalizado.

Para uma melhor compreensão do processo de síntese da zeólita faujasita, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 7) nos difratogramas da Figura 5.1 a fim de determinar o diâmetro médio aparente dos cristalitos e verificar a influência que o tempo de síntese exerce sobre tal variável. Na Figura 5.5 são apresentados o diâmetro aparente dos cristalitos em função do tempo de síntese.

Verifica-se que o tamanho dos cristalitos sofreu alterações relevantes (entre 8 e 22 nm) em função do avanço do tempo de síntese. Cristalitos tão pequenos foram obtidos pelo fato do método de síntese proposto por Vicente et al. (2017) ser baseado em um sistema reacional que cria condições favoráveis para a etapa de nucleação (alta basicidade e $T_{\text{síntese}} = 60^{\circ}\text{C}$) e desfavoráveis para o crescimento dos cristais. Estes resultados estão de acordo com o obtido por Bo & Hongzhu (1998). Ao sintetizarem a zeólita NaY sem a presença de composto orgânicos, concluíram que o maior tempo de síntese sob condições de temperaturas mais baixas e sistemas de alta basicidade criam condições adequadas para uma ampla nucleação e, conseqüentemente, leva à formação de cristais e partículas com menor diâmetro.

Figura 5.5 – Diâmetro médio dos cristalitos da zeólita FAU em função do tempo de síntese.

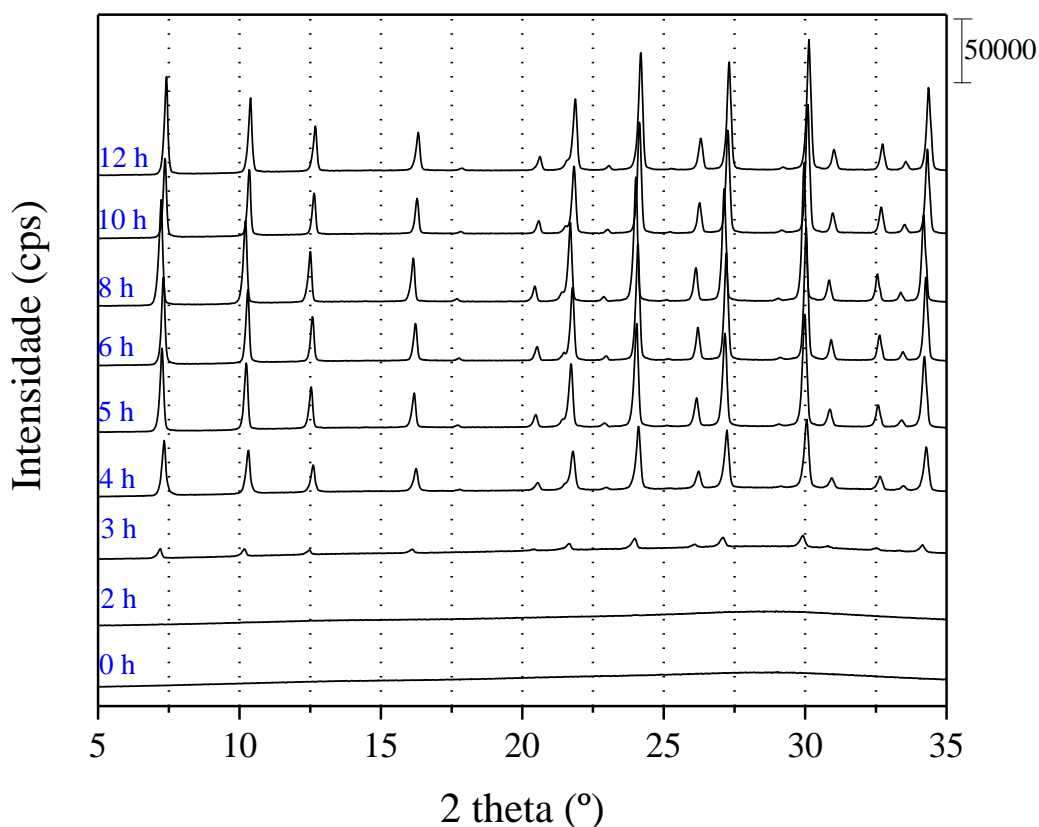
Além disso, uma tendência semelhante à curva de cristalização (Figura 5.4) em formato “S” é observada. Comparando os resultados de cristalinidade e diâmetro dos cristais, é possível notar que durante o período de cristalização ocorreu um aumento tanto na I.R. (%) como no diâmetro dos cristais. Porém, no período III de estabilidade da cristalinidade, também se observa a estabilização do diâmetro médio dos cristais, ou seja, a cristalinidade e o diâmetros dos cristais estão diretamente relacionados.

Baseado nesses resultados foi possível obter a zeólita FAU sob diversos tempos de síntese, como observado pelos difratogramas e a curva de cristalização apresentados nas figuras 5.1 e 5.4, respectivamente. A princípio, para a aplicação em catálise, apenas as zeólitas que apresentaram relativa cristalinidade seriam avaliadas como catalisadores, ou seja, as amostras com tempos de síntese menores que 15 h não seriam utilizadas. Porém, visando uma maior acessibilidade aos sítios catalíticos e no conceito de zeólitas embrionárias apresentado nos trabalhos de Inagaki et al. (2014) e Haw et al. (2016), todas as amostras sintetizadas foram avaliadas como catalisadores na condensação de Knoevenagel.

5.1.2 Síntese zeólita com estrutura LTA

Para a síntese da zeólita A utilizou-se o método descrito no *Verified Zeolites Syntheses* (2016). Neste método, a síntese ocorre mediante a um tratamento hidrotérmico a 100°C por quatro horas, logo, a síntese é realizada em um curto período de tempo. Com o objetivo de acompanhar as modificações estruturais existentes durante o processo de formação da estrutura zeolítica e comparar o mecanismo de formação com o de outras estruturas (FAU e SOD), a síntese da zeólita A sódica foi realizada na temperatura de 60°C. Os difratogramas de raios X obtidos para cada tempo de síntese estão apresentados nas Figuras 5.6.

Figura 5.6 – Difratogramas de raios X apresentados pela zeólita LTA sintetizada sob diversos tempos a 60°C.

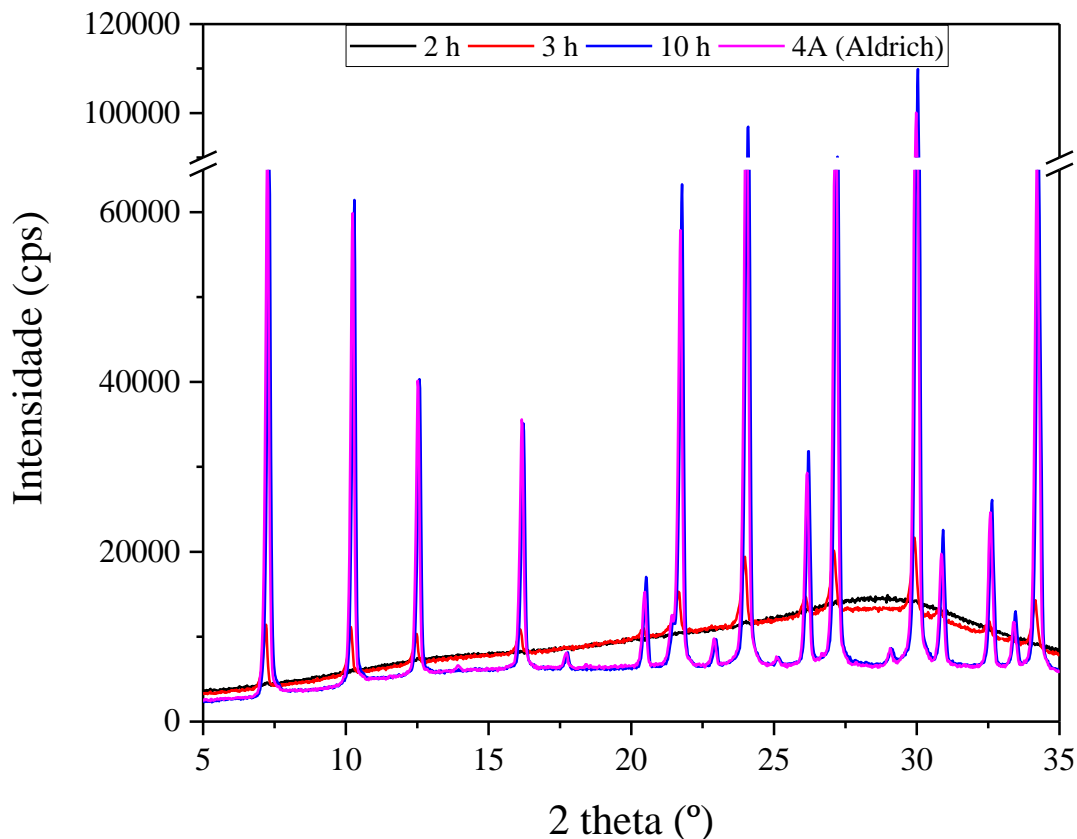


Obs: O difratograma do tempo de 1 h foi retirado para uma melhor visualização.

Analisando os difratogramas, é possível verificar que os picos de difração são pertencentes a estrutura LTA, segundo comparação com a amostra 4A comercial distribuída pela Aldrich (Figura 5.7) e com o padrão da IZA (*International Zeolite Association*, 2017). Os difratogramas são caracterizados por possuírem picos estreitos e com elevada intensidade, aspecto este exibido por zeólitas com partículas micrométricas (HU et al., 2009). Os

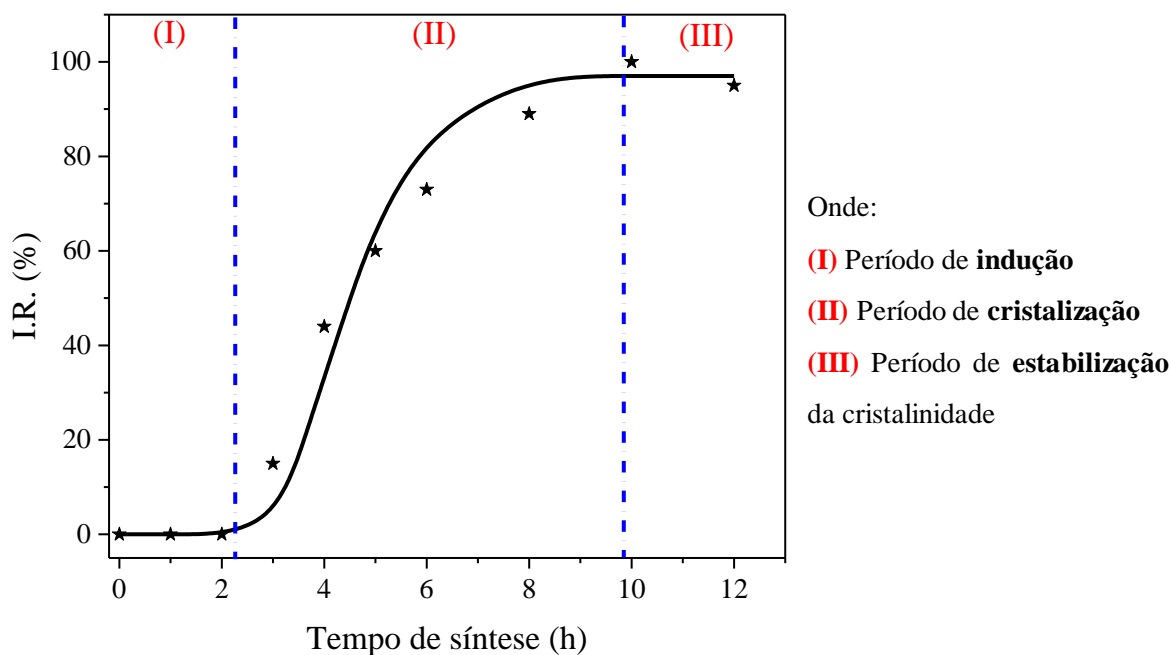
rendimentos apresentados na síntese para todas as amostras estiveram sempre próximos à 1,4 g zeólita/g Al_2O_3 (Equação 9).

Figura 5.7 – Comparação entre os difratogramas de raios X da amostra padrão produzida pela Aldrich (4A) e as zeólitas sintetizadas nos tempos de 2, 3 e 10 h.



Em relação a cristalização da zeólita A sódica, observou-se que até o tempo de síntese de duas horas são obtidas somente amostras com difratogramas possuindo perfil de material com baixa organização, o progresso no tempo de síntese ($t > 3$ h) promoveu a formação de uma estrutura cristalina. A amostra LTA-3h, é a primeira a exibir cristalinidade e apresentar os picos de difração característicos da estrutura LTA para as amostras seguintes (sintetizadas em maiores tempos) observou-se apenas um aumento na intensidade dos picos.

Para a construção da curva de cristalização da zeólita LTA (Figura 5.8), utilizaram-se os difratogramas da Figura 5.6 e a Equação 8. A amostra LTA-10h foi escolhida com padrão de alta cristalinidade.

Figura 5.8 – Curva de cristalização da zeólita LTA.

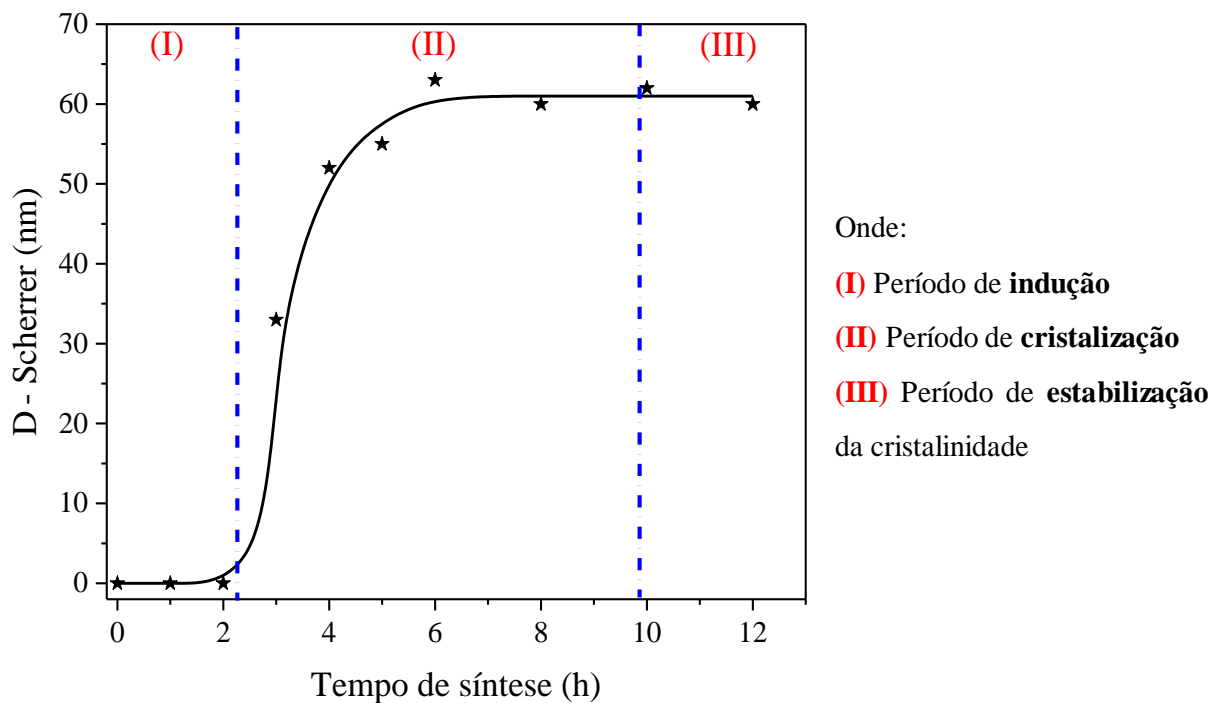
Novamente, uma curva típica de cristalização na forma de “S” foi obtida. Assim, em tempos menores que três horas fica caracterizado o período de indução. Entre 3 e 10h, caracteriza-se o processo de cristalização e para tempos superiores é atingido uma estabilidade da cristalinidade.

Na Figura 5.9 é apresentada a curva de crescimento dos cristalitos em função do tempo de síntese, verifica-se que o tamanho dos cristalitos da zeólita LTA difere significativamente da zeólita FAU. Esse fator se dá em virtude da composição molar da mistura reacional da *Verified Zeolite Syntheses* visar a formação de uma estrutura com partículas micrométricas. Logo, a composição de síntese prioriza a etapa de crescimento dos cristais ao invés da etapa de nucleação. Porém, novamente o diâmetro aparente sofreu significativas alterações (entre 30 e 65 nm) em função do avanço do tempo de síntese. Tais resultados estabelecem uma relação com os resultados reportados por Zhadanov et al. (1990), que ao sintetizarem a zeólita Y verificaram que os cristalitos aumentavam seu diâmetro em função do tempo de síntese.

Como é possível observar na Figura 5.9, mais uma vez há a tendência da curva em formato “S”. Analogamente, como para a estrutura FAU a zeólita LTA exibe uma tendência de crescimento dos cristais à medida em que o processo de cristalização está em desenvolvimento. Esse fato está relacionado com os períodos de formação da estrutura zeolítica, pois, durante o período de indução a etapa de nucleação é favorecida, já na etapa de cristalização o fenômeno de crescimento dos cristais é predominante, ou seja, o diâmetro dos cristais tem uma relação

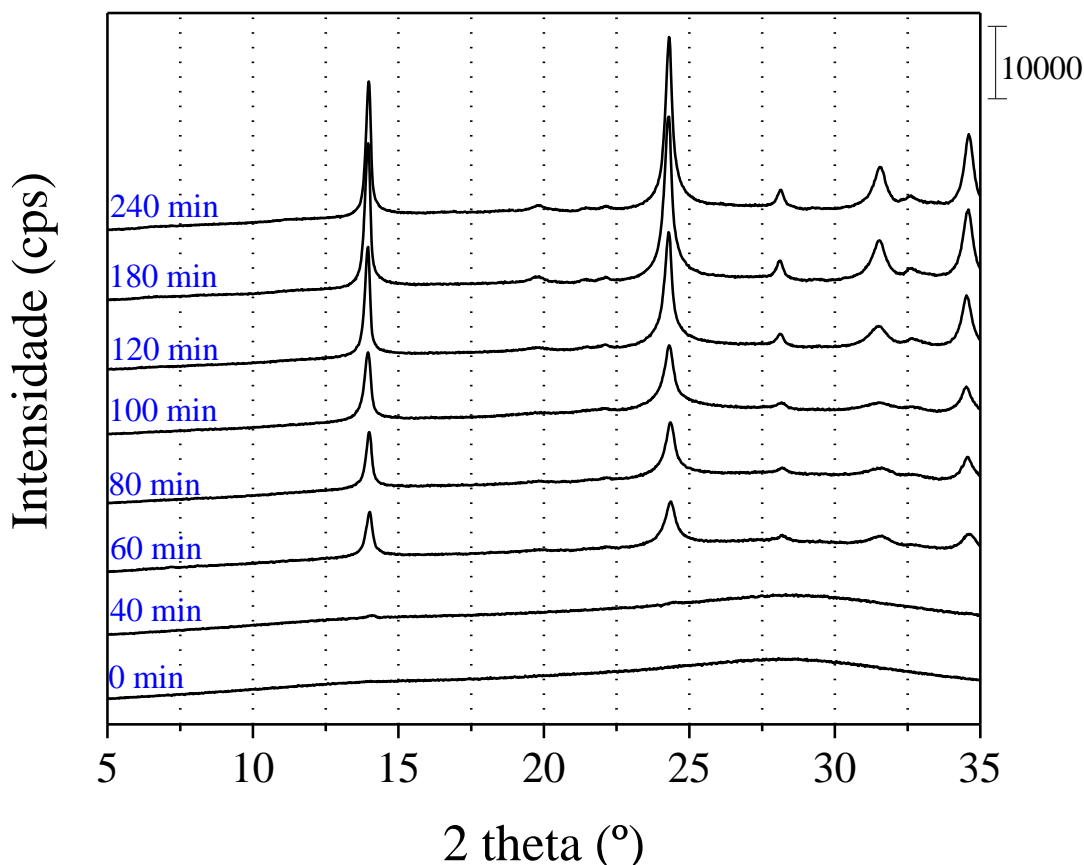
direta com a cristalinidade da estrutura zeolítica. Fatos esses que demonstram que embora as sínteses realizadas até então neste trabalho sejam de estruturas zeolíticas diferentes (FAU e LTA), com composições diferentes, as mesmas apresentam mecanismos e perfil de resultados semelhantes.

Figura 5.9 – Diâmetro médio dos cristalitos da zeólita LTA em função do tempo de síntese.



5.1.3 Síntese zeólita com estrutura SOD

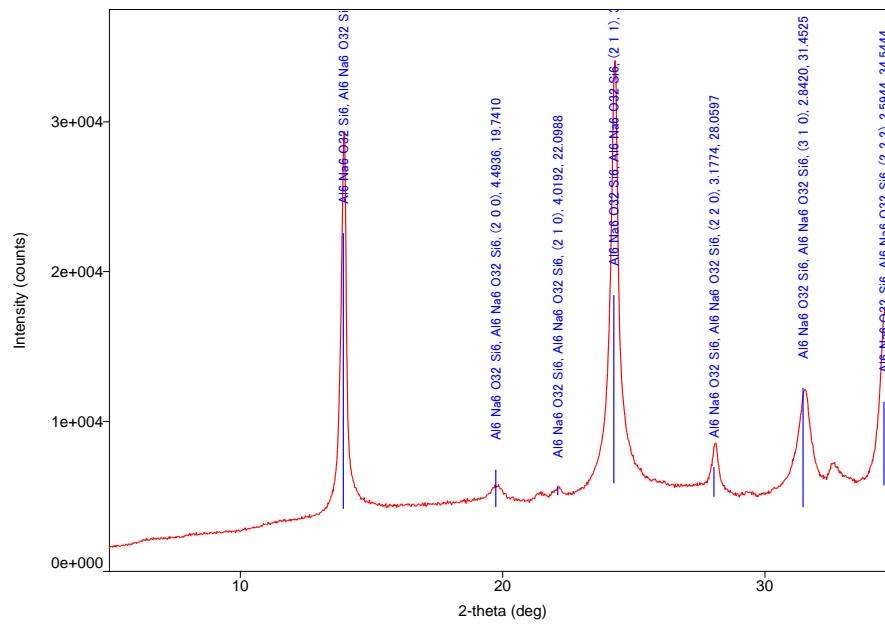
Para a síntese da zeólita SOD, utilizou-se o método de Fan et al. (2008). Nesse método sugere-se que o tempo de síntese de cinco horas e a temperatura de 60°C proporcionam condições favoráveis para a formação da estrutura SOD. Porém, outros tempos de síntese foram estudados visando uma compreensão das modificações e diferenças existentes durante o processo de formação das peneiras moleculares microporosas. A Figuras 5.10 apresenta os difratogramas de raios X da zeólita sodalita sintetizada em diferentes tempos.

Figura 5.10 – Difratomogramas de raios X da zeólita SOD sintetizada sob diversos tempos a 60°C.

Obs: O difratograma do tempo de 40 min foi retirado para uma melhor visualização.

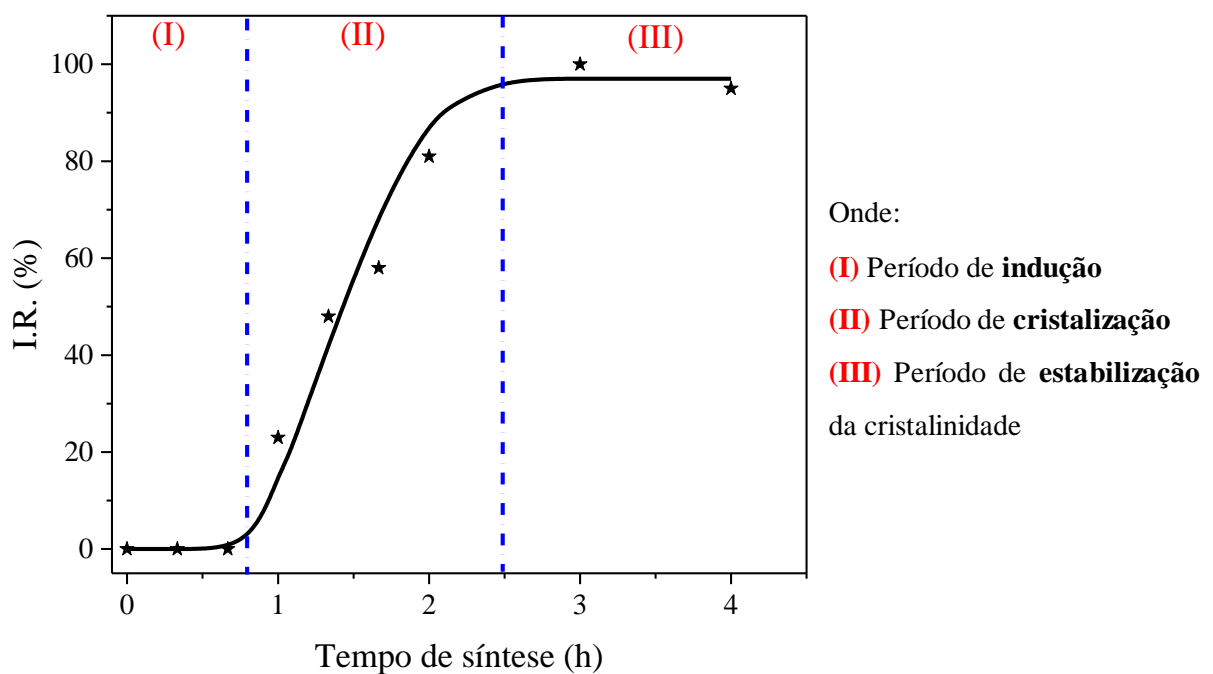
Avaliando os difratogramas, é possível verificar que os picos de difração são pertencentes à estrutura SOD quando comparados com o arquivo (.gif) disponibilizado no site da IZA- *International Zeolite Association* (Figura 5.11) e com o trabalho publicado por Fan et al. (2008). Outra característica importante ao analisar a Figura 5.10 é o perfil dos difratogramas, os mesmos possuem picos alargados, aspecto este apresentado por zeólitas com partículas nanométricas (MORALES-PACHECO et al., 2011; CHAVES et al., 2012; INAGAKI et al., 2015; VICENTE et al., 2017). Os rendimentos apresentados na síntese para todas as amostras estiveram sempre próximos 0,7 g zeólita/g Al₂O₃ (Equação 9).

Figura 5.11 – Comparação entre o difratograma da SOD – 180min sintetizada com a base de dados da IZA.



Empregando a equação 8 nos difratogramas de raios X apresentados na Figura 5.10, construiu-se uma curva de cristalização da zeólita SOD sódica (Figura 5.12). A amostra SOD – 180min foi escolhida com padrão de alta cristalinidade.

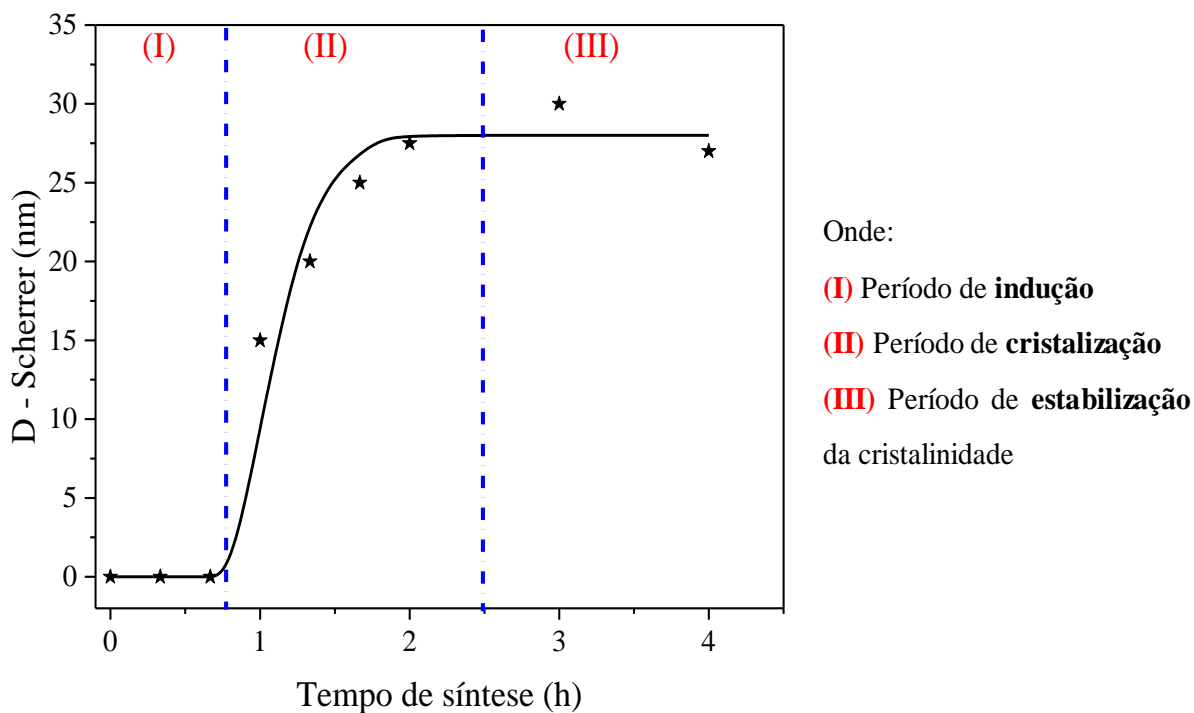
Figura 5.12 – Curva de cristalização da zeólita SOD.



Como é possível verificar, o mesmo comportamento de cristalização apresentado pelas zeólitas FAU e LTA foi obtido pela zeólita SOD, ou seja, uma curva de cristalização na forma de “S”. Ao analisar a Figura 5.12, evidencia-se que o período de indução acontece em tempos menores que quarenta minutos, pois, até este tempo de síntese são obtidas somente amostras com difratogramas possuindo perfil de material com baixa organização. Entre uma e três horas, caracteriza-se o processo de cristalização, para tempos superiores acontece a estabilização da cristalinidade.

Na Figura 5.13 é apresentada a curva referente ao diâmetro médio dos cristais obtidos em função do tempo de síntese. Verifica-se que o tamanho dos cristalitos da zeólita SOD se encontram na faixa de 15 a 30 nm. Ao associar estes resultados aos obtidos anteriormente referentes à dimensão dos cristais para as estruturas FAU (8 → 23 nm) e LTA (32 → 65nm) sintetizadas, é possível verificar que se obteve uma ampla faixa de diâmetro, demonstrando, assim, que embora os reagentes e métodos empregados na síntese sejam os mesmos, a composição da mistura reacional interfere diretamente na estrutura e nas propriedades da zeólita obtida.

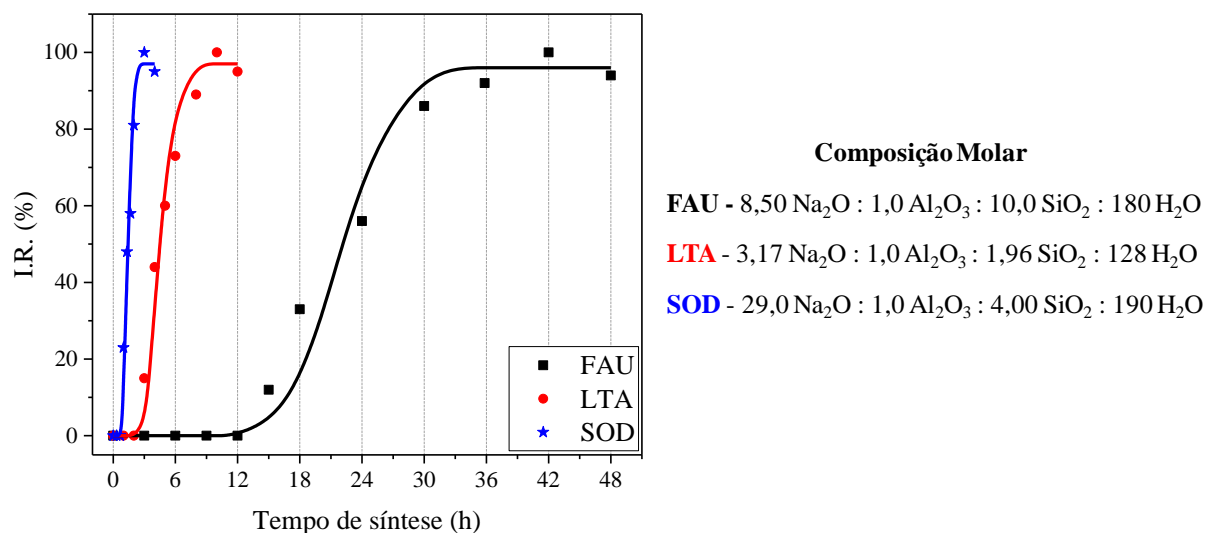
Figura 5.13 – Diâmetro médio dos cristais da zeólita SOD em função do tempo de síntese.



5.2 COMPARAÇÃO ZEÓLITAS SINTETIZADAS

Visando estabelecer uma relação das principais semelhanças e diferenças existentes entre as zeólitas sintetizadas neste trabalho, as quais serão utilizadas como catalisadores na condensação de Knoevenagel nas próximas etapas, realizou-se um estudo de comparação. A Figura 5.14 exibe os resultados referentes à curva de cristalização obtida pelas zeólitas FAU, LTA e SOD sintetizadas na temperatura de 60°C. As três curvas possuem perfil do tipo “S”, com já mencionado anteriormente esse é o perfil característico da curva de formação de zeólitas (ZHDANOV et al., 1990; CUNDY E COX, 2003; CHAVES et al., 2012; VICENTE et al., 2015). Verifica-se também que a ordem de tempo necessário para obtenção de cada estrutura é a seguinte: SOD < LTA < FAU.

Figura 5.14 – Curva de cristalização das zeólitas FAU, LTA e SOD sintetizadas na temperatura de 60 °C.

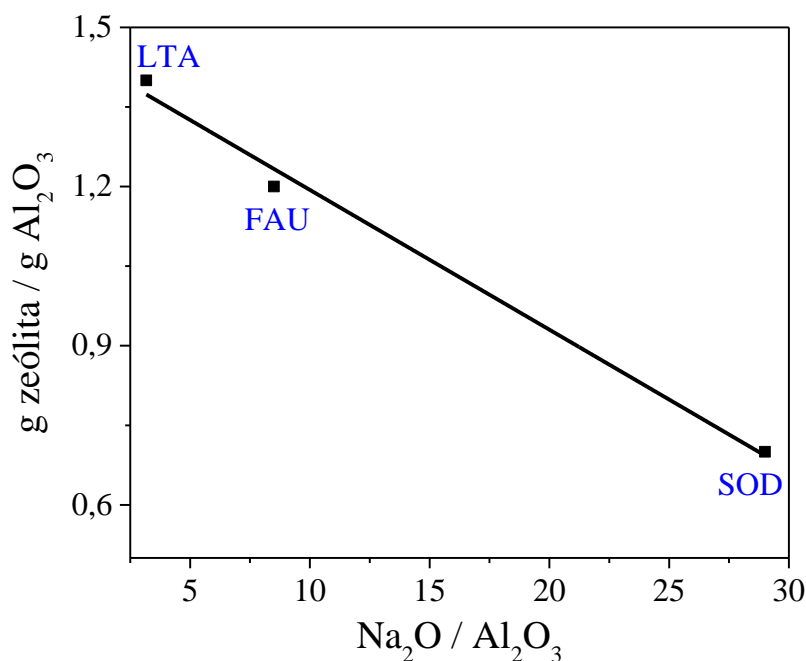


Ao analisar a composição molar (teor de: Na₂O, SiO₂ ou H₂O) de cada estrutura e tentar relacionar com os tempos de síntese necessários para a obtenção de cada zeólita não se estabelece qualquer correlação. Entretanto, ao correlacionar o teor de Na₂O/SiO₂ obtém-se a mesma ordenação para o tempo necessário para a obtenção de cada estrutura, a elevação da concentração de OH⁻ aumenta fortemente a solubilidade das espécies de silicato e aluminato, ou seja, mais rapidamente ocorre a dissolução dessas espécies no meio reacional, e mais rapidamente inicia-se o processo de cristalização da zeólita.

Entretanto, a maior basicidade obtida com o aumento da quantidade de mols de Na₂O contribuí para que menores rendimentos de síntese sejam obtidos, como é observado na Figura

5.15. Segundo Chaves et al. (2014), a maior solubilidade dos silicatos e aluminatos aumenta a concentração de espécies de baixo peso molecular na fase líquida, fato esse que dificulta uma incorporação dessas espécies na fase sólida.

Figura 5.15 – Rendimento das zeólitas em função da razão molar $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ da mistura reacional.



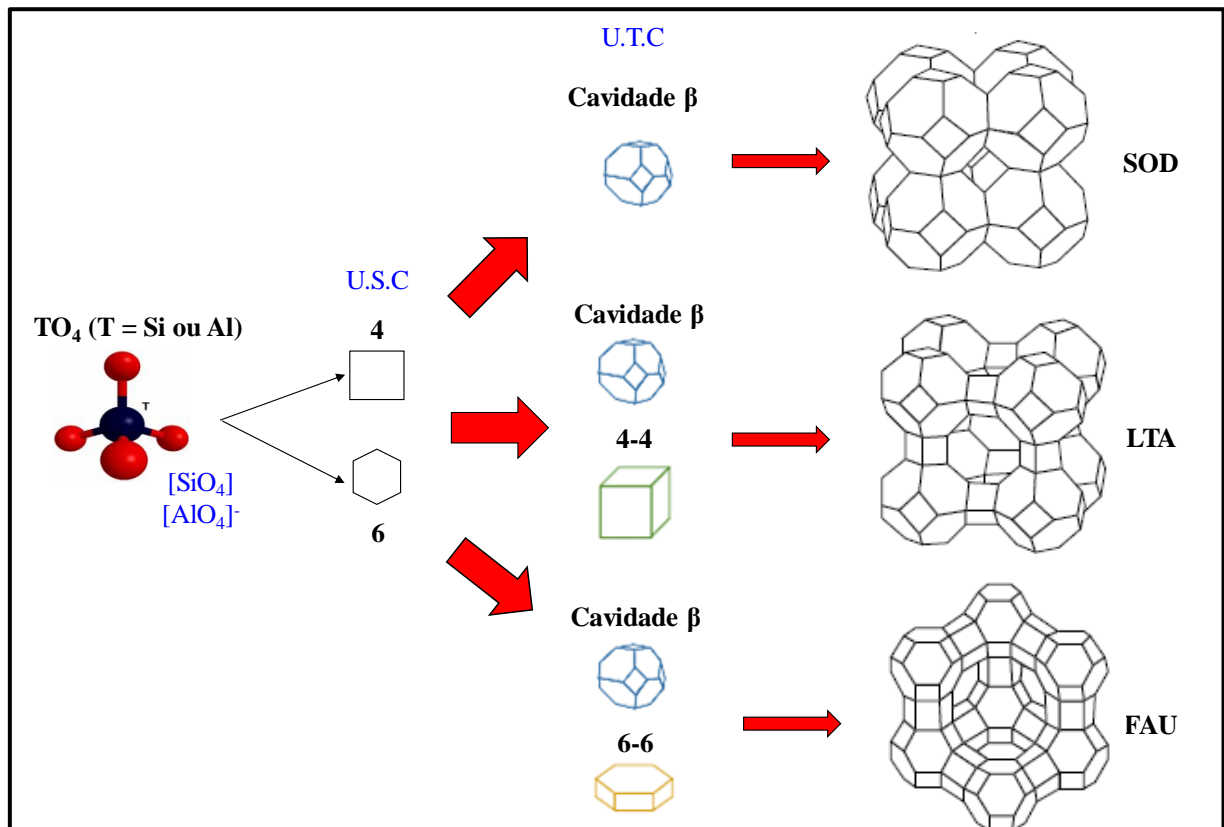
Os mecanismos responsáveis pela formação das zeólitas permanecem um dos problemas mais desafiadores da ciência moderna. Como apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho, diversos artigos da literatura buscam elucidar como é o mecanismo de formação de estruturas zeolíticas, entretanto, ainda não existe um consenso em qual mecanismo é o mais adequado.

Recentemente, Park et al. (2013) sugeriram que no mecanismo de formação da zeólita LTA, primeiramente são construídas as cavidades β , enquanto que os anéis duplos de quatro membros são construídos progressivamente pela adição de espécies de silicatos de baixo peso molecular, que irão promover a formação dos embriões e o crescimento dos cristais da zeólita LTA. Essa proposta de Park et al. (2013) é contrária à apresentada por Hu et al. (2009), uma vez que, neste trabalho os autores sugerem que no mecanismo de formação das zeólitas FAU e LTA, as unidades secundárias de construção da estrutura zeolítica (anéis de quatro e seis

membros) são formadas durante o período de indução, enquanto que as cavidades são originadas durante o período de cristalização.

Um fato interessante ao observar a Figura 5.16 é que as unidades de construção das estruturas zeolíticas sintetizadas no trabalho são semelhantes, pois, todas possuem a cavidade β entre suas unidades de construção. A estrutura sodalita que apresentou os menores tempos de síntese possui apenas este tipo unidade após sua formação. Enquanto, a zeólita faujasita que apresentou o maior tempo de síntese, é formada além da cavidade β por anéis duplos de seis membros. Já a zeólita LTA é formada pela cavidade β e anéis duplos de quatro membros. Isto é, à medida que se aumenta a complexidade da construção da estrutura zeolítica, percebe-se que maiores tempos de síntese são requeridos para a formação da estrutura desejada (GIANETTO, 1986; WEITKAMP, 2000), ou seja, a formação de cada estrutura é fortemente dependente de sua composição molar, mas também é dependente de outros fatores como descrito no trabalho de ZAAROUR et al. (2014).

Figura 5.16 – Esquema de construção das zeólitas FAU, LTA e SOD.

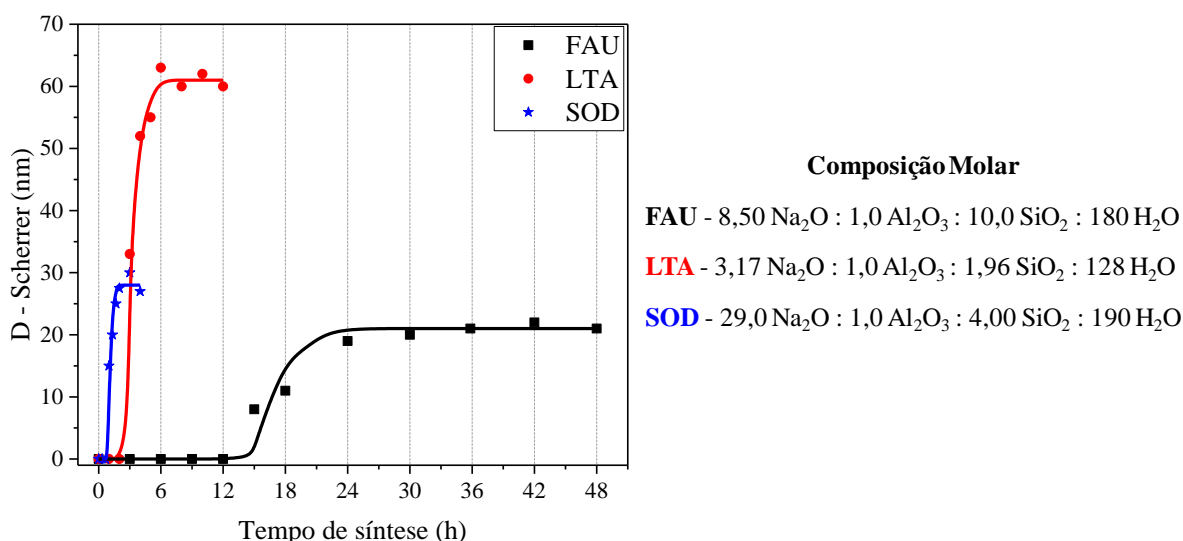


A Figura 5.17, apresenta a curva referente ao diâmetro médio aparente dos cristais obtidos para as estruturas zeolíticas sintetizadas em diferentes tempos. A zeólita LTA a qual possui em sua composição de síntese a menor basicidade (menor teor de Na_2O) dentre as

zeólitas sintetizadas, apresentou o maior diâmetro de cristais desde os tempos iniciais em que foi possível a obtenção de um material com relativa cristalinidade ($t \geq 3$ h).

Considerando apenas a influência do diâmetro dos cristais na atividade catalítica, espera-se que desempenho catalítico seja melhor do menor para o maior diâmetro através da seguinte ordenação: FAU < SOD < LTA. Todavia, existem diversos outros fatores que podem influenciar na atividade catalítica destes materiais, como: quantidade, força, e acessibilidade aos sítios catalíticos.

Figura 5.17 – Curva de diâmetro aparente dos cristalitos das zeólitas FAU, LTA e SOD sintetizadas na temperatura de 60°C.



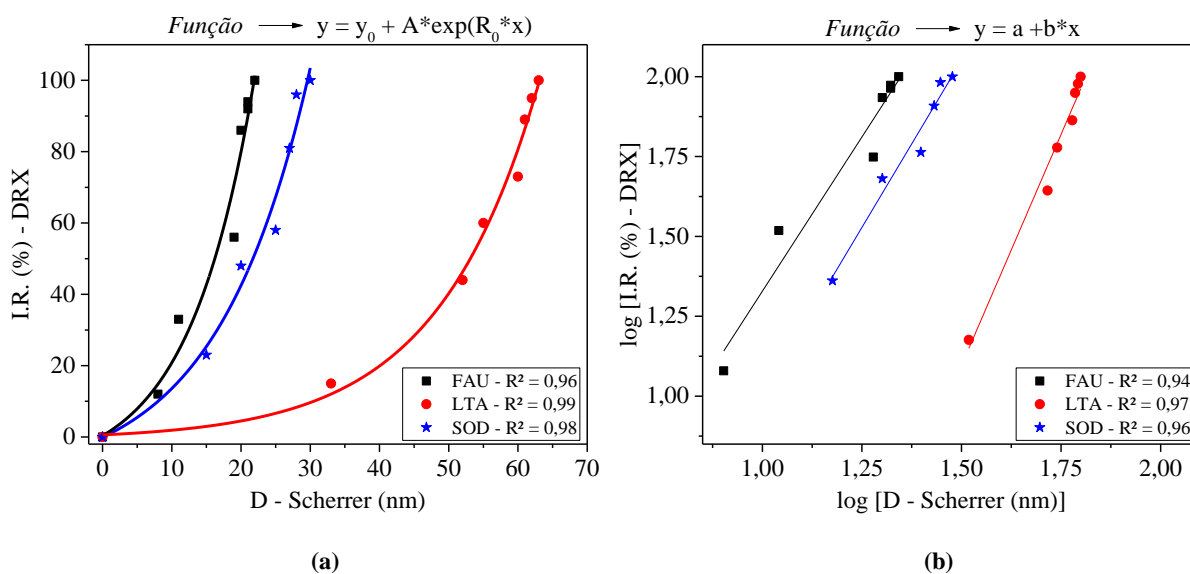
Uma tendência semelhante à curva de cristalização (Figura 5.14) em formato “S” é observada. Comparando os resultados de cristalinidade e diâmetro dos cristais, é possível notar que durante o período de cristalização ocorreu um aumento tanto na I.R. (%) quanto no diâmetro dos cristais. Porém, no período de estabilidade da cristalinidade também se caracteriza pela estabilização do diâmetro médio dos cristais, ou seja, existe uma relação entre a cristalinidade e o diâmetro dos cristais.

Procurando comprovar essa relação, construiu-se um gráfico de I.R. (%) em função do diâmetro dos cristais (Figura 5.18). Para uma melhor compreensão, uma função exponencial foi ajustada aos dados experimentais de cada zeólita. Através da Figura 5.18 (a) é possível verificar a relação existente entre a intensidade relativa e o diâmetro aparente dos cristais das zeólitas, pois, à medida que os cristais crescem, o material vai aumentando a sua organização ao longo de grandes distâncias interatômicas. Buscando um significado físico entre essas

relações aplicou-se o logaritmo em nos eixos da Figura 18 (a) e ajustou-se uma relação linear (Figura 5.18 (b)). Os resultados obtidos após tais ajustes (exponencial e linear) se encontram no APÊNDICE D.

Na Figura 5.18 (b), observa-se que as retas obtidas são aproximadamente paralelas, ou seja, a inclinação da reta é independente da estrutura. Logo, o aumento da intensidade do difratograma tem a mesma sensibilidade para o aumento do diâmetro dos cristais. Entretanto, a diferença entre essas retas está no início da cristalização, ou seja, quando o diâmetro tende a zero, as intensidades são bastante diferentes, ou seja, depende da estrutura que será formada.

Figura 5.18 – Intensidade relativa em função do diâmetro aparente dos cristais (a) e relação logarítmica (b) apresentada pelas zeólitas FAU, LTA e SOD.

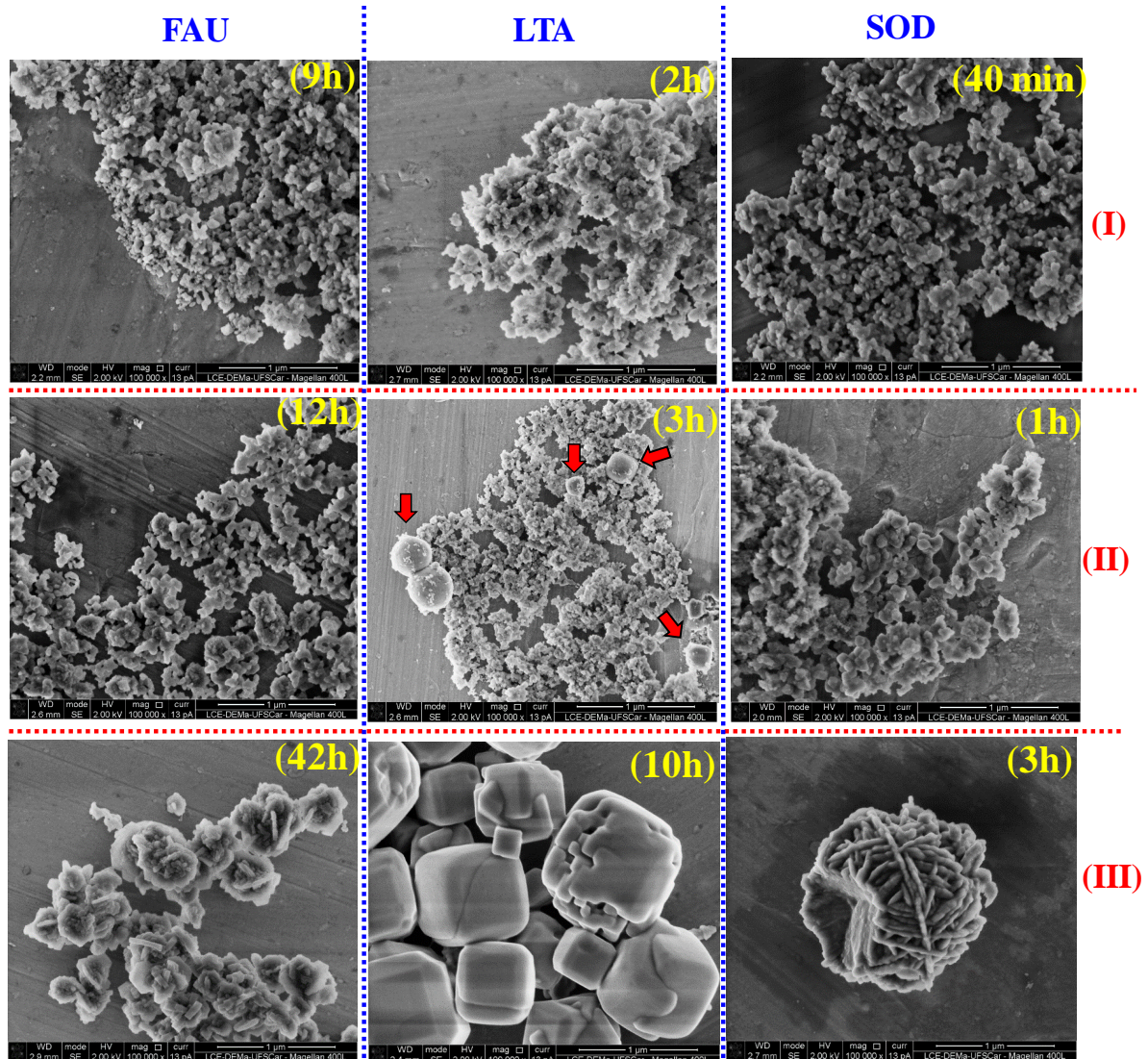


Com o intuito de verificar a forma, o tamanho e o comportamento de crescimento das partículas das amostras sintetizadas (FAU, LTA e SOD) em cada período de síntese (indução, cristalização e estabilização) realizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias são apresentadas na Figura 5.19. As micrografias, evidenciam que não existem diferenças referentes às partículas das amostras sintetizadas durante o período de indução, independente da estrutura zeolítica, sendo essas constituídas por aglomerados que não possuem forma, envoltos por material que aparenta ser amorfo.

Para as amostras FAU e SOD, o início do período de cristalização não promoveu significativas mudanças. Entretanto, para a amostra LTA é possível verificar algumas modificações morfológicas, por meio do crescimento de partículas de formato esférico (indicados por uma seta). Ao atingir o período de estabilidade da cristalinidade, observa-se que

as partículas são constituídas de aglomerados de cristais com formas diferentes para cada estrutura.

Figura 5.19 – Micrografias das zeólitas FAU, LTA e SOD sintetizadas em tempos diferentes.



Escala: $\longleftrightarrow 1\mu\text{m}$

Onde: (I) Período de indução, (II) Período de Cristalização e (III) Período de estabilização da cristalinidade.

Após a análise de 50 partículas para cada estrutura situada no período III (obs.: outras micrografias além da exibidas na Figura 5.19 foram utilizadas) verificou-se que as zeólitas LTA e SOD possuem partículas com dimensões na faixa de micrômetros (1 → 2 μm), com hábito cúbico e de esfera rugosa, respectivamente. Já, a zeólita FAU é constituída por partículas irregulares sem forma definida, com dimensões na faixa de 300 nm. Outro ponto observado e

já relatados por outros trabalhos, é que o aumento no tempo de síntese contribuiu para o crescimento das partículas zeolíticas (BO et al., 1998; FAN et al.; 2008; VICENTE, 2015).

Após a breve comparação acima realizada, é possível verificar que se obteve diversos catalisadores com estruturas e dimensões que diferem entre si do ponto de vista estrutural somente a partir do período de cristalização. Entretanto, é evidente que existem outras modificações durante a síntese dessas zeólitas, principalmente do ponto de vista químico e textural. A partir de agora, esses fatores serão avaliados para auxiliar na explicação dos resultados catalíticos obtidos.

5.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A Figura 5.20 exibe a conversão em função do tempo de síntese das zeólitas FAU, LTA e SOD na condensação de Knoevenagel do benzaldeído com o cianoacetato de etila na temperatura de 30°C por 30 min, utilizando etanol como solvente. Em relação à seletividade, todos os catalisadores apresentaram seletividades superiores a 99%.

Ao analisar os dados (Figura 5.20), é possível verificar que as estruturas sintetizadas possuem o mesmo comportamento de conversão do benzaldeído em função do tempo de síntese caracterizado pela:

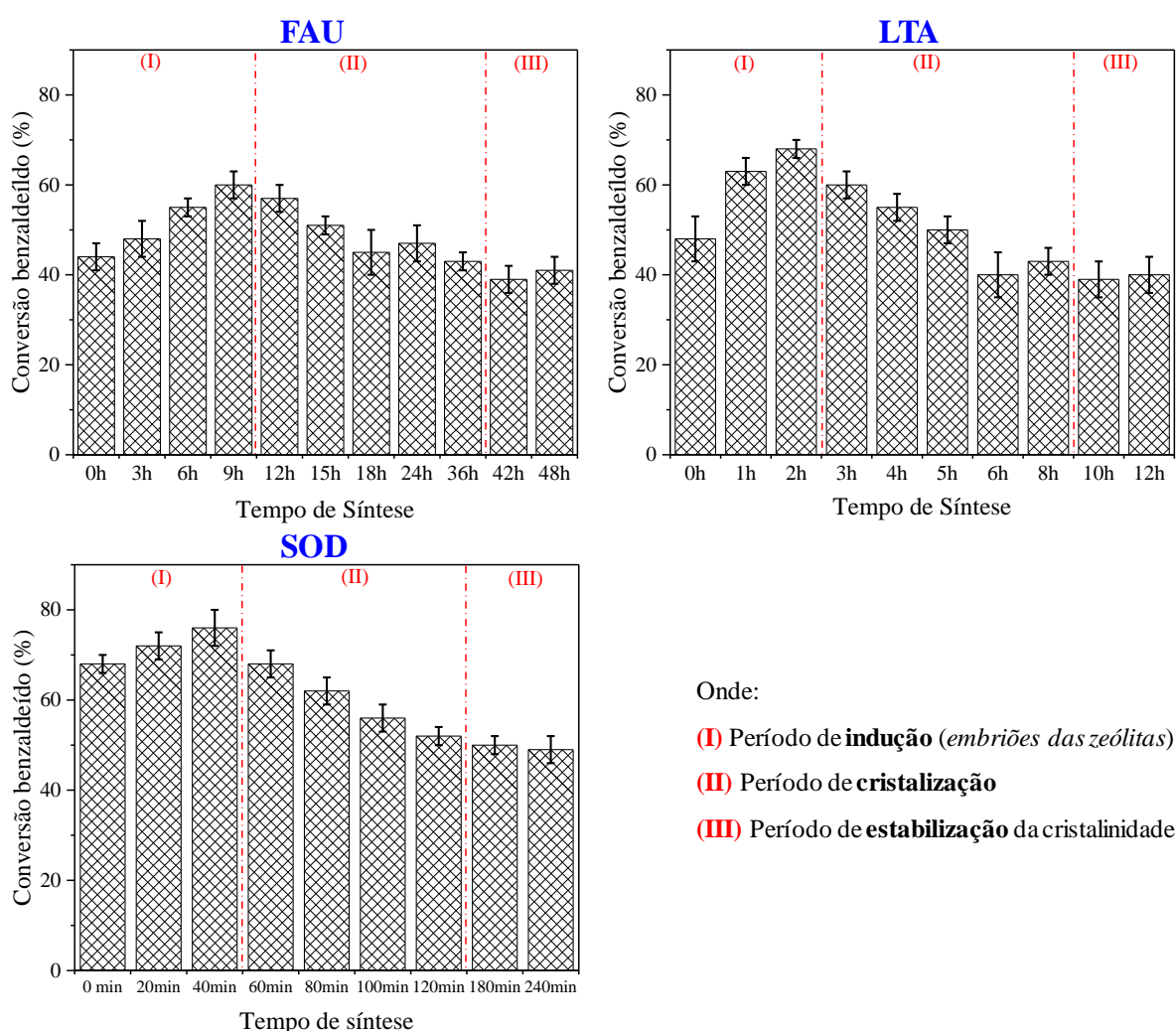
- ✓ **elevação** da atividade catalítica durante o período de indução (I);
- ✓ **redução** da atividade catalítica no período de cristalização (II);
- ✓ **estabilização** da atividade catalítica no período de estabilidade da cristalização (III).

No período de indução (I), são obtidos os melhores resultados de conversão do benzaldeído para cada série de amostras sintetizadas e avaliadas. Conversões de 60, 68 e 76% foram obtidas pelas amostras FAU – 9h, LTA – 2h e SOD – 40min, respectivamente. Com o avanço no tempo de síntese inicia-se o período de cristalização da estrutura zeolítica, em que ocorre uma redução na conversão de benzaldeído em relação ao final do período I ao II de aproximadamente 17, 25 e 24%, para as zeólitas FAU, LTA e SOD, respectivamente. No período III, a diferença de conversão obtida em relação ao final do período II sofre uma alteração de 3% na conversão para todas as estruturas.

Segundo Inagaki et al. (2014), essa melhor atividade catalítica obtida durante o período de indução está relacionada com a maior acessibilidade aos sítios catalíticos da zeólita. Durante o período de indução são formados aluminossilicatos com ordenação a curtas distâncias, os

quais seriam as unidades secundárias de construção (*U.S.C.*) da estrutura zeolítica, como os anéis de quatros e seis membros (Figura 5.16) (presentes na formação das estruturas FAU, LTA e SOD). Portanto, esses aluminossilicatos precursores das zeólitas (os embriões de zeólitas) ou *zeólitas embrionárias* como denominadas por Haw et al. (2016), seriam os principais responsáveis por se obter resultados catalíticos superiores aos encontrados quando a estrutura está em processo de cristalização ou já se encontra cristalizada.

Figura 5.20 – Conversão do benzaldeído apresentado pelas zeólitas FAU, LTA e SOD sob diversos tempos de síntese.



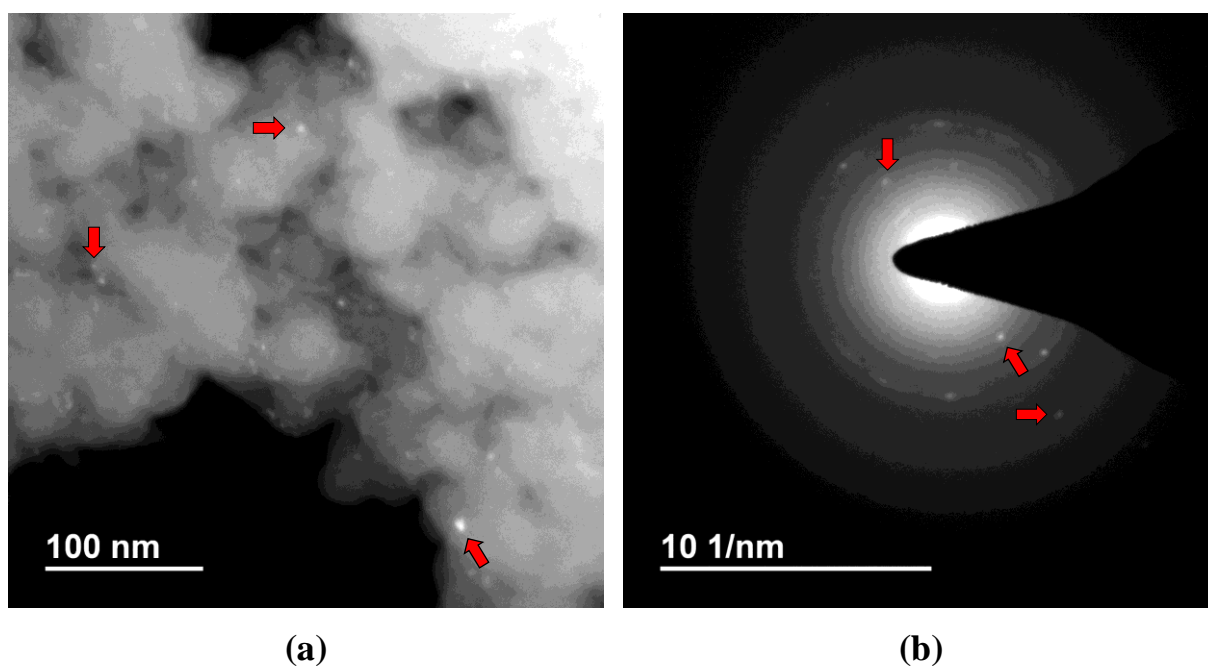
Um fato importante é que segundo a difratometria de raios X (Figura 5.1, 5.6 e 5.10), todos os sólidos situados no período de indução são amorfos, assim, diante de tais difratogramas esperava-se que esses embriões das zeólitas não apresentassem atividade catalítica. Porém, como visto acima as melhores conversões são obtidas por esses catalisadores. Como sugerido por Inagaki et al. (2017) e Haw et al. (2016), a organização desses materiais ocorre a curtas

distâncias, logo, tal organização estaria abaixo do limite de detecção da difratometria de raios X.

Uma forma de detectar a existência da baixa organização nos embriões das zeólitas seria através da difração de elétrons, a qual vem sendo utilizada extensivamente na literatura para a caracterização de zeólitas e também para se ter evidências da formação dos núcleos das zeólitas durante o período de indução (AIELLO et al., 1974; THOMAS E BURSILL 1980; BURSILL et al., 1980; TSURUTA et al., 1986; SUBOTIĆ et al., 1994). Empregando tal fenômeno esses trabalhos observaram a formação de uma fase ordenada no meio reacional mesmo com a existência de apenas material amorfo segundo à difratometria de raios X, demonstrando assim, que a estrutura das zeólitas é capaz de exibir difração de elétrons mesmo que para poucos aglomerados de células unitárias.

Assim, visando identificar a baixa organização nos embriões das zeólitas realizou-se a difração de elétrons na amostra *Ze-LTA – 2h* (Figura 5.21). Para uma melhor diferenciação das amostras contendo os embriões das zeólitas em relação as demais, as iniciais *Ze-* foram adicionadas a nomenclatura das amostras a partir daqui.

Figura 5.21 – Micrografia de transmissão (a) e difração de elétrons (b) da amostra *Ze-LTA – 2h*.



Na Figura 5.21 – (a) é possível verificar a presença da zeólita (pontos luminescentes – alguns indicados por uma seta) envolvida por uma grande quantidade de material amorfo. Já a

difração de elétrons demonstra a formação de um sólido que contém partículas de fase parcial ou "quase-cristalina", as quais possuem tamanho abaixo do limite de detecção do DRX, mas acima do limite de detecção de difração de elétrons.

Embora a organização se apresente de curto alcance nos embriões das zeólitas, a mesma torna-se suficiente e ideal para favorecer a acessibilidade aos sítios catalíticos. Como observado até mesmo os catalisadores sintetizados em zero horas também apresentaram atividade catalítica, ou seja, os aluminossilicatos já possuem organização após o término da agitação da mistura reacional. Esses resultados são coerentes, visto que, Kosanović et al. (2008) observaram que o sólido amorfo (segundo DRX) obtido logo após o preparo da mistura reacional de um aluminossilicato já exibia difração de elétrons, ou seja, já possuía organização a curto alcance.

Ainda na Figura 5.20, observa-se que com o avanço no tempo de síntese recai-se no período de cristalização e uma queda na conversão é decorrente, tal redução pode estar associada ao agrupamento dos anéis simples (*U.S.C.*) para dar origem aos anéis duplos e às cavidades, que irão dar origem a estrutura zeolítica, ou seja, após a formação dessas unidades nem todos os sítios catalíticos estarão acessíveis aos reagentes. Na reação de condensação de Knoevenagel, utilizada no trabalho, o benzaldeído que possui diâmetro cinético de 0,39 nm, não consegue entrar nos poros da cavidade sodalita e nos anéis duplos (quatro ou seis membros) que possuem diâmetro de aproximadamente 0,22 nm (GIANETTO, 1989; KELLER et al., 2014).

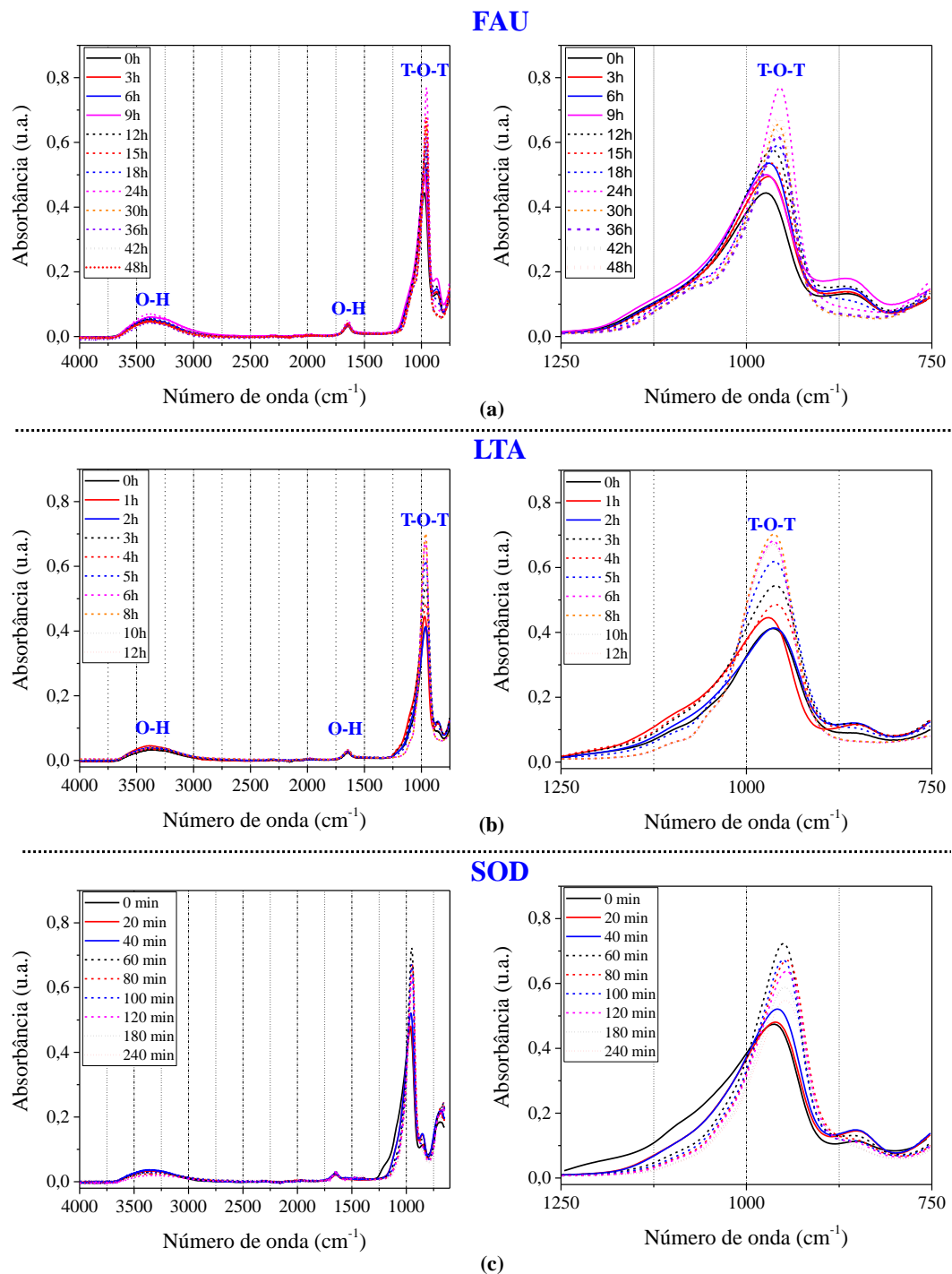
No caso da zeólita FAU, os sítios localizados nas pequenas cavidades totalizam 19%, ou seja, apenas 81% estariam disponíveis à catálise. As estruturas LTA e SOD possuem um diâmetro de poros de 0,4 e 0,28 nm quando sintetizadas na forma sódica, isto é, o benzaldeído que possui diâmetro cinético de 0,39 nm, apresentaria grandes restrições difusionais nestas zeólitas, além de seu diâmetro ser superior ao diâmetro de acesso dos poros da sodalita.

Assim, visando diminuir as restrições difusionais do transporte de massa, torna-se preferível utilizar os embriões das zeólitas como catalisadores, pois se todas as unidades básicas de construção estiverem formadas, todos os sítios catalíticos estarão acessíveis e as restrições difusionais de transporte de massa dos reagentes e produtos da reação pelos poros das zeólitas seriam menores. Portanto, o estudo sobre a formação de peneiras moleculares se torna uma ferramenta essencial para melhorar a performance catalítica do ponto de vista da acessibilidade aos sítios.

5.4 FTIR

Para um melhor entendimento das modificações existentes durante o período de indução e sua influência na catálise, as amostras sintetizadas foram caracterizadas pela técnica de FTIR, os espectros são apresentados na Figura 5.22.

Figura 5.22 – Espectros de FTIR (geral e ampliado) das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).



Nos espectros, as bandas de absorção em torno de 3400 se referem aos estiramentos (deformação axial) O-H das moléculas de água, enquanto a banda próxima a 1600 cm^{-1} é atribuída a deformação angular proveniente da interação do OH com o oxigênio da estrutura zeolítica, a qual pode indicar a presença de água adsorvida na zeólita, ou seja, essa banda é fortemente dependente do grau de hidratação das zeólitas. Já a banda mais intensa ($\sim 950 \text{ cm}^{-1}$) é atribuída aos estiramentos assimétricos internos do tipo T-O-T (T = Si ou Al). Enquanto as bandas próximas a 730 e 670 cm^{-1} são decorrentes aos estiramentos assimétrico externo e simétrico externo (T- O - T), respectivamente (LIU, 2009; HU et al., 2009; RAHMAN et al., 2009; DEEPESH et al., 2013; PARK et al., 2013).

As bandas de absorção na região entre 1500 e 300 cm^{-1} são como uma impressão digital das zeólitas, as quais podem indicar características estruturais. Flanigen et al. (1974), foram os primeiros a estudar as frequências vibracionais de uma série de zeólitas sintéticas, os autores verificaram nos espectros de infravermelho obtidos a existência de singularidades que podem depender de diversos fatores, como: a estrutura, as unidades de construção secundárias, o cátion de compensação e a aberturas de poros. Portanto, as posições e intensidades das bandas decorrentes das vibrações são muitas vezes sensíveis à estrutura.

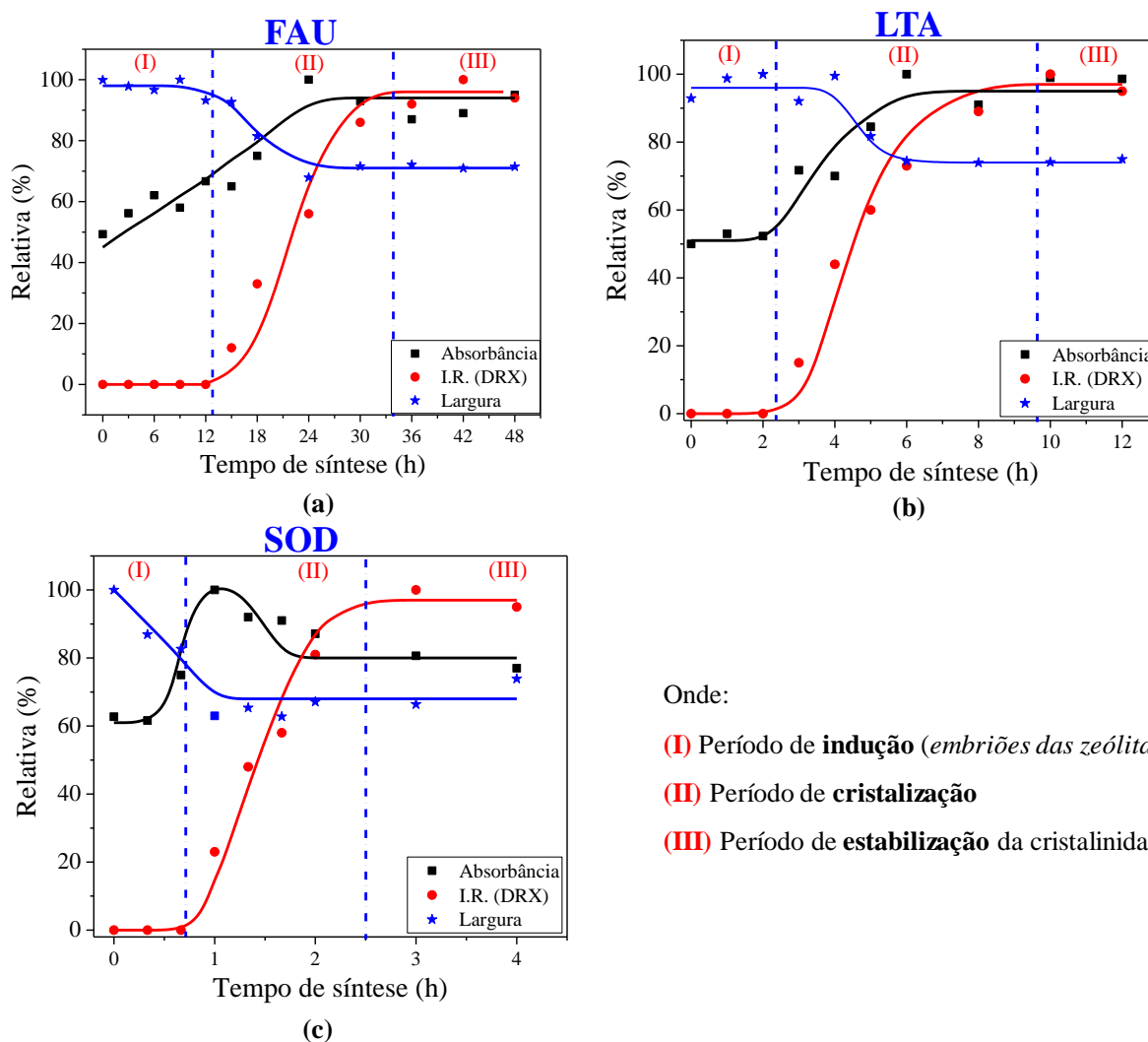
Assim, ao analisar a banda mais intensa ($\sim 950 \text{ cm}^{-1}$) verifica-se que os espectros diferem entre si em relação a largura a meia altura, o deslocamento e o aumento da absorbância em função do avanço do tempo de síntese para cada estrutura. Visando estabelecer uma correlação entre os dados de absorbância com a curva de cristalização de cada zeólita construiu-se um gráfico de intensidade (Equação 8), absorbância (Equação 10) e largura (Equação 11) relativas em função do tempo de síntese (Figura 5.23).

Como visto anteriormente, os resultados da técnica de difratometria de raios X para as estruturas sintetizadas apresentaram curvas de cristalização com comportamento igual (em formato sigmoidal). Ao verificar o comportamento da absorbância e largura relativas referentes a banda mais intensa (estiramentos assimétricos internos), observa-se que cada zeólita possui um comportamento característico. Tal diferenciação pode ser atribuída como o já observado por outros autores, no qual as variações de intensidade, forma e posições das bandas assimétricas são muitas vezes sensíveis à estrutura (FLANIGEN et al., 1974; SHIKUNOV et al., 1974; LIU, 2009).

Nos períodos I e II (Figura 5.23), o perfil dos resultados são singulares para cada estrutura zeolítica. Porém, algumas similaridades são obtidas, onde a largura a meia altura tende a um reduzir até atingir uma estabilidade, quando essa igualdade é obtida o processo de cristalização também é encerrado. Demonstrando assim, que o processo de formação da zeólitas

foi finalizado. Para as zeólitas FAU e LTA o decaimento na largura a meia altura ocorre durante o período de cristalização, enquanto para o SOD ocorre durante o período de indução. Esse rápido decaimento pode ser atribuído ao fato dessa zeólita possui maior concentração de íons OH⁻ (> alcalinidade) na mistura reacional, logo, uma maior solubilidade é conferida as espécies de silicato e aluminato e, mais rapidamente ocorre a organização das espécies para a formação da estrutura.

Figura 5.23 – Intensidade e absorbância relativas em função do tempo de síntese apresentado pelas zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).



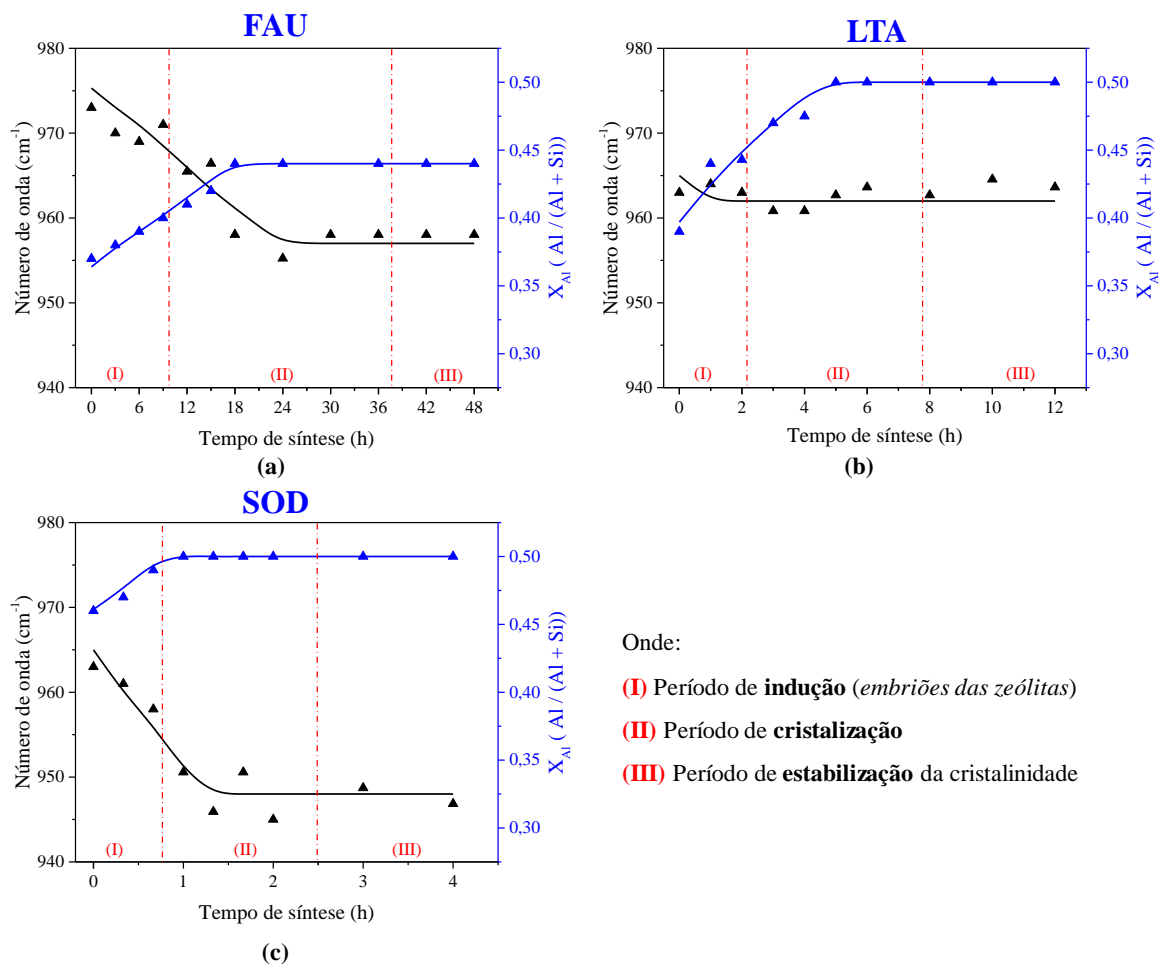
Embora as zeólitas sintetizadas sejam pertencentes ao sistema cúbico e que possuam a cavidade β em suas unidades de construção, as zeólitas FAU e LTA diferem-se da sodalita por possuírem mais uma unidade secundária de construção (anéis duplos de quatro e seis membros, respectivamente) interposta ligando as cavidades sodalita. O efeito dessa interposição gera uma

estrutura mais aberta, contendo grandes aberturas de poros tridimensionais. Assim, a diferença obtida na Figura 5.23 referente a absorvância poder ser atribuído ao relatado por Flanigen et al. (1974), onde zeólitas que possuem um diâmetro de poros maior apresentam características espectrais mais distintas.

Outro ponto importante ainda na Figura 5.23, é que no tempo zero das estruturas já existe absorvância e largura relativas. Fato este, que indica que após o termino da agitação da mistura reacional já existem aluminossilicatos de ordenação a curtas distâncias como observado pela difração de elétrons (Figura 5.21), ordenação essa suficiente para que os embriões das zeólitas possuam atividade catalítica (Figura 5.20).

Analisando ainda a banda mais intensa ($\sim 950\text{ cm}^{-1}$), verifica-se na Figura 5.24 que para todas as estruturas existe um deslocamento para números de onda menores em função do tempo de síntese, os resultados análise química dos sólidos (X_{Al}) foram incluídos para auxiliar no entendimento da alteração do deslocamento.

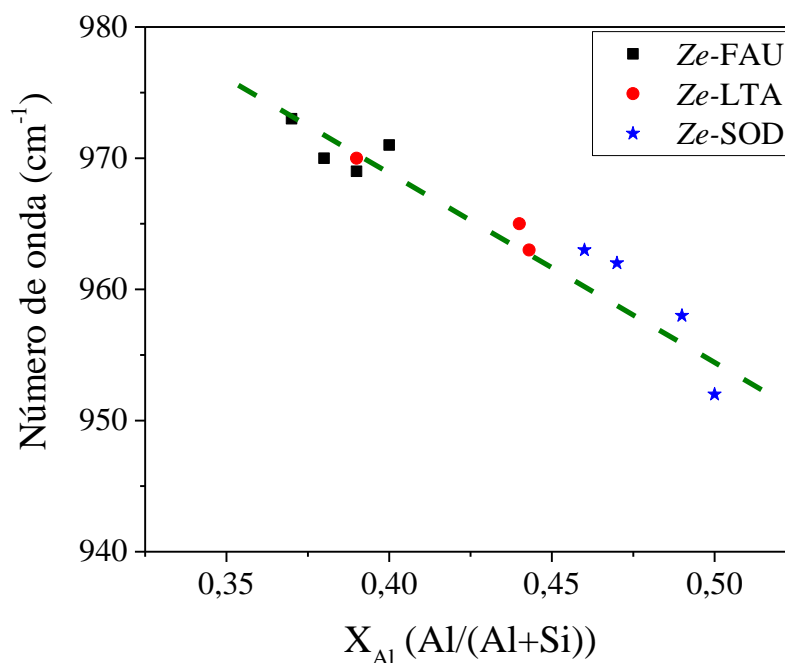
Figura 5.24 – Deslocamento da banda referente aos estiramentos assimétricos internos do tipo T-O-T e X_{Al} em função do tempo de síntese obtido pelas zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).



A explicação para tal deslocamento pode ser atribuída devido a redução da razão Si/Al (aumento do teor de alumínio) das zeólitas ao longo do período de síntese. Quando o teor de alumínio aumenta na estrutura zeolítica, as bandas são deslocadas para números de onda menores devido a ligação Al-O ser mais longa ($\sim 0,175$ nm) em comparação com a ligação Si-O ($\sim 0,162$ nm) (FLANIGEN et al., 1974; BEYER et al., 1985; KUBELKOVÁ et al., 1989; HANDKE et al., 1998).

Embora o perfil de resultados apresentados pela técnica de FTIR (absorbância e largura relativas) para cada uma das zeólitas sintetizadas seja característico da estrutura, ao comparar apenas os embriões das zeólitas em relação ao deslocamento da banda ~ 950 cm^{-1} em função da fração de alumínio na rede, verifica-se que uma relação linear é obtida (Figura 5.25), ou seja, enquanto existem apenas os embriões da zeólitas (*U.S.C.*) a posição da banda correspondente aos estiramentos assimétricos internos possui uma relação direta com o teor de alumínio e, independe de qual estrutura será formada.

Figura 5.25 –Deslocamento da banda próxima a 950 cm^{-1} em função do teor de alumínio na rede (X_{Al}) apresentado pelos embriões das zeólitas.



Ao explorar os espectros de FTIR mais minuciosamente, verifica-se a existência de uma banda de deslocamento em torno de 870 cm^{-1} , a qual passa por um máximo, depois vai reduzindo e desaparece. Uma melhor visualização da região de 870 cm^{-1} para amostras sintetizadas é apresentada na Figura 5.26.

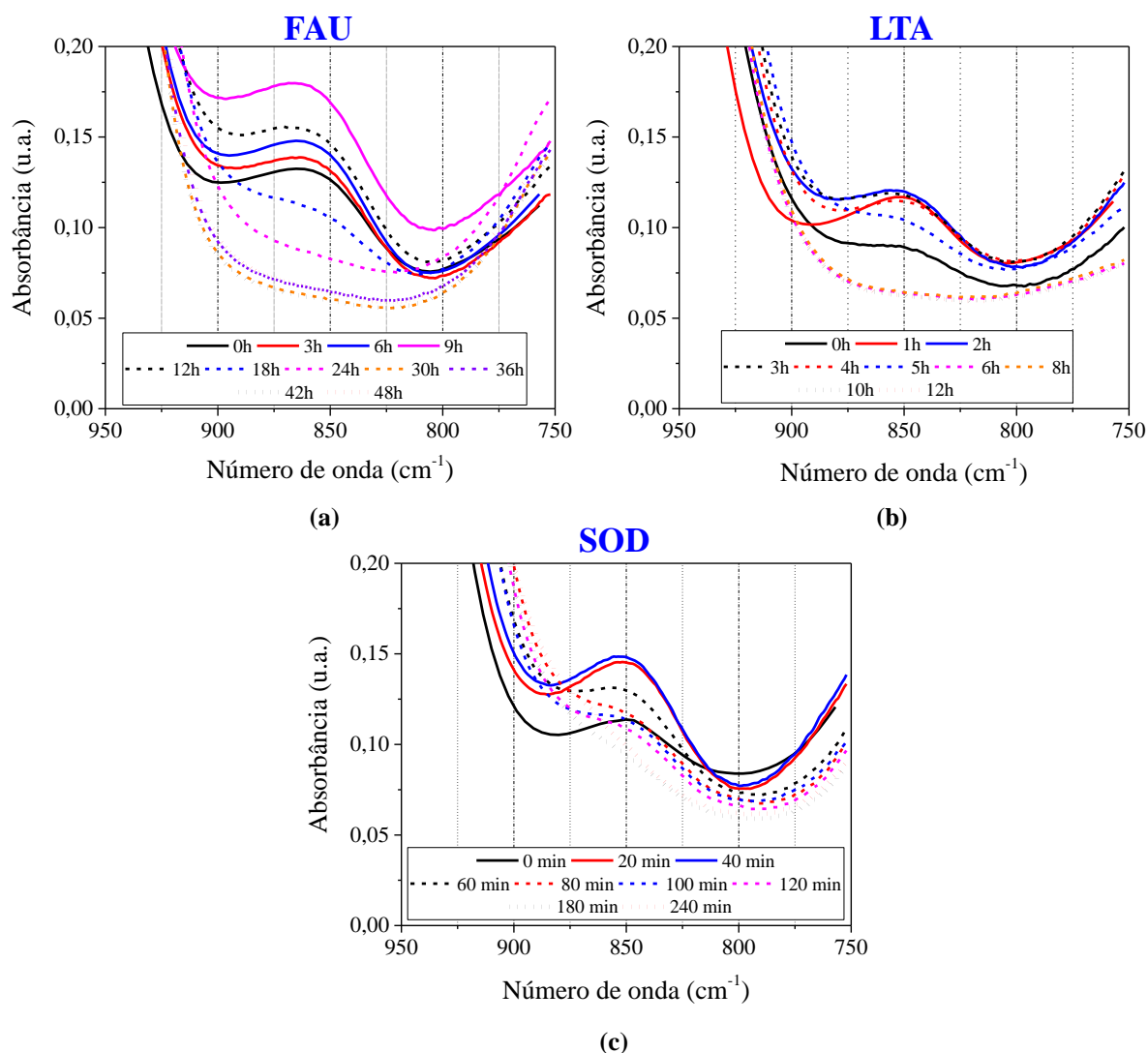
micrométrica (semelhante da Figura 5.37 – b) e, para a sodalita nanométrica dois picos bem definidos centrados em -83,0 e - 85,5 ppm, os quais foram atribuídos a sodalita totalmente e parcialmente hidratadas, respectivamente. A análise química do sólido (sodalita nanométrica) determinou uma razão Si/Al = 1,00, assim, os autores sugeriram a existência de apenas um ambiente químico do tipo Si(4Al) e, essa separação é apenas decorrente do efeito das moléculas encapsuladas nas cavidades da zeólita, ao invés da mudança no ambiente de coordenação, pois, a mudança geral ocorreu dentro de 3 ppm.

Entretanto, como mencionado os picos são atribuídos a moléculas encapsuladas na cavidade, como observado para os embriões da SOD – 40min não há existência de microporosidade segundo a fisissorção de N₂ (Figura 5.30), assim, este fato não poderia ser atribuído a embrionária. Porém, o espectro de RMN ²⁹Si dessa amostra apresenta dois picos pouco definidos, os quais através da deconvolução formam apenas um pico alargado, assim, essa separação poderia ser atribuída a maior desorganização das ligações do silício nos embriões.

Diante disso, sugere-se através dos resultados obtidos apenas a existência de dois ambientes químicos na amostra Ze-SOD – 40min do tipo Si(4Al) e Si(0Al), centrados em: - 84,8 e -108,7 ppm, respectivamente. O maior alargamento do pico dos embriões em relação a amostra cristalina pode ser explicado devido ao fato do material ainda se encontrar no período de indução, logo o ambiente do silício possui menor organização. Já, a amostra cristalina (Figura 5.37 – c) demonstra a presença de apenas um ambiente químico Si(4Al), o que define uma razão Si/Al = 1,0, igual ao determinado por FRX (Figura 5.31).

Outro ponto a observar é que para os embriões das zeólitas a intensidade relativa dos picos difere entre si, mas existe uma maior predominância do ambiente Si(4Al). A sensibilidade da intensidade esta está relacionado com a composição da estrutura, pois, as intensidades relativas dos sinais são diretamente dependentes das concentrações relativas das várias unidades de Si(nAl) presentes na estrutura das zeólitas.

Como na estrutura zeolítica cada átomo de alumínio é cercado por quatro ligações Si-O e, portanto, cada ligação Si-O-Al em uma unidade Si(nAl) incorpora 1/4 de átomo Al a unidade inteira tem n/4 átomos de Al, pode-se estimar a razão Si/Al através da equação proposta por Engelhardt e Michel (1987) (Equação 17). Como apresentado na Tabela 5.4 os valores de X_{Al} determinados por RMN ²⁹Si são próximos aos determinados por FRX, demonstrando assim, que ambas as técnicas por ser empregadas para a determinação do teor de alumínio na rede dos embriões das zeólitas.

Figura 5.26 – Espectros de FTIR das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).

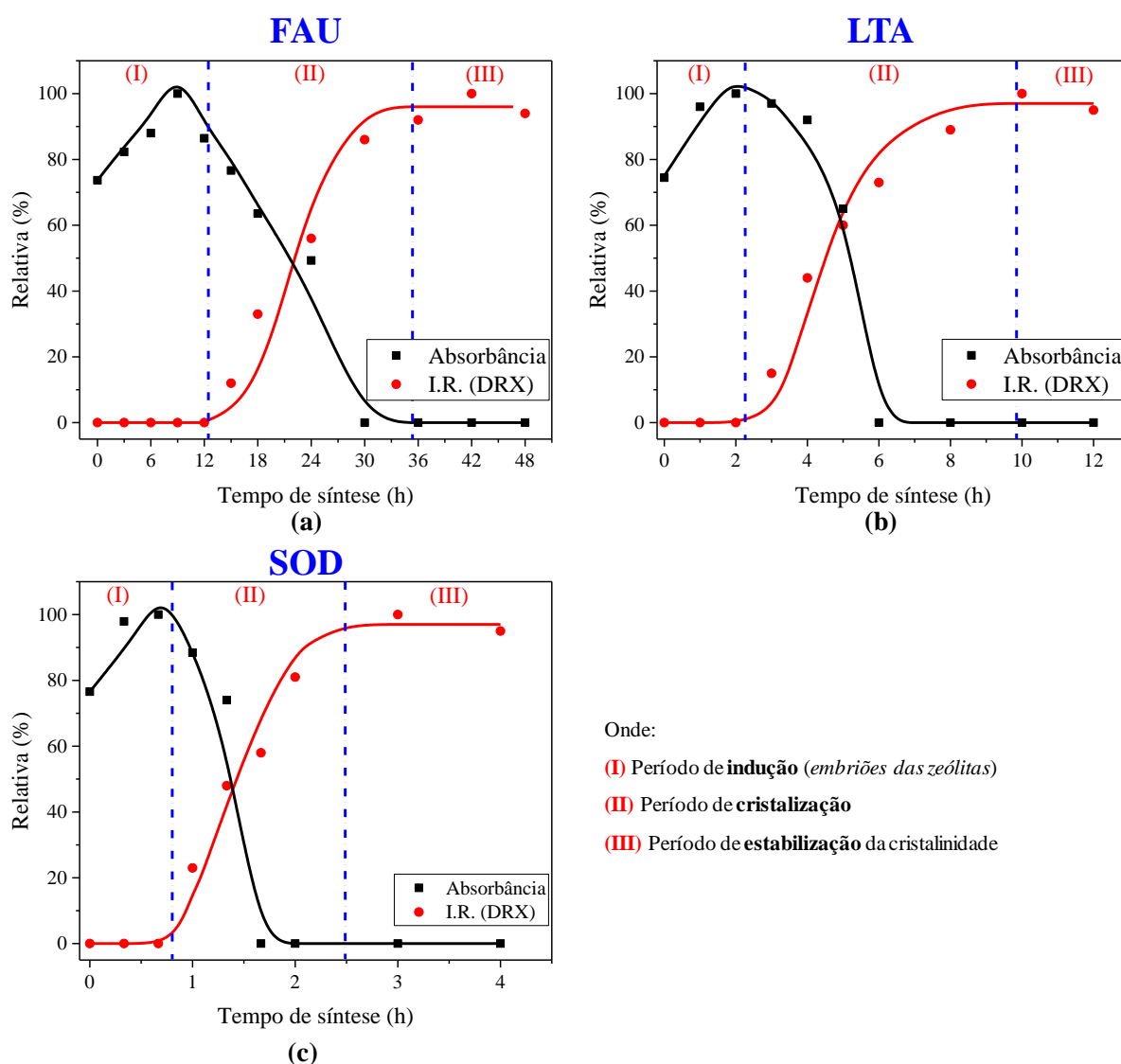
(Obs.: *linhas contínuas* → período de indução, *linha tracejadas* → período de cristalização e *linhas pontilhadas* → período de estabilização da cristalinidade)

Ao tentar estabelecer uma relação com a técnica de DRX, vê-se que estes são os períodos que delimitam as curvas de cristalização das zeólitas sintetizadas, isto é, quando a intensidade da banda começa a reduzir inicia-se o processo de cristalização e quando a mesma desaparece, atinge-se a estabilização da cristalinidade (Figura 5.27). Tal banda pode estar associada as vibrações Si-OH (SHIGEMOTO et al. 1995; VALTCHEV et al. 2007).

Durante a síntese das zeólitas ocorre a despolimerização da sílica no meio reacional formando grupos silanóis, como é evidenciado pelo aumento da absorbância relativa durante o período de indução (Figura 5.27). Entretanto, apenas a primeira etapa (a hidrólise) é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e

condensação ao mesmo tempo. Durante o período de indução a condensação dessas espécies leva a formação de espécies de aluminosilicatos de organização a curtas distâncias através de reações entre os íons silicatos e aluminatos. Com o início da cristalização a banda próxima a 870 cm^{-1} diminui sua absorvância, possivelmente devido a despronação dos grupos silanóis e condensação da sílica para formar a rede cristalina da zeólita. Segundo Valtchev et al. (2007), a diminuição gradual dessa banda sugere que o número de átomos da estrutura conectados via pontes de oxigênio aumenta com o tempo.

Figura 5.27 – Intensidade e absorvância relativa (banda $\sim 870\text{ cm}^{-1}$) em função do tempo de síntese das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).



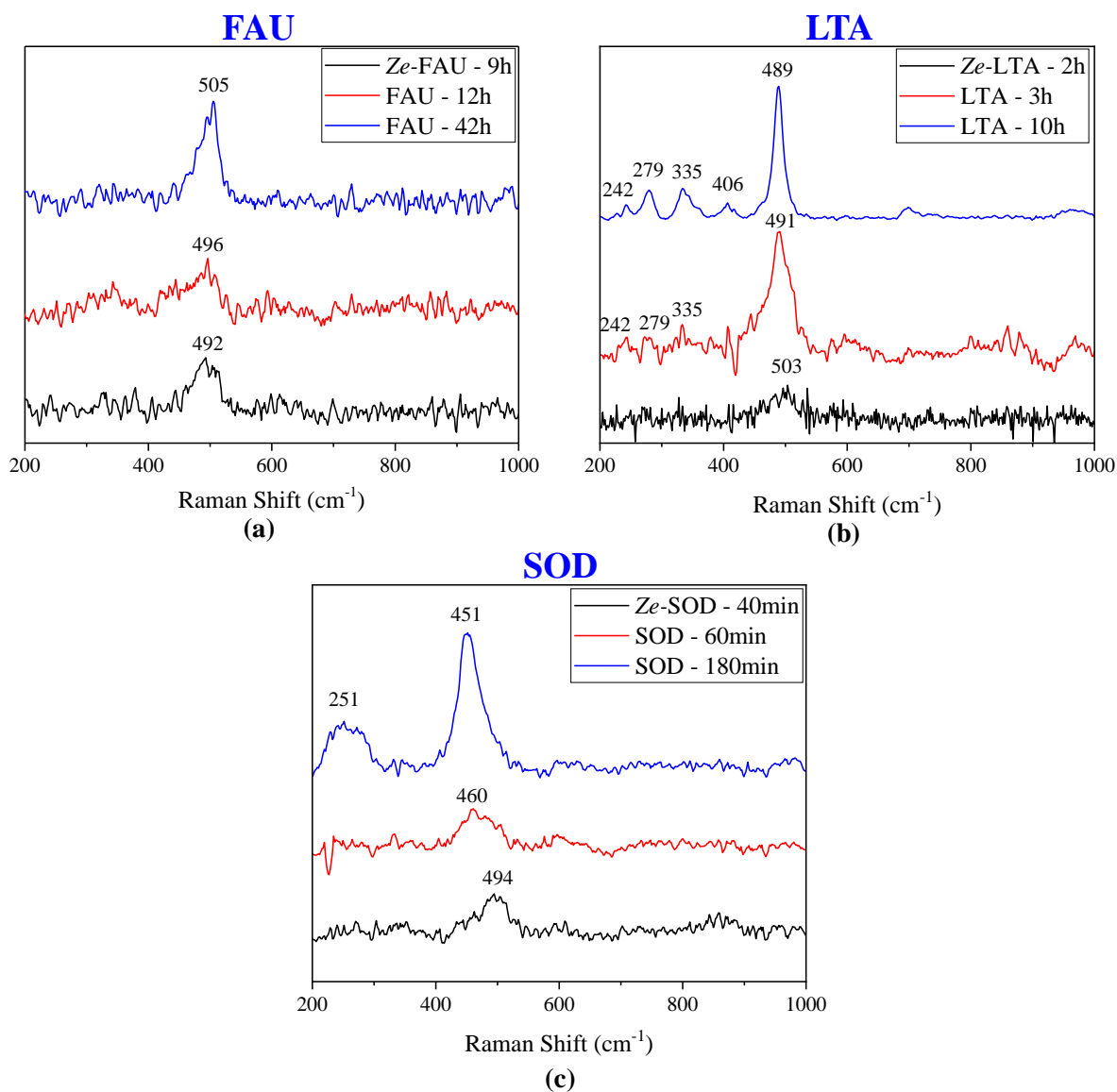
Correlacionando esses resultados com os obtidos da atividade catalítica (Figura 5.20) vê-se que, quando essa banda começa a diminuir sua absorvância a atividade catalítica também

começa a reduzir, ou seja, com a formação da rede cristalina da zeólita ocorre a geração da microporosidade, e consequentemente, sítios catalíticos tornam-se inacessíveis e começam a existir as restrições difusionais dos reagentes e produtos pelos poros das zeólitas.

5.5 RAMAN

A fim de complementar o estudo de curto alcance das zeólitas sintetizadas, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman. Na Figura 5.28, são apresentados os espectros obtidos para cada uma das estruturas sintetizadas em diferentes tempos de síntese.

Figura 5.28 – Espectros das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c) sintetizadas em diferentes tempos.

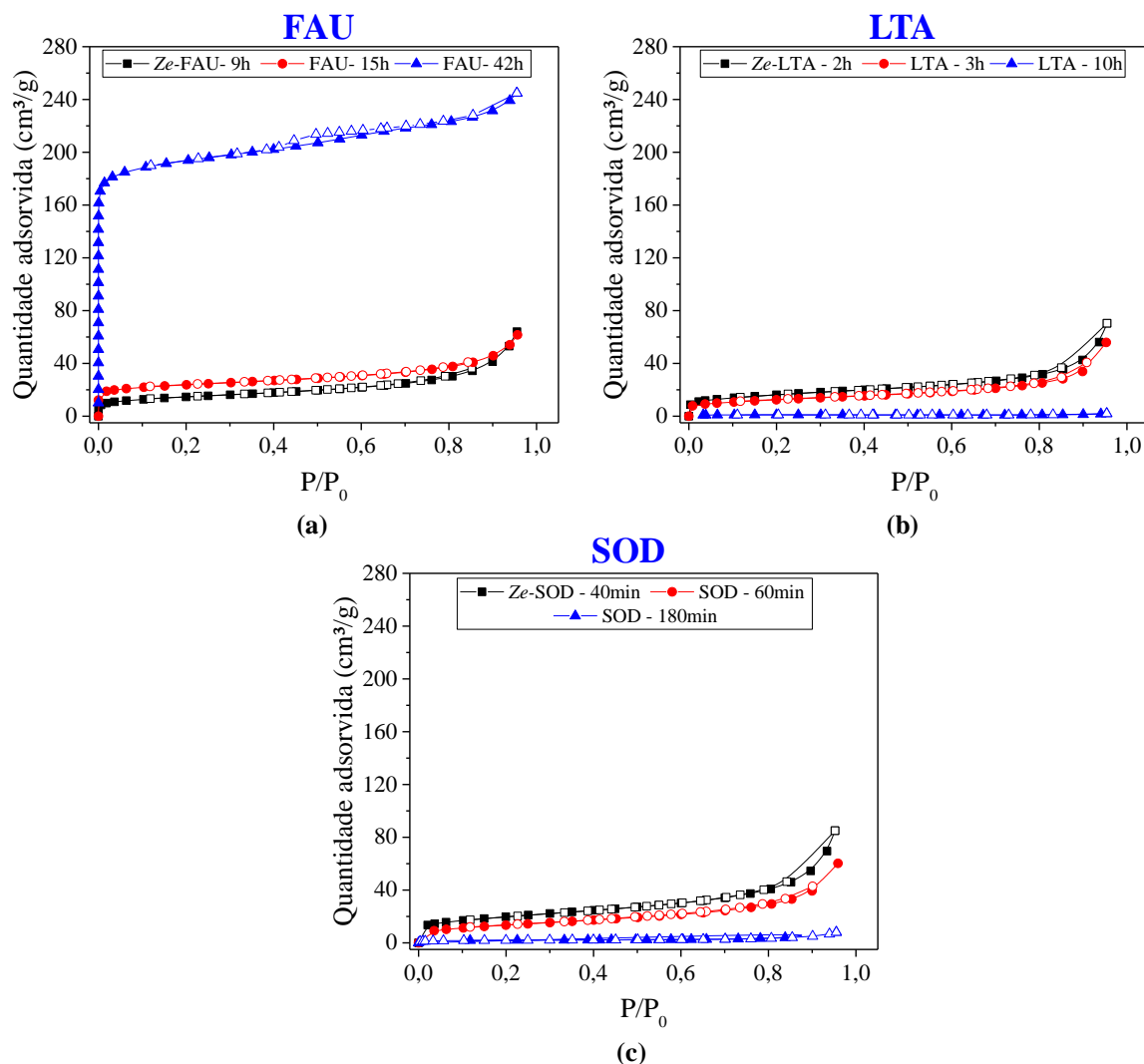


Ao analisar os espectros é possível observar que independente da estrutura e do tempo de síntese todas as amostras possuem uma banda próxima a 500 cm^{-1} . De acordo com diversos trabalhos na literatura essa banda se refere aos anéis simples de 4 membros (S4R's) (YU et al., 2001; INAGAKI et al., 2014; CHAVES et al., 2015b). Para a zeólita LTA cristalina é possível observar a presença de novas bandas centradas em 406 e 335 cm^{-1} , as quais são atribuídas ao modo vibracional de anéis de 6 membros, além de uma banda em 279 cm^{-1} referente aos anéis de 8 membros. Já para a amostra SOD – 180 min, a nova banda em 251 cm^{-1} é pertencente aos anéis de seis membros (YU et al., 2001; CHAVES et al., 2015b; KRÓL et al., 2014).

Ao comparar somente os espectros de Raman dos embriões das zeólitas, sugere-se que os S4R's são formados durante o período de indução, portanto, essas unidades seriam as principais responsáveis por obter melhores resultados catalíticos durante o período de indução (Figura 5.20), pois nesses anéis simples os sítios estariam mais acessíveis aos reagentes da condensação de Knoevenagel. Com o avanço do tempo de síntese, o pico da banda referente aos S4R's torna-se melhor definido em virtude da incorporação dessas espécies a estrutura mais organizadas, a qual irá originar os cristais das zeólitas.

5.6 FISISSORÇÃO DE N_2

Na Figura 5.29 são exibidas as isotermas de fisissorção de nitrogênio das zeólitas sintetizadas. Visando evidenciar as modificações texturais, foram escolhidas as amostras com maior cristalinidade de cada estrutura e as amostras referentes ao início e o final dos períodos de cristalização e indução, respectivamente.

Figura 5.29 – Isotermas de fisissorção de N₂ das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).

As isotermas apresentaram perfil do tipo I, característico de sólidos microporosos que possuem alta capacidade de adsorção a pressões relativas baixas. Para a zeólita FAU, observa-se a relação existente entre a atividade catalítica e o surgimento da microporosidade, pois na Tabela 5.1 é possível verificar que a amostra Ze-FAU – 9h a qual apresentou uma conversão de 60%, praticamente não possui microporosidade, enquanto que a zeólita FAU – 42h que possui um volume de microporos 62,5 vezes maior, apresentou uma conversão de 39%. Portanto, à medida em que se inicia a cristalização da estrutura zeolítica, também começa a formação da microporosidade, a qual passa dificultar o acesso aos sítios e, como consequência, aumenta as restrições difusionais. Para as zeólitas LTA e SOD, as quais possuem diâmetro de poros de 0,40 e 0,28 nm, respectivamente, a adsorção de N₂ não é útil para caracterizar o volume de microporos, uma vez que, o diâmetro cinético do N₂ é de aproximadamente 0,37 nm (GIANETTO, 2000). Entretanto, para trabalhos futuros os quais utilizarem reagentes com

diâmetros cinéticos menores dos que os empregados neste trabalho, seria importante realizar a fisissorção com moléculas que possuem menores diâmetros cinéticos (ex. Ar ou CO₂) a fim de verificar a existência da ultra microporosidade nos embriões das zeólitas.

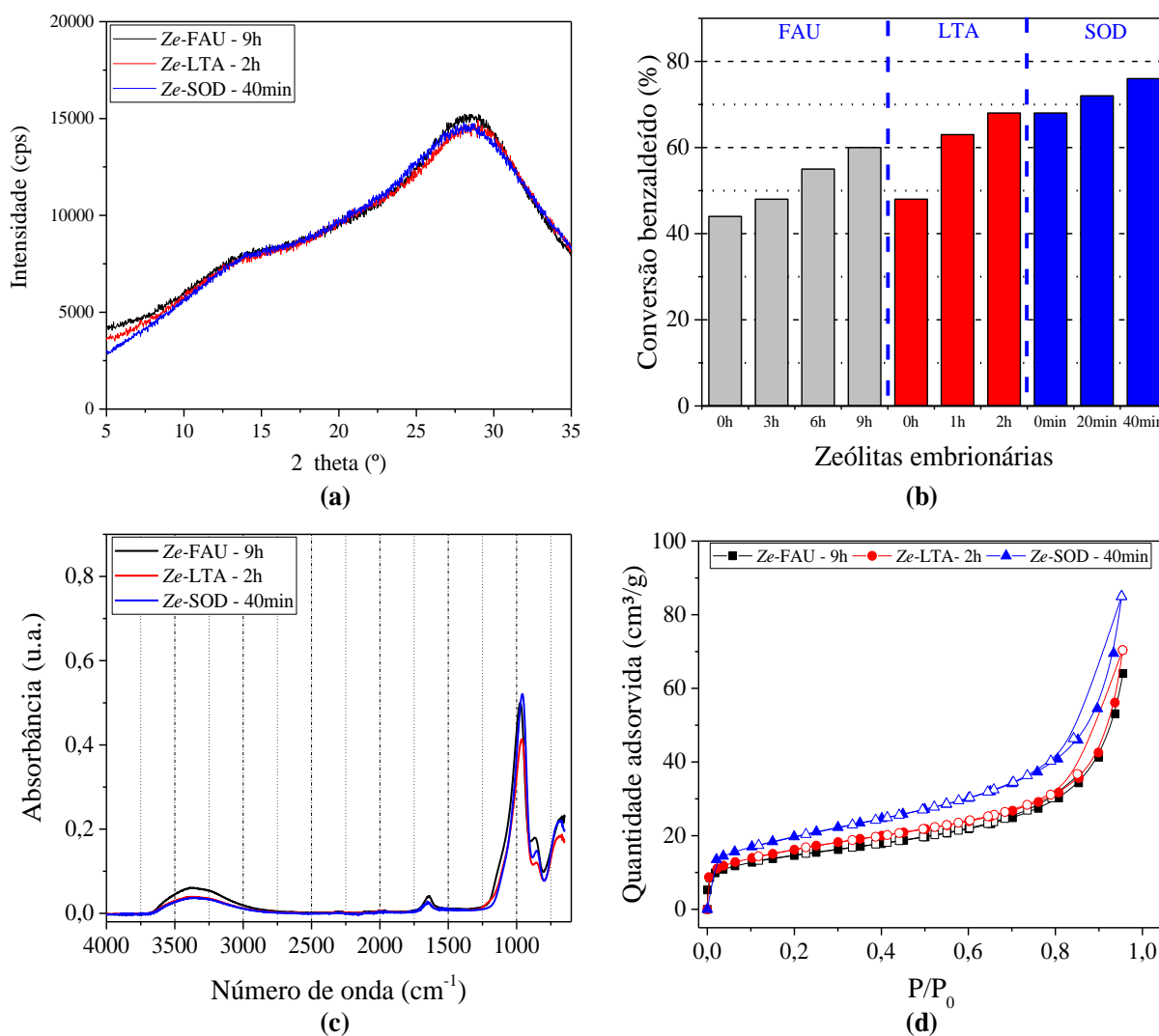
Tabela 5.1 – Parâmetros experimentais determinados pela fisissorção de N₂ e conversão do benzaldeído obtidas pelas respectivas amostras.

Amostra	A_{ext} (m²/g)*	V_{micro}(cm³/g)*	Conv. Benzaldeído (%)
Ze-FAU - 9h	41.5	0.004	60
FAU - 15h	42.2	0.018	51
FAU - 42h	114.8	0.250	39
Ze-LTA - 2h	52.4	0.002	68
LTA - 3h	38.5	0.002	60
LTA - 10h	1.1	0.001	39
Ze -SOD - 40min	62.6	0.003	76
SOD - 60min	47.2	0.000	68
SOD - 180min	4.2	0.000	50

* determinado pelo método do t-plot

Em princípio, não existem significativas diferenças entre os materiais que se encontram no período de indução, como é mostrado na Figura 5.30. Entretanto, verifica-se que os embriões da zeólita que irão originar a estrutura sodalita são os mais ativos em relação aos demais embriões das outras estruturas (Figura 5.30 – b). Essa maior atividade pode estar relacionada com os dados referentes à área externa contidos na Tabela 5.1, nos quais os embriões da zeólita SOD possuem uma área superficial externa de 20 e 50% maior, em relação aos embriões das zeólitas LTA e FAU, respectivamente. Assim, uma maior área estaria disponível para os reagentes da condensação de Knoevenagel. Embora a área externa seja uma propriedade importante para um catalisador heterogêneo, outros fatores também exercem forte influência na atividade catalítica, como por exemplo a basicidade dos sítios a qual é apresentado no item 5.6.

Figura 5.30 – Difratogramas de raios - X (a), avaliação catalítica (b), FTIR (c) e isotermas de fisissorção de N₂ (d) apresentados pelos embriões das zeólitas.

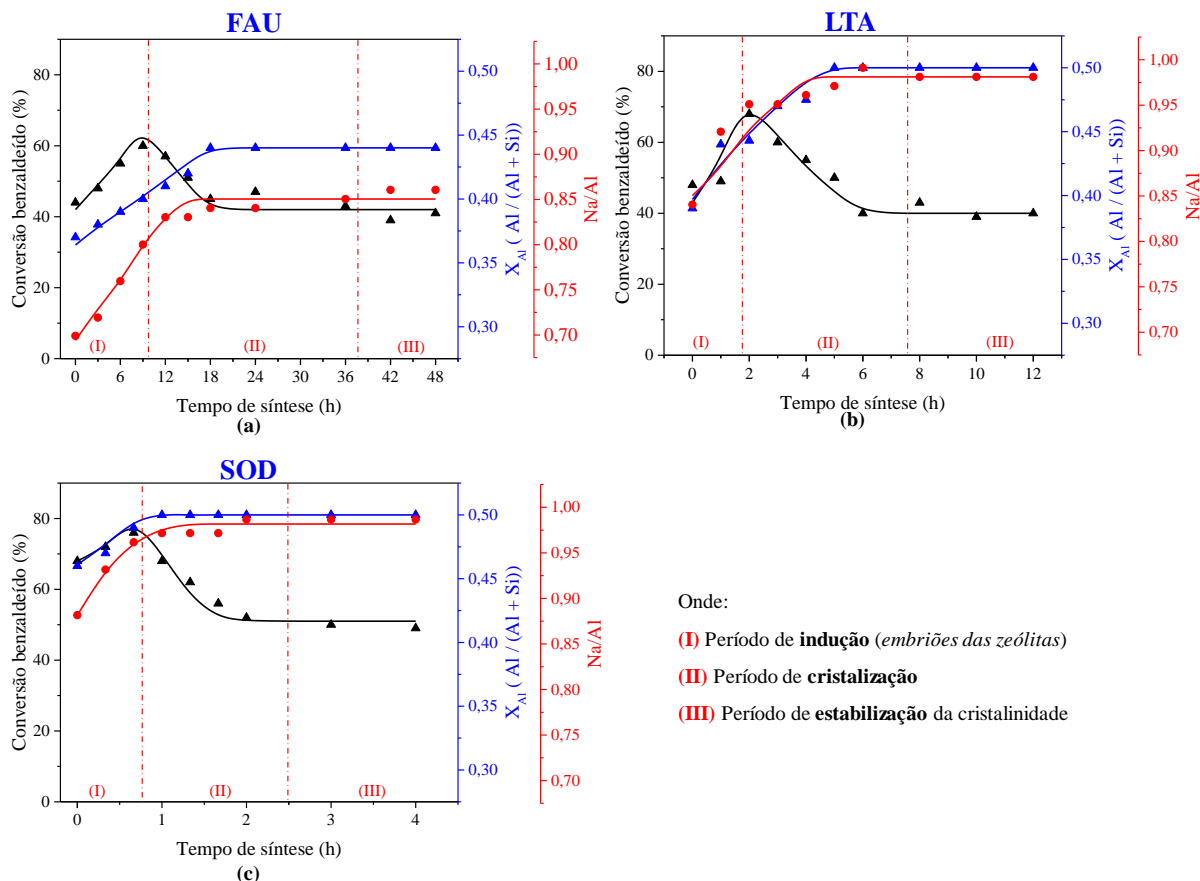


5.7 ANÁLISE QUÍMICA (FRX)

A basicidade em zeólitas está relacionada com os ânions oxigênio pertencentes à rede, ou seja, os sítios básicos estão associados aos átomos de oxigênio estruturais localizados próximos aos cátions compensadores de cargas. Por serem estruturais, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. Portanto, a fração de alumínio estrutural não está ligada somente à distribuição de cargas, mas também ao número de sítios básicos presentes na zeólita (BARTHOMEUF, 2003). Na Figura 5.31, encontram-se os

resultados da análise química referente à fração de Al, a razão Na/Al e a conversão do benzaldeído em função do tempo de síntese.

Figura 5.31 – Determinação da X_{Al} e avaliação catalítica das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c) em função do tempo de síntese.



Os embriões da zeólita SOD ($X_{Al} = 0,49$), possuem uma maior quantidade teor de alumínio em sua estrutura em comparação aos embriões das zeólitas FAU ($X_{Al} = 0,40$) e LTA ($X_{Al} = 0,44$). A ordem da fração de alumínio apresentada pelos embriões das zeólitas foi: SOD > LTA > FAU. Esta mesma ordenação pode ser utilizada para descrever a atividade catalítica referente à conversão do benzaldeído. Isto ocorre porque quanto mais a rede zeolítica está carregada de alumínio, maior facilidade de doar elétrons. Portanto, quanto maior o número e a concentração de átomos de alumínio, maior a força básica dos átomos de oxigênio.

Nas zeólitas FAU e LTA é possível verificar que existe um aumento da quantidade de alumínio na rede durante o período de cristalização e para sodalita, uma estabilização. Entretanto, a atividade catalítica continua reduzindo, mesmo com o aumento da quantidade de sítios. Tal queda é relacionada novamente ao fato de que, com início da cristalização, também

se inicia a formação da microporosidade (Figura 5.29 e Tabela 5.1). Assim, parte dos sítios se tornam inacessíveis aos reagentes, ou seja, não estão acessíveis para catálise. Desse modo, mesmo os embriões possuindo uma menor quantidade de sítios básicos em relação aos seu homólogos semi- e cristalinos, a maior acessibilidade aos sítios conferiu que resultados catalíticos superiores fossem alcançados.

A análise global da razão Na/Al da fase sólida mostrou valores na faixa de $0,70 \rightarrow 0,85$, $0,85 \rightarrow 0,98$ e $0,87 \rightarrow 0,99$, dependendo do estágio de cristalização das zeólitas FAU, LTA e SOD, respectivamente. Como é possível observar na Figura 5.31 a razão Na/Al aumenta principalmente no período indução. Segundo Inagaki et al. (2014) durante o período de indução, o Na^+ penetra lentamente no gel, quebrando a estrutura e causando a reorganização das espécies de aluminossilicato.

Para a zeólita FAU é possível observar que o valor máximo obtido para a razão Na/Al foi de 0,85, mesmo após a completa cristalização da zeólita, ou seja, existem grupos silanóis presentes nessa amostra. Essa razão Na/Al menor que um pode estar relacionada a síntese do material se referir a uma zeólita nanométrica, como já observado por outros autores a redução do tamanho das partículas das zeólitas para à escala nanométrica leva em muitas vezes a mudanças desejáveis em algumas propriedades, tais como aumento da área superficial externa e redução das restrições difusionais. No entanto, a síntese de zeólitas nanométricas também traz propriedades indesejadas, tais como níveis significativos de grupos Si-OH, estes muitas vezes referidos como defeitos na estrutura e na superfície da zeólita (GRAND et al. 2017).

Como observado na micrografia da Figura 5.19, a zeólita cristalina FAU – 42h é constituída por partículas com formato irregulares e indefinidos, assim, a razão Na/Al menor que um pode ser associada ao alumínio octaédrico distorcido (não necessita de um sódio para sua compensação), o qual deve estar na superfície externa, tal como estaria o silício, neste caso dando origem a um silanol.

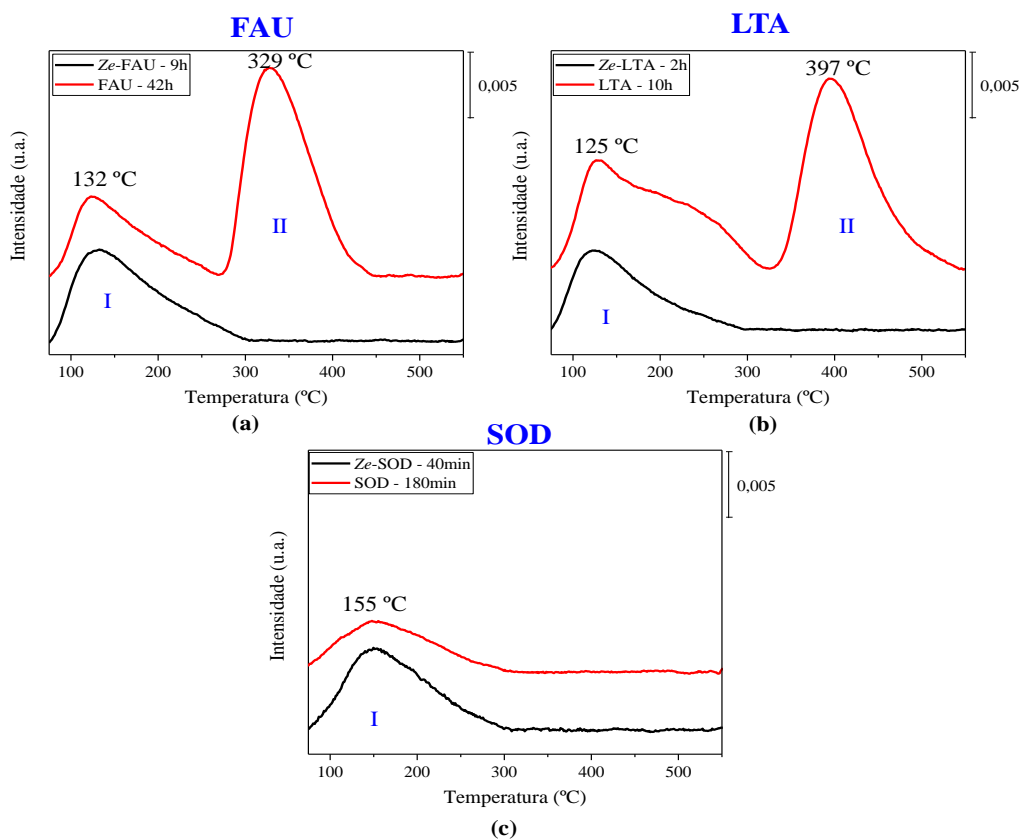
Através da técnica de FTIR (Figura 5.26) verifica-se que os grupos Si-OH ($\sim 870 \text{ cm}^{-1}$) desaparecem ao término da cristalização das zeólitas até mesmo para a zeólita FAU. Porém, como visto na análise da razão global Na/Al (determinada por FRX), as amostras semi- e cristalinas da estrutura FAU ainda apresentam grupos silanóis. Segundo trabalhos da literatura os grupos Si-OH pertencentes a rede zeolítica encontram-se entre 3800 à 3500 cm^{-1} (CHAKAROVA & HADJIIVANOV, 2011; HADJIIVANOV, 2014), logo os grupos silanóis referentes a banda próxima a 870 cm^{-1} podem ser atribuídos a grupos Si-OH pertencentes as *U.S.C.*. Assim, quando o processo de cristalização é finalizado não existem mais

aluminossilicatos de organização a curtas distâncias (*U.S.C.*), e conseqüentemente, não há mais grupos Si-OH fora da rede cristalina das zeólitas.

5.8 TPD – CO₂

Para averiguar melhor a basicidade dos catalisadores utilizou-se a técnica de dessorção a temperatura programada de CO₂. Para a técnica, foram escolhidos os embriões das zeólitas com maior fração de alumínio e as zeólitas com maior cristalinidade de cada estrutura (Figura 5.32). Nessa técnica, a área sob as curvas é uma função da quantidade total de sítios básicos presentes na amostra e a temperatura na qual ocorre a dessorção de CO₂ está relacionada com a localização dos sítios (HATORI, 1995).

Figura 5.32 – Dessorção a temperatura programada de CO₂ das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).



Para os embriões das zeólitas os perfis dos TPD's são iguais, havendo apenas um pico próximo a 150°C, ou seja, os sítios são apenas superficiais (Região I). Para as amostras que possuem alta cristalinidade, observa-se à presença de um pico intenso (Região II) em 330 e

400°C, nas zeólitas FAU e LTA, respectivamente. Essa maior temperatura pode estar associada aos sítios localizados dentro das cavidades da zeólitas.

Devido ao fato de a zeólita sodalita possuir um diâmetro de poros de 0,28 nm, quando a estrutura se encontra totalmente formada, a molécula de CO₂, a qual possui um diâmetro cinético de aproximadamente 0,33 nm, não consegue adsorver sobre os sítios localizados dentro das cavidades, impossibilitando dessa forma a correta determinação da força e quantidade dos sítios básicos. Na Tabela 5.2, são apresentados os resultados obtidos após o tratamento de dados dos TPD's.

Tabela 5.2 – Resultados quantitativos referentes a análise de dessorção a temperatura programada de CO₂ e conversão do benzaldeído obtidas pelas respectivas amostras.

Amostra	Temperatura Máxima (°C)	Quantidade (mmol CO ₂ /g cat.)	Área Região I* (%)	Área Região II* (%)	X _{Al} (Al/(Al+Si))**
Ze- FAU - 9h	132.6	0.013	100	-	0.40
FAU - 42h	329.3	0.023	28	72	0.44
Ze- LTA - 2h	125.3	0.016	100	-	0.44
LTA - 10h	397.4	0.032	33	67	0.50
Ze- SOD - 40min	154.5	0.017	100	-	0.49
SOD - 3h	147.8	0.007	100	-	0.50

* Determinado pela integral da área de cada pico após subtração da linha de base

** Determinado por FRX

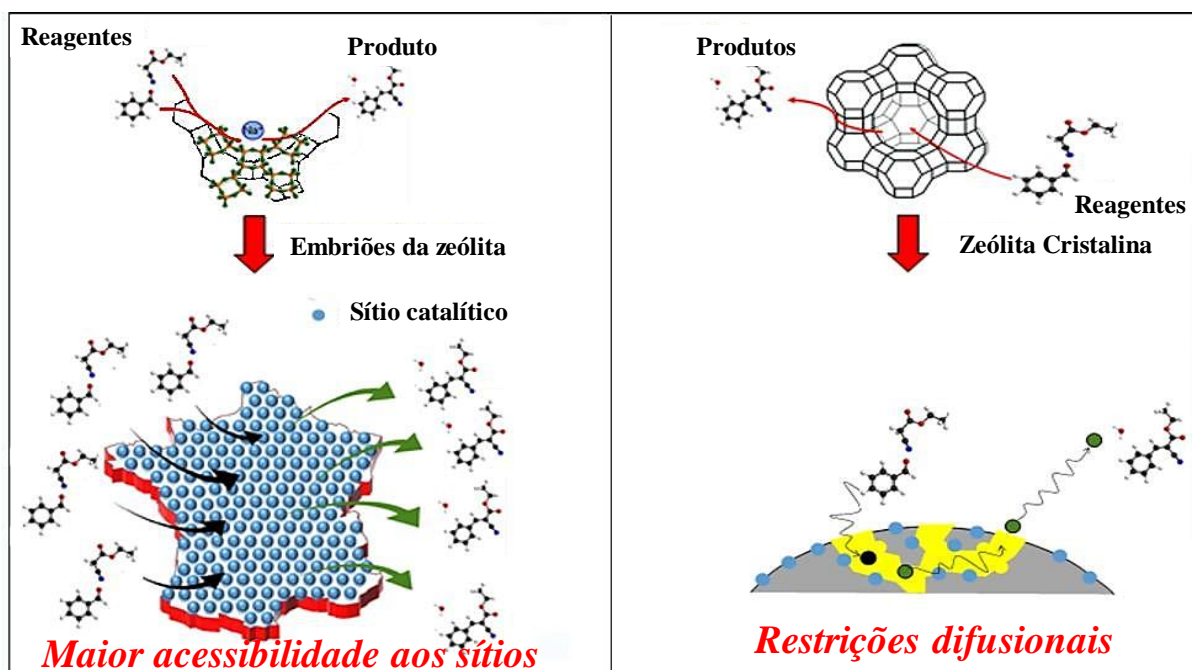
Como é possível verificar para as zeólitas FAU e LTA a quantidade de CO₂ adsorvida por grama de catalisador aumenta em comparação das amostras contendo apenas embriões em relação as zeólitas de alta cristalinidade, demonstrando, assim, uma concordância com os resultados da análise química, nos quais é evidenciado uma elevação na fração de alumínio, ou seja, um aumento no número de sítios básicos. Porém, a atividade catalítica para essa série de amostra decai com o aumento na quantidade de CO₂ dessorvido.

Para a estrutura sodalita, ocorre um fenômeno contrário da redução dos sítios catalíticos. Como mencionado anteriormente, quando a estrutura está completamente formada as moléculas de CO₂ não são capazes de adsorver aos sítios localizados dentro das cavidades. Assim, a quantificação dos sítios se restringe aos sítios localizados na superfície externa, contudo. Em relação aos embriões, observa-se que aqueles que irão promover a formação da

estrutura sodalita possuem uma maior quantidade de sítios em relação aos demais embriões de zeólitas, portanto, a maior conversão apresentada pela amostra *Ze-SOD- 40min* é atribuída a maior quantidade de sítios presentes nesse catalisador.

A explicação para o fato dos embriões das zeólitas possuírem uma maior atividade catalítica em relação as zeólitas cristalinas, pode estar associada ao fato que embora os catalisadores embrionários possuam um menor número de sítios em relação as amostras de alta cristalinidade, os sítios básicos se encontram mais acessíveis para os reagentes da condensação. Já nas zeólitas com alta cristalinidade como observado quase 70% dos sítios estão localizados dentro das cavidades das zeólitas, logo existem restrições difusionais e impedimentos estéricos que reduzem o acesso dos reagentes da reação de condensação Knoevenagel aos sítios básicos. A Figura 5.33 busca ilustrar a maior acessibilidade aos sítios catalíticos nas zeólitas embrionárias e as restrições difusionais existentes nas zeólitas cristalinas.

Figura 5.33 – Ilustração da maior acessibilidade aos sítios catalíticos e as restrições difusionais apresentadas pelos embriões das zeólitas e pelas zeólitas cristalinas, respectivamente.



Inagaki et al. (2014) obtiveram resultados semelhantes ao determinarem a quantidade de sítios básicos na zeólita FAU. Os autores verificaram que número de sítios aumenta com o progresso do tempo de síntese e atinge um máximo na zeólita com maior cristalinidade. No entanto, apesar de mostrar o valor mais elevado de sítios básicos, este material apresentou

menor atividade catalítica em relação aos aluminossilicatos precursores das zeólitas os quais possuíam menor quantidade de sítios.

5.9 RMN DE ^{27}Al E ^{29}Si

De acordo com a regra de Loewenstein, a formação de ligações Al-O-Al na estrutura zeolítica é proibida e, portanto, devem existir exclusivamente unidades Al(4Si). Logo, os espectros de RMN de alumínio ^{27}Al da estrutura zeolítica (hidratada) com coordenação tetraédrica consistem, em geral, de um único sinal na faixa de mudança química entre 55 a 70 ppm. Porém, em zeólitas hidratadas é possível a presença de espécies de alumínio extraestruturais (alumínio com coordenação octaédrica), os quais causam um sinal de RMN ^{27}Al estreito em aproximadamente 0 ppm (ENGELHARDT e MICHEL, 1987).

Assim, para verificar apenas a existência de alumínio com coordenação tetraédrica (pertencente a rede), foram realizadas análises de RMN ^{27}Al dos embriões das zeólitas de cada estrutura (com maior atividade catalítica) e seus respectivos análogos de alta cristalinidade.

Através da Figura 5.34 observa-se que todas as amostras contêm apenas espécies de alumínio tetraédrico, ou seja, apenas um pico próximo a 60 ppm independentemente de a amostra ser embrionária ou de alta cristalinidade, além disso, os embriões das zeólitas exibem um pico relativamente mais amplo (largo) em relação as zeólitas cristalinas, o que demonstra que as ligações envolvendo o alumínio nos embriões das zeólitas possuem menor organização. Os valores de deslocamento, largura a meia altura e ângulo da ligação Al-O-Si (determinado pela Equação 16, proposta por Lippmaa et al. (1986)) são fornecidos na Tabela 5.3.

$$\delta_{27\text{Al}}(\text{ppm}) = 132 - 0,500 \bar{\alpha} \quad (16)$$

Onde:

$\bar{\alpha}$ = ângulo médio da ligação Al-O-Si.

Figura 5.34 – Espectros de RMN de ^{27}Al para as zeólitas FAU (a), LTA (b), SOD (c).

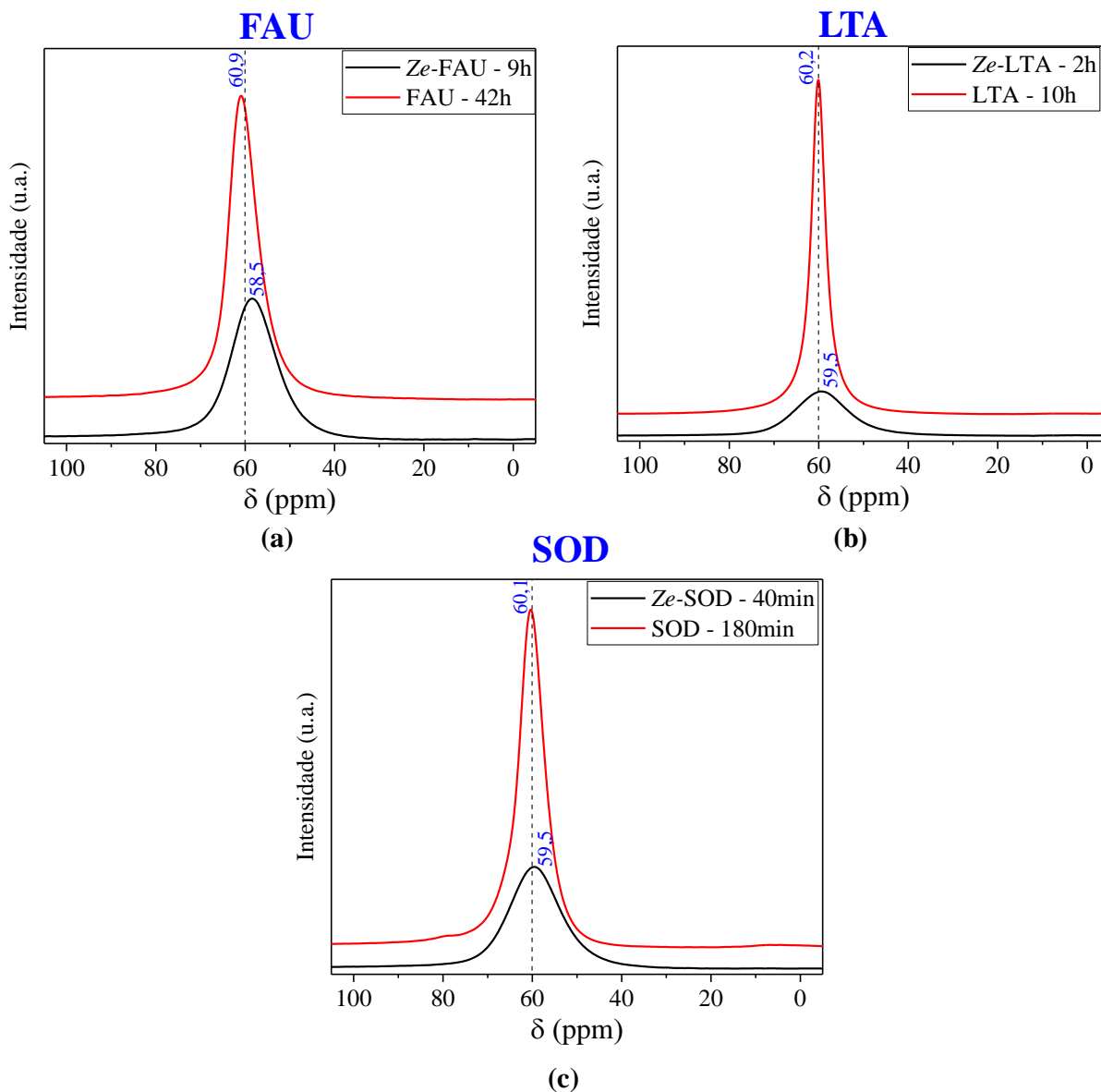


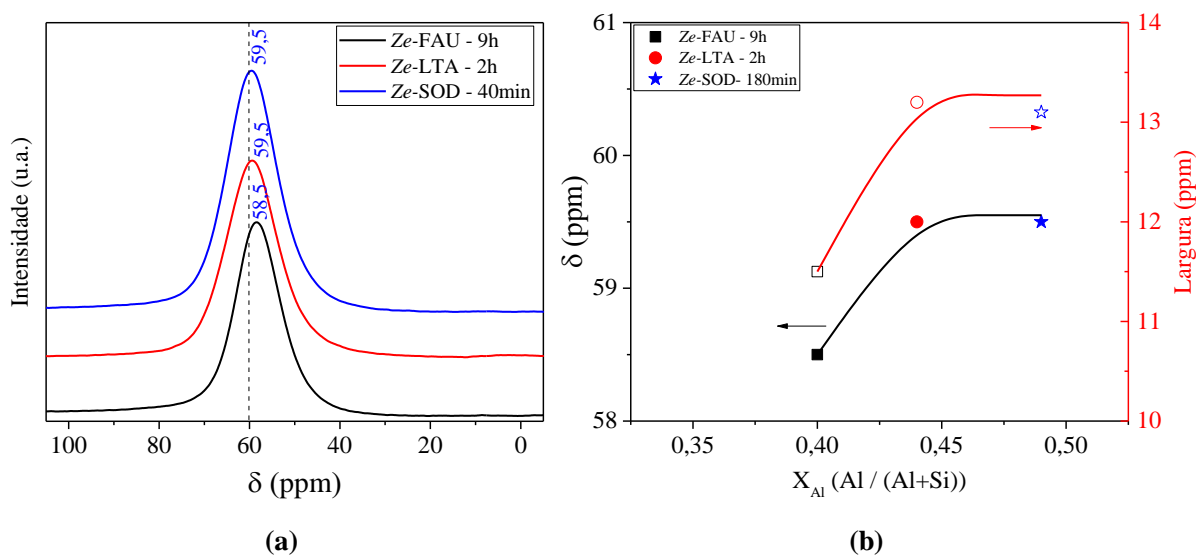
Tabela 5.3 – Características dos sinais próximos à 60 ppm nos espectros de RMN ^{27}Al das zeólitas de alta cristalinidade e dos embriões das zeólitas.

Amostra	Centro (ppm)	Largura 1/2 altura (ppm)	$\bar{\alpha}$ (°)
Ze- FAU - 9h	58.5	11.5	147.0
FAU - 42h	60.9	7.4	142.2
Ze- LTA - 2h	59.5	13.2	145.0
LTA - 10h	60.2	3.7	143.6
Ze- SOD - 40min	59.5	13.1	145.0
SOD - 180min	60.1	6.5	143.8

Outro ponto a destacar é que para as zeólitas cristalinas existe um deslocamento químico nos picos em relação as embrionárias, o qual é atribuído às mudanças no ângulo da ligação Al-O-Si. Isso pode ser explicado pela cristalização das zeólitas, uma vez que, quando as zeólitas se tornam cristalinas, os ângulos da ligação Al-O-Si tornam-se menores, os quais indicam a formação de uma estrutura mais rígida. Como consequência, os picos se tornam melhores definidos e mais intensos (JOHNSON et al., 2000; LARSEN, 2007).

Ao comparar somente os espectros de RMN de ^{27}Al das embrionárias (Figura 5.35 – a), verifica-se que o centro e a largura dos picos sofrem apenas modificações em relação aos embriões da FAU, os quais possuem menor teor de alumínio em sua rede. Como apresentado na Figura 5.35 – b, a medida que se aumenta a fração do alumínio atinge-se uma estabilidade no deslocamento e largura a meia altura do pico dos embriões das zeólitas estudadas. Demonstrando assim, que o aumento da fração de alumínio na rede dos embriões proporciona uma maior desorganização ao alumínio de coordenação tetraédrica, entretanto, tal aumento promove a alteração no ângulo da ligação Al-O-Si na estrutura (mais rígida), como verificado pelo deslocamento químico.

Figura 5.35 – Espectros de RMN de ^{27}Al dos embriões das zeólitas (a) e influência do teor de alumínio nas características dos espectros obtidos (b).



Assim, esses resultados estabelecem uma correlação com os apresentados por Inagaki et al. (2014) e Haw et al. (2016), nos quais os embriões das zeólitas apresentam apenas alumínio estrutural (não há existência de alumínio octaédrico). Entretanto, nos embriões das zeólitas à rede zeolítica é menos organizada em comparação as zeólitas cristalinas. Tal organização

reduzida é uma vantagem como visto nos resultados catalíticos (Figura 5.20), pois a estrutura menos rígida dos embriões das zeólitas favorece uma maior acessibilidade aos sítios.

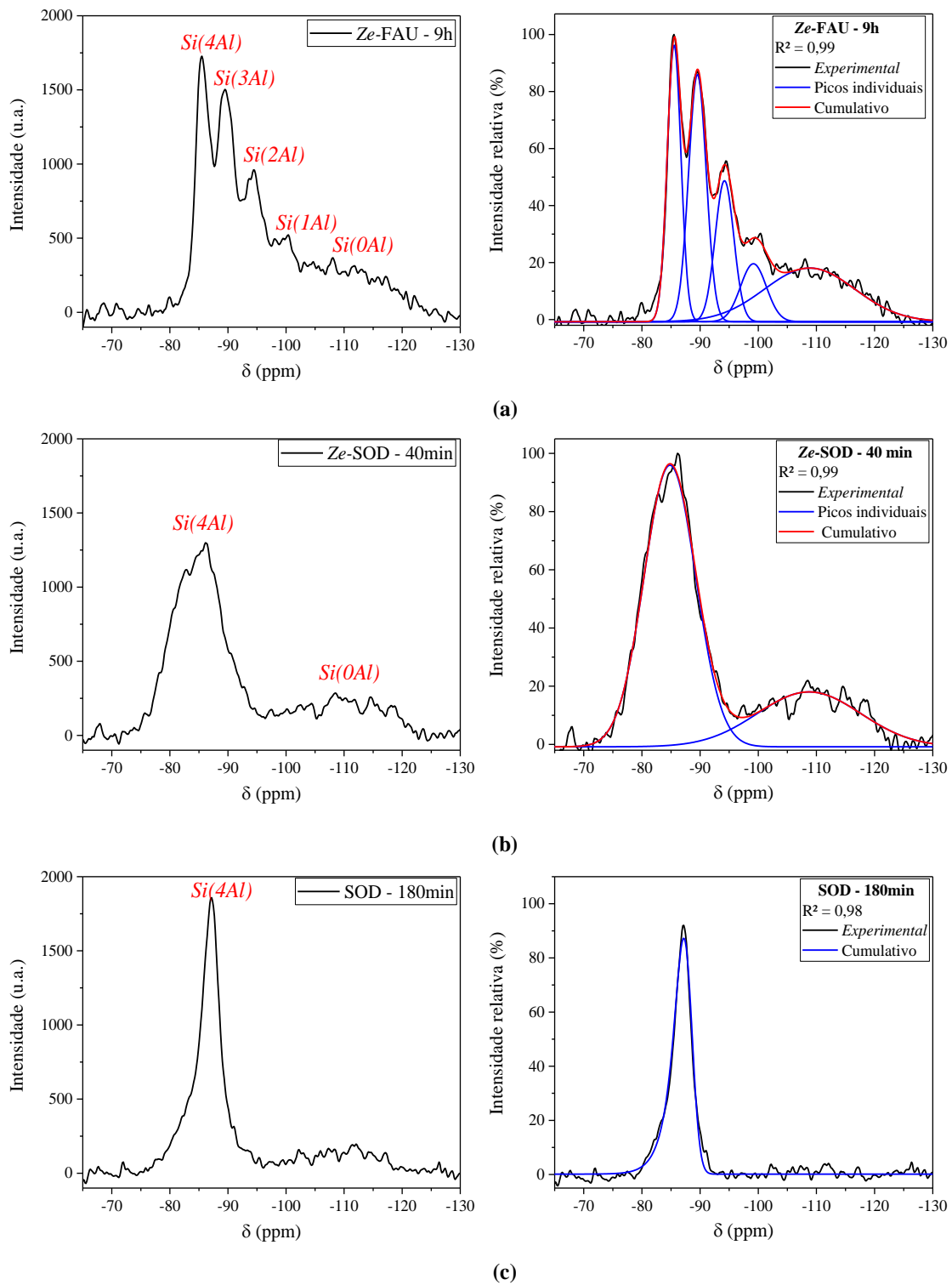
Agora se referindo aos átomos de silício na estrutura das zeólitas, esses também possuem coordenação tetraédrica, a qual resulta em cinco ambientes de silício diferentes designados por unidades de Si(nAl), onde n corresponde ao número de átomos de alumínio na segunda esfera de coordenação. Cada tipo de unidade de Si(nAl) (n = 0, 1, 2, 3 ou 4) produz sinais característicos de RMN ^{29}Si em uma gama bem conhecida de mudanças químicas (ENGELHARDT e MICHEL, 1987).

Assim, realizou-se a medida de RMN ^{29}Si em três zeólitas diferentes, sendo duas embrionárias (*Ze*-FAU – 9h e *Ze*-SOD - 40min) e uma cristalina (SOD - 180min). Essas amostras embrionárias foram escolhidas por possuírem fração de alumínio distintas em sua rede ($X_{\text{Al}} = 0,40$ e $0,49$, respectivamente). Já a escolha da amostra cristalina, se deve ao fato de ser a zeólita análoga da embrionária de maior atividade catalítica. Os espectros de RMN ^{29}Si são apresentados na Figura 5.36 conjuntamente com a deconvolução.

Primeiramente, observa-se que os espectros de RMN ^{29}Si obtidos para os embriões das zeólitas são diferentes, pois, enquanto no espectro dos embriões da FAU é possível verificar os cinco diferentes ambientes químicos distintos do átomo de silício: Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al), nos embriões da sodalita verifica-se apenas dois ambientes: Si(4Al) e Si(0Al). Na Tabela 5.4, se encontram os dados referente ao deslocamento químico e a intensidade relativa dos picos de cada uma das zeólitas analisadas.

A princípio ao analisar o espectro da amostra *Ze*-SOD – 40min poderiam ser atribuídos diretamente dois ambientes químicos em -82,7 e -86,1 ppm, referentes as unidades Si(4Al) e Si(3Al). Porém, ao observar diversos trabalhos na literatura (FAN et al., 2008; PARK et al., 2013; CHAVES et al., 2014; INAGAKI et al., 2014; MOTTA, 2016) e de acordo com Lippmaa et al. (1981), a alteração no ambiente químico em função do número de tetraedros perto do átomo de Si leva a uma mudança de aproximadamente 5 ppm. Portanto, verifica-se que a diferença de 3,4 ppm obtida não poderia ser atribuída a mudança no ambiente químico do silício nos embriões da zeólita.

Figura 5.36 – Espectros de RMN ^{29}Si e deconvolução das curvas apresentados pelos embriões das zeólitas *Ze*-FAU – 9h (a) e *Ze*-SOD – 40min (b) e cristalina SOD – 180min (c).



Fan et al. (2008) ao sintetizarem a zeólita sodalita nano- e micrométrica verificaram nos resultados obtidos de RMN ^{29}Si a presença de apenas um pico em - 85,5 ppm para zeólita

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0,25.n.I_{Si(nAl)}} \quad (17)$$

Onde:

$I_{Si(nAl)}$: é a intensidade de diferentes espécies de Si(nAl), identificadas pela decomposição dos espectros de RMN ^{29}Si .

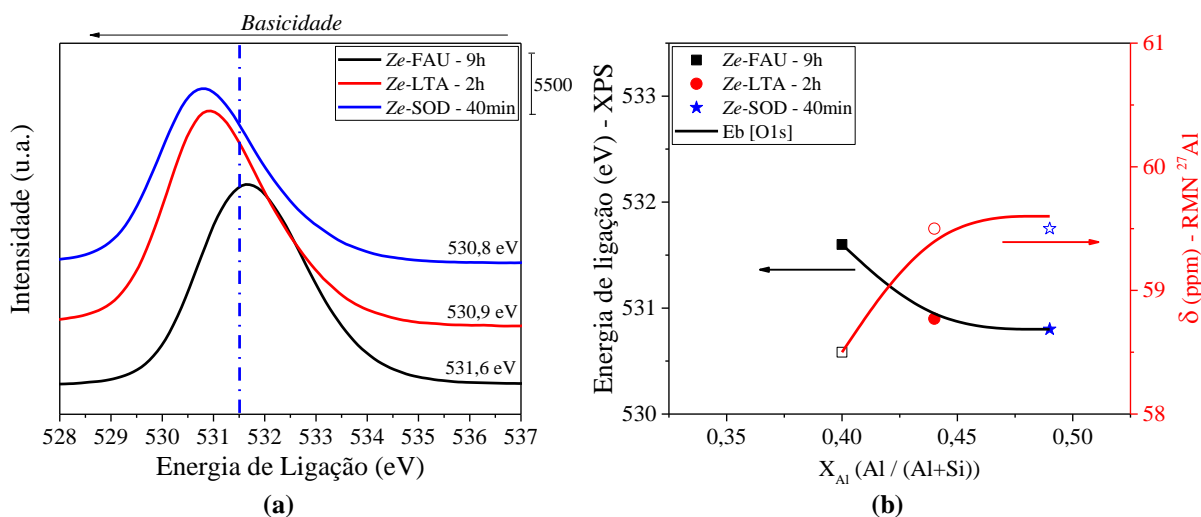
Tabela 5.4 – Características dos sinais de RMN ^{29}Si obtidos após deconvolução das curvas.

Banda	n	Intensidade relativa (%)			δ (ppm)		
		Ze- FAU - 9h	Ze- SOD - 40min	SOD- 180min	Ze- FAU - 9h	Ze- SOD- 40min	SOD- 180min
Si (4Al)	4	96.3	95.9	87.2	-85.5	-84.8	-87.2
Si (3Al)	3	85.9	-	-	-89.5	-	-
Si (2Al)	2	48.7	-	-	-94.2	-	-
Si (1Al)	1	19.6	-	-	-99.2	-	-
Si (0Al)	0	18.1	18.0	-	-108.9	-108.7	-
X_{Al} (RMN ^{29}Si) Equação 16		0.41	0.46	0.50			
X_{Al} (FRX)		0.40	0.49	0.50			

5.10 XPS

Por meio da técnica de XPS é possível determinar indiretamente a força básica do oxigênio através da energia de ligação (Be - “*Binding energy*” do inglês) do átomo de oxigênio O1s. Quanto menor a energia de ligação maior a capacidade de doar elétrons, portanto, maior a basicidade de Lewis do oxigênio. Através dessa técnica os níveis de energia para a emissão dos fotoelétrons são quantizados e apresentam uma distribuição discreta de energia, logo, a energia de ligação para a linha 1s do oxigênio (Eb [*O1s*]) sempre terá um valor próximo a 531,5 eV (OKAMOTO et al. 1988; ALMEIDA et al., 2012). A Figura 5.377 mostra os espectros de XPS na região de energia [O1s] dos embriões das zeólitas (LTA – 2h, FAU – 9h e SOD – 40 min) e, também, o valor Eb [*O1s*] em função do teor de alumínio.

Figura 5.37 – Espectros de XPS linha O1s dos embriões das zeólitas (a) e energia de ligação Eb [O1s] em função da fração de alumínio.



De acordo com o modelo de potencial-carga, a energia de ligação O1s diminui com o aumento da densidade de carga negativa do oxigênio e com o decréscimo da densidade de carga positiva em volta do átomo, ou seja, a energia de ligação O1s diminui à medida que a razão Si/Al tende a um valor igual a um (VAYSSILOV E ROSCH, 1999). Ao comparar essa teoria com os espectros de XPS dos embriões das zeólitas (Figura 5.37) é possível verificar que existe uma correlação, pois a energia de ligação do O1s diminuiu com o aumento da fração de alumínio na rede, e paralelamente observa-se um aumento na conversão do benzaldeído (Figura 5.30), demonstrando, assim, que os resultados catalíticos obtidos pelos catalisadores embrionários apresentam relativa concordância.

Diversos fatores podem contribuir para a energia de ligação, tais como: número de coordenação, ligação química e potencial de Madelung devido aos centros atômicos carregados (VAYSSILOV E ROSCH, 1999). Todos estes fatores estão relacionados com a mudança na vizinhança dos átomos de oxigênio, por consequência a energia do orbital é afetada pela mudança do potencial externo. Porém, este trabalho não tinha a possibilidade e nem o objetivo de avaliar a influência desses fatores sobre os embriões das zeólitas, a intenção era compreender o efeito da acessibilidade e da basicidade dos embriões através da energia de ligação O1s.

Okamoto et al. (1988) ao avaliarem a energia de ligação O1s de algumas zeólitas com razão Si/Al diferentes, observaram um deslocamento da energia de ligação (ΔE_b) de 0,1 eV entre as zeólitas LTA e FAU, as quais possuíam fração de alumínio igual a 0,50 e 0,41, respectivamente, valor esse igual ($\Delta E_b = 0,1$ eV) ao observado entre os embriões das zeólitas LTA e SOD. Para os embriões da FAU o deslocamento foi de 0,8 eV em relação a amostra Ze-

LTA – 2h. No trabalho Okamoto et al. (1988) tal ΔE_b foi encontrada em relação a zeólita LTA ($X_{Al} = 0,50$) com a NaY ($X_{Al} = 0,22$). A explicação para este deslocamento nesses trabalhos pode estar relacionada com a diferença entre a ionicidade das ligações Si-O e Al-O, por exemplo, a ligação Si-O na sílica tem um caráter covalente maior do que na ligação Al-O. Assim, a redução da fração de alumínio nas zeólitas fornece um sistema no qual a ligação covalente Si-O na sílica começam a prevalecer, levando ao aumento da ionicidade das ligações Al-O e Na-O (STÖCKER, 1996).

Outro ponto a destacar é que a curva da Eb [O1s] em função do teor de alumínio na rede (Figura 5.37 – b), apresentou um comportamento semelhante ao obtido nos resultados de RMN ^{27}Al (Figura 5.35 - b), onde todas as curvas são caracterizadas por pequenas alterações dos valores (δ e $E_b[O1s]$) para frações de alumínio maiores que 0,44. Porém, verifica-se que atividade catalítica continua a aumentar, demonstrando assim, que tal melhora pode ser atribuída a maior quantidade de sítios disponíveis e não há sítios como força mais básica.

Nos resultados de Eb[O1s] (XPS) e δ (RMN ^{27}Al) apresentados pelos embriões da FAU – 9h, observa-se que essa é a amostra que apresenta os valores mais distante em relação as outras duas amostras embrionárias, como observado diversos fatores podem contribuir para alterar a Eb[O1s], uma hipótese para tal distanciamento seria a existência de distorções nas ligações T-O-T nos embriões das zeólitas, este fator poderia aumentar a basicidade do ânion oxigênio em virtude da maior contribuição do orbital *p* (OKAMOTO et al., 1988). Como observado nos espectros de RMN ^{27}Al a amostra Ze-FAU – 9h é a única que apresenta um descolamento diferente (58,5 ppm e as demais 59,5 ppm), ou seja, esses fatores podem estar contribuindo para a basicidade nessa zeólita, o ângulo da ligação e o teor de alumínio na rede. Porém, como já mencionado anteriormente além desses fatores, outros podem contribuir para o valor da energia de ligação.

Segundo Gibbs et al. (1977) e Barthoumeuf (1991), os átomos de oxigênio envolvidos em ângulos mais estreitos dentro e entre os tetraedros da estrutura estão sujeitos a carregar cargas elétricas maiores, uma vez que, as ligações T-O mais longas tendem a ser associadas a ângulos de valência mais estreitos, assim, tais ligações envolvem ânions de oxigênio mais negativos e carregados. Logo, como demonstrado pelo RMN ^{27}Al , os embriões da FAU – 9h apresentou um maior ângulo de ligação e menor fração de alumínio (determinado por FRX), fatores esses que, conjuntamente colaborariam para reduzir a carga do oxigênio, ou seja, a energia de ligação do O1s seria maior para essa amostra em relação as demais embrionárias.

Embora todos os átomos de oxigênio na estrutura zeolítica são sítios básicos em potencial, somente os pertencentes aos tetraedros de alumínio são de fato básicos. Assim, para

caracterizar melhor a basicidade dos embriões das zeólitas realizou-se a deconvolução dos espectros XPS, conforme mostrado na Figura 5.38. Ao realizar a deconvolução dos espectros, considerou-se que as curvas se originaram dos sinais dos átomos de oxigênio pertencentes a três ambientes diferentes: **curva A** = $\text{Na}^+\text{Al}-\text{O}^-$ (anions aluminato compensados por cátions de sódio); **curva B** = ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$; **curva C** = $\text{Si}-\text{OH}$ (grupos silanol) (ALMEIDA et al., 2012). Na Tabela 5.5, são apresentados os valores encontrados a partir da deconvolução das curvas da linha do O1s (energia, área e largura a meia altura das curvas para cada um dos três ambientes admitidos).

Figura 5.38 – Deconvolução das curvas do espectro de XPS apresentado pelos embriões das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).

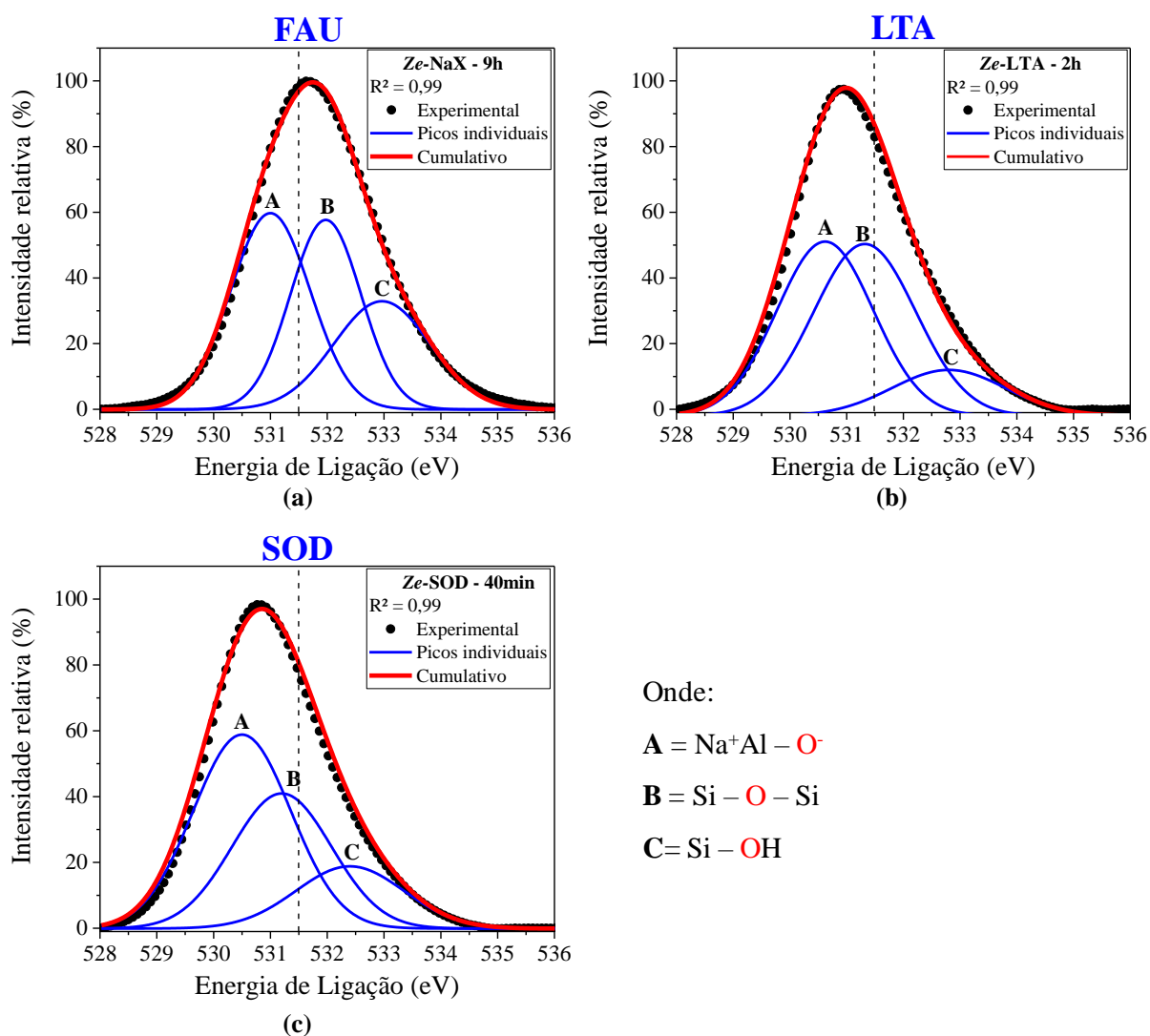


Tabela 5.5 – Energia de ligação da linha do O1s dos embriões das zeólitas obtidas a partir da deconvolução dos espectros XPS.

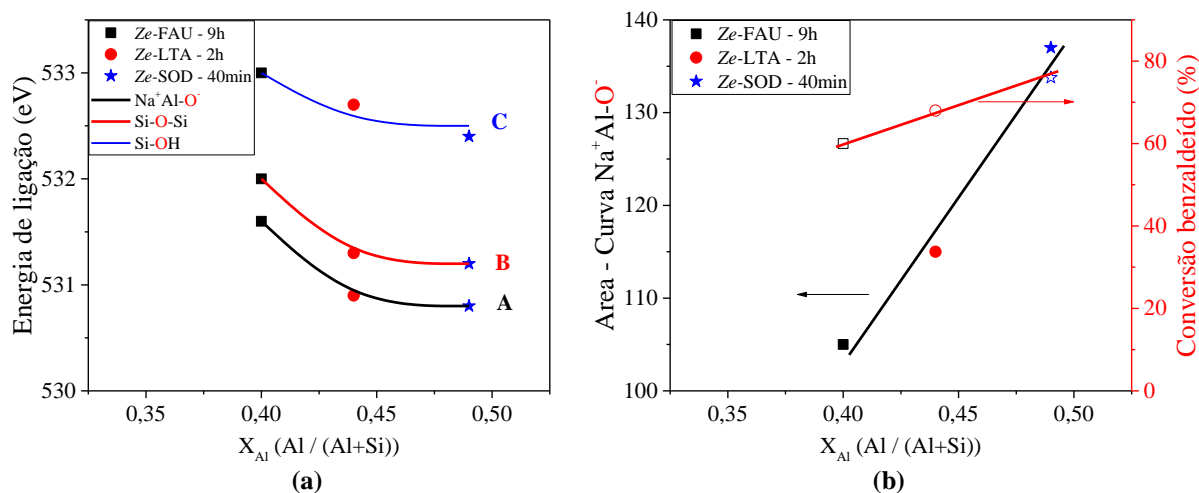
Amostra	Na ⁺ Al-O ⁻			Si-O-Si			Si-OH			X _{Al} [*]	X _{Al} ^{**}
	Eb (eV)	Area A	Largura 1/2 altura	Eb (eV)	Area B	Largura 1/2 altura	Eb (eV)	Area C	Largura 1/2 altura		
Ze-FAU - 9h	531.0	105	1.7	532.0	90	1.5	533.0	70	2.0	0.40	0.40
Ze-LTA - 2h	530.6	115	2.0	531.3	117	2.0	532.7	32	2.4	0.44	0.44
Ze-SOD - 40min	530.5	137	1.8	531.2	123	2.1	532.4	24	2.4	0.49	0.48

* Determinado por FRX

** Calculado por XPS após deconvolução das curvas:
$$X_{Al}^{**} = \frac{Area A}{\sum Area}$$

Nota-se pela Tabela 5.5 que existe uma redução na energia de ligação para cada um dos ambientes em função do aumento do teor de alumínio na rede, sendo caracterizado pelo mesmo comportamento da Figura 5.37 – b, de estabilização após certa fração de alumínio na rede, como pode ser visto na Figura 5.39 – a. Já, em relação ao ambiente Na⁺Al-O⁻ verifica-se que a largura a meia altura praticamente não sofre modificações, já a área da curva aumenta linearmente a medida que o alumínio é incorporado a estrutura dos embriões (Figura 5.39 – b).

Figura 5.39 – Energia de ligação dos sinais dos átomos de oxigênio pertencentes aos três ambientes (a) e, área do ambiente Na⁺Al-O⁻ (b) em função do teor de alumínio dos embriões das zeólitas.

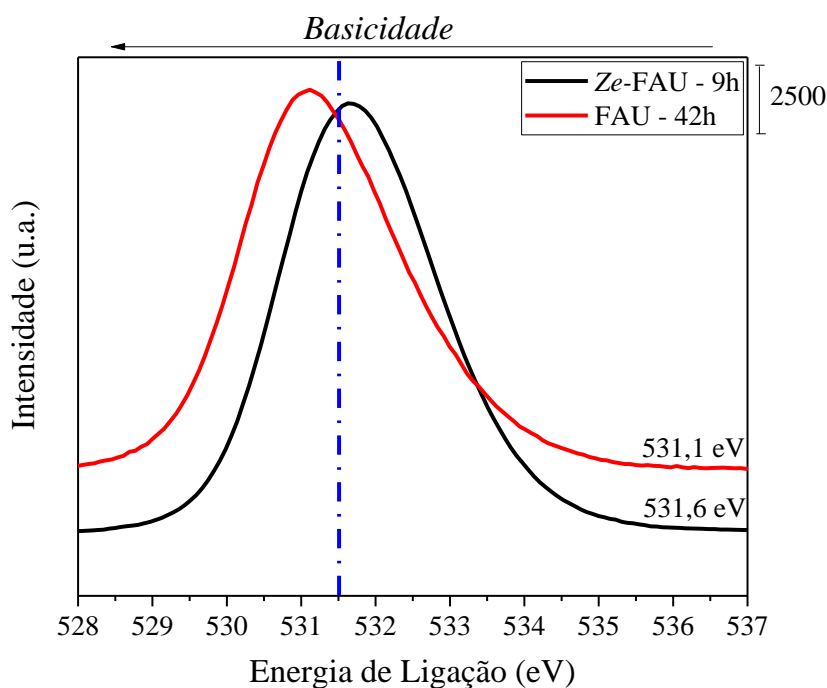


Assim, baseado na técnica de XPS sugere-se que a redução da razão Si/Al promoveu um aumento na basicidade das zeólitas como observado pelas menores energias de ligação da

linha do O1s (Figura 5.39 – b) e do ambiente $\text{Na}^+\text{Al-O}^-$ (Figura 5.39 – a). Entretanto, esse aumento não é diretamente proporcional a quantidade de alumínio, como mencionado acima diversos fatores podem contribuir para energia de ligação desses ambientes principalmente no que se refere aos embriões das zeólitas, onde ainda não são encontrados trabalhos empregando a técnica de XPS para caracterizar a basicidade desses catalisadores. No entanto, o crescente aumento da atividade catalítica em função do aumento da fração de alumínio após certo teor de alumínio na rede ($X_{\text{Al}} \geq 0,44$) pode ser associado principalmente a uma maior quantidade de sítios mais acessíveis, e não há sítios básicos mais fortes, visto que, nesses catalisadores a basicidade determinada pelo XPS é praticamente a mesma.

A fim de comprovar a maior acessibilidade dos sítios nos embriões das zeólitas através da técnica de XPS, realizou-se uma comparação entre os embriões da FAU (Ze-FAU – 9h) e sua amostra de alta cristalinidade (FAU – 42h) (Figura 5.40). Essas amostras foram escolhidas devido a zeólita FAU apresentar o maior diâmetro de poros entre as zeólitas estudadas ($D_p = 0,74 \text{ nm}$), logo os efeitos difusionais são menores nessa estrutura.

Figura 5.40 – Espectros de XPS linha O1s dos embriões e da amostra alta cristalinidade referente a estrutura FAU.

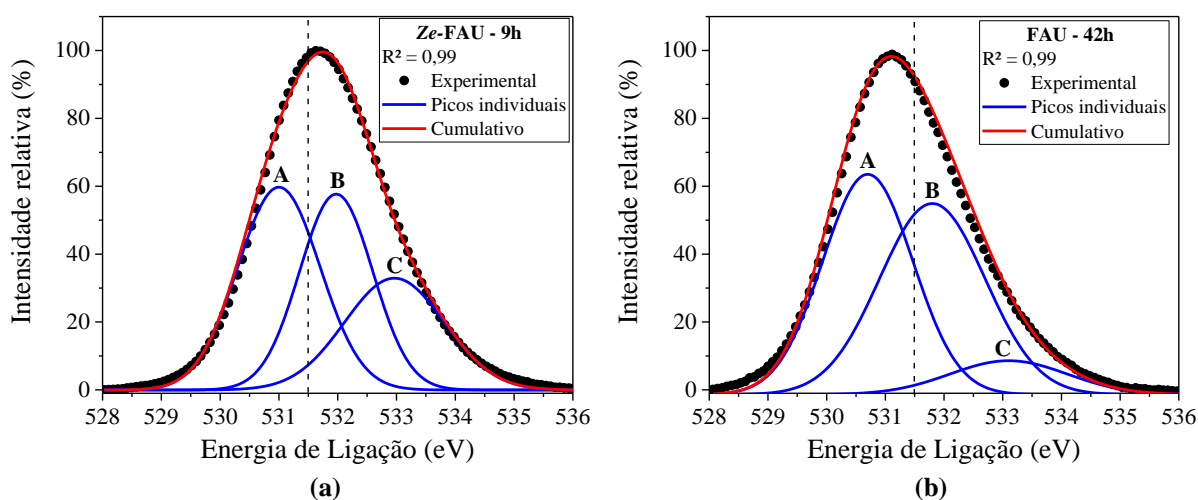


Embora a zeólita de alta cristalinidade (FAU – 42h) apresente uma menor energia de ligação da linha do O1s em relação aos embriões (Ze-FAU – 9h), ou seja, uma maior basicidade de Lewis, a atividade catalítica não reflete essa tendência, pois conversões de 39 e 60% foram

obtidas por essas amostras, respectivamente. A deconvolução das curvas (Figura 5.41) demonstra que os ambientes relacionados ao oxigênio sofrem alterações em relação aos embriões quando comparados a zeólita cristalina.

Primeiramente, verifica-se que as áreas relacionadas as ligações Si-O aumentam em relação aos grupos Si-O-Si e diminuem em relação aos grupos silanóis (Si-OH) dos embriões para a zeólita cristalina, fato este que demonstra a formação de uma estrutura mais organizada e que não apresenta tantos defeitos.

Figura 5.41 – Deconvolução das curvas do espectro de XPS apresentado pelos embriões das zeólitas e cristalina da série de amostras FAU.



Onde: A = Na⁺Al – O⁻; B = Si – O – Si; C = Si – OH

Em relação ao ambiente Na⁺Al-O⁻, o catalisador de alta cristalinidade além de possuir uma maior quantidade de sítios, também possui sítios básicos mais fortes como é possível verificar através da área e da energia de ligação do ambiente (Tabela 5.6). Porém, esses sítios não estão totalmente acessíveis como ocorre nos embriões das zeólitas, conseqüentemente, menores conversões são obtidas.

Com exceção ao trabalho de Inagaki et al. (2014), na literatura não são reportados resultados catalíticos utilizando zeólitas na forma sódica como catalisadores básicos na condensação de Knoevenagel que apresentem conversões superiores a 40%. Existem apenas trabalhos que buscam aumentar a atividade catalítica da zeólitas através do aumento da basicidade do ânion oxigênio mediante a troca iônica do sódio por cátions orgânicos e inorgânicos. Para tal efeito faz-se necessário uma etapa de tratamento pós-síntese (troca iônica), que acaba por aumentar o tempo e os custos envolvidos no processo (ALMEIDA et al., 2012,

VICENTE et al., 2017). Assim, a utilização de espécies de aluminossilicatos de ordenação a curtas distâncias como catalisadores cria uma opção de catalisador de baixo custo e tempo síntese.

Tabela 5.6 – Energia de ligação da linha do O1s das zeólitas da série de amostras FAU obtida a partir da deconvolução dos espectros XPS.

Amostra	Na ⁺ Al-O ⁻			Si-O-Si			Si-OH			X _{Al} [*]	X _{Al} ^{**}
	Eb (eV)	Area A	Largura 1/2 altura	Eb (eV)	Area B	Largura 1/2 altura	Eb (eV)	Area C	Largura 1/2 altura		
Ze- FAU - 9h	531.0	105	1.7	532.0	90	1.5	533.0	70	2.0	0.40	0.40
FAU - 42h	530.7	127	2.0	530.8	101	2.1	533.1	52	2.3	0.44	0.45

* Determinado por FRX

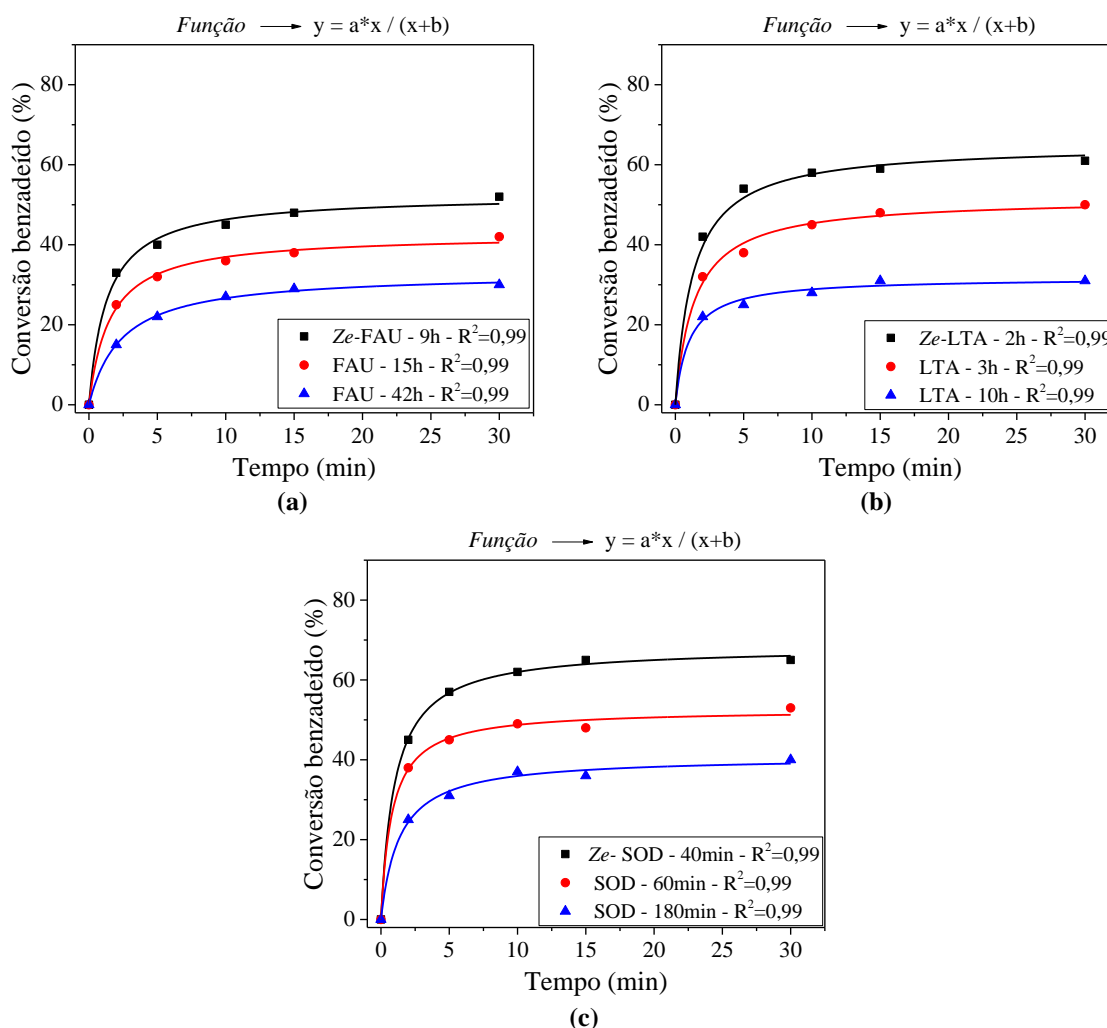
** Calculado por XPS após deconvolução das curvas: $X_{Al}^{**} = \frac{Area A}{\sum Area}$

5.11 CINÉTICA

Para demonstrar a influência da acessibilidade aos sítios catalíticos, realizou-se o estudo cinético da reação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. Foram escolhidos como catalisadores as zeólitas: embrionárias (referentes ao final período de indução), em início de cristalização e de alta cristalinidade de cada estrutura sintetizada. A conversão em função do tempo obtida por essas amostras pode ser visualizada na Figura 5.42. Uma curva exponencial foi ajustada aos dados experimentais visando estabelecer uma melhor relação. Os dados referentes a tal ajuste se encontram no APÊNDICE D.

Verifica-se que os catalisadores embrionários (FAU – 9h, LTA – 2h e SOD – 40min), possuem conversões superiores em relação às suas respectivas séries de amostras em processo de cristalização ou de alta cristalinidade durante toda a reação, confirmando, assim, que embora os embriões das zeólitas possuam uma menor quantidade de sítios (Figura 5.41), os mesmos proporcionam uma maior acessibilidade aos sítios, enquanto nas demais amostras, a atividade catalítica é menor devido aos impedimentos estéricos que diminuem o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos, além da existência de restrições difusionais do transporte de massa dos reagentes e produtos pelos poros das zeólitas.

Figura 5.42 – Conversão em função do tempo para condensação de Knoevenagel das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).



Em um estudo cinético a derivada da curva de conversão em função do tempo obtida multiplicada pelo número de mols iniciais do reagente permite calcular a taxa da reação, ou seja, a velocidade da reação para consumo do reagente. Na Tabela 5.6 são exibidos os valores de derivada da curva (Figura 5.42) no tempo zero da reação. Verifica-se que a maior acessibilidade conferida pelos embriões das zeólitas possibilitaram que maiores taxas da reação fossem obtidas. Portanto, embora diversos trabalhos foquem apenas em materiais cristalinos (MORALES-PACHECO et al., 2011; KELLER et al., 2014, VICENTE et al., 2017), é possível utilizar as espécies de aluminossilicatos com ordenação a curto alcance como catalisadores (*embriões das zeólitas*) visando a obtenção de melhores resultados catalíticos em reações específicas (INAGAKI et al., 2014; HAW et al., 2016).

Tabela 5.6 – Velocidade de reação no tempo zero das zeólitas FAU, LTA e SOD.

Amostra	$\left. \frac{dN_A}{dt} \right _{t=0}$ ($mmol.min^{-1}$)	X_{Al} (Al/(Al+Si))*
Ze- FAU - 9h	187	0.40
FAU - 15h	131	0.42
FAU - 42h	66	0.44
Ze- LTA - 2h	238	0.44
LTA - 3h	175	0.46
LTA- 10h	147	0.45
Ze- SOD - 40min	313	0.49
SOD - 60min	305	0.50
SOD - 180min	128	0.50

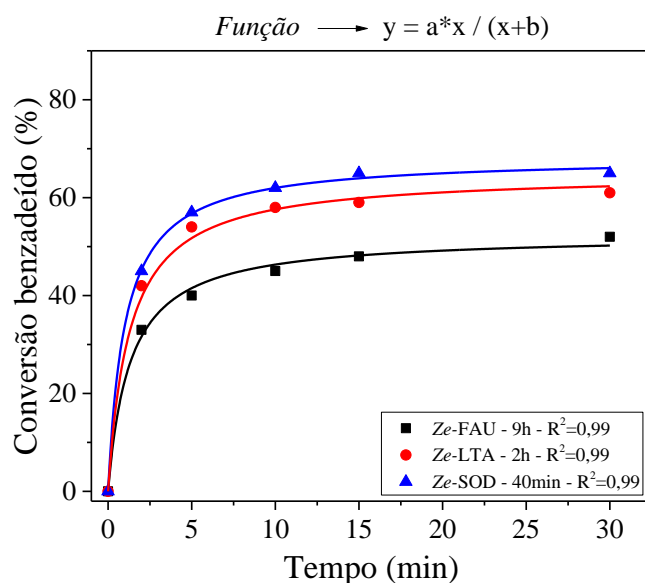
* Determinado por FRX

Cabe ressaltar que o cátion utilizado para neutralizar a carga gerada pelo alumínio nas estruturas sintetizadas é o sódio (Na^+), esse que de acordo com alguns trabalhos da literatura é um dos cátions inorgânicos que provem menor basicidade as zeólitas (BARTHOUMEUF, 2003; MARTINS et al., 2007), pois a acidez dos cátions que se apresentam compensando carga reduz quando seu raio é aumentado, distribuindo sua carga positiva em um volume maior (menos eletronegativo) (BARTHOUMEUF, 1991). Para os cátions inorgânicos esta basicidade aumenta na sequência $Li < Na < K < Rb < Cs$ (MORTIER, 1978; JOSHI et al., 2003). Portanto, a acessibilidade dos embriões das zeólitas foi o ponto chave para que conversões e taxas de reações superiores fossem obtidas.

5.12 TOF

Objetivando comparar os resultados obtidos pelos embriões das zeólitas construiu-se um gráfico da conversão do benzaldeído em função do tempo (Figura 5.43). Novamente, devido a maior quantidade de alumínio em sua rede (maior quantidade de sítios), os embriões da zeólita SOD apresentaram os melhores resultados.

Figura 5.43 – Conversão em função do tempo para condensação de Knoevenagel dos embriões das zeólitas.



A Tabela 5.8 apresenta os resultados referentes à atividade catalítica por sítio (TOF₀) no tempo zero da reação para os catalisadores embrionários. Para a realização dos cálculos, assumiu-se que o número de sítios seja igual ao número de átomos de alumínio. No APÊNDICE E do presente trabalho, encontra-se a planilha desenvolvida para os cálculos utilizados na determinação do TOF₀. Para os demais catalisadores, o cálculo do TOF₀ não foi realizado em virtude de não ser possível determinar a quantidade de sítios acessíveis aos reagentes.

Tabela 5.7 – Atividade catalítica por sítio no tempo zero da reação (TOF₀) apresentada pelos embriões das zeólitas.

Amostra	TOF ₀ (min ⁻¹)	X _{Al} (Al/(Al+Si))*
Ze- FAU - 9h	0.46	0.40
Ze- LTA - 2h	0.54	0.44
Ze- SOD - 40min	0.64	0.49

* Determinado por FRX

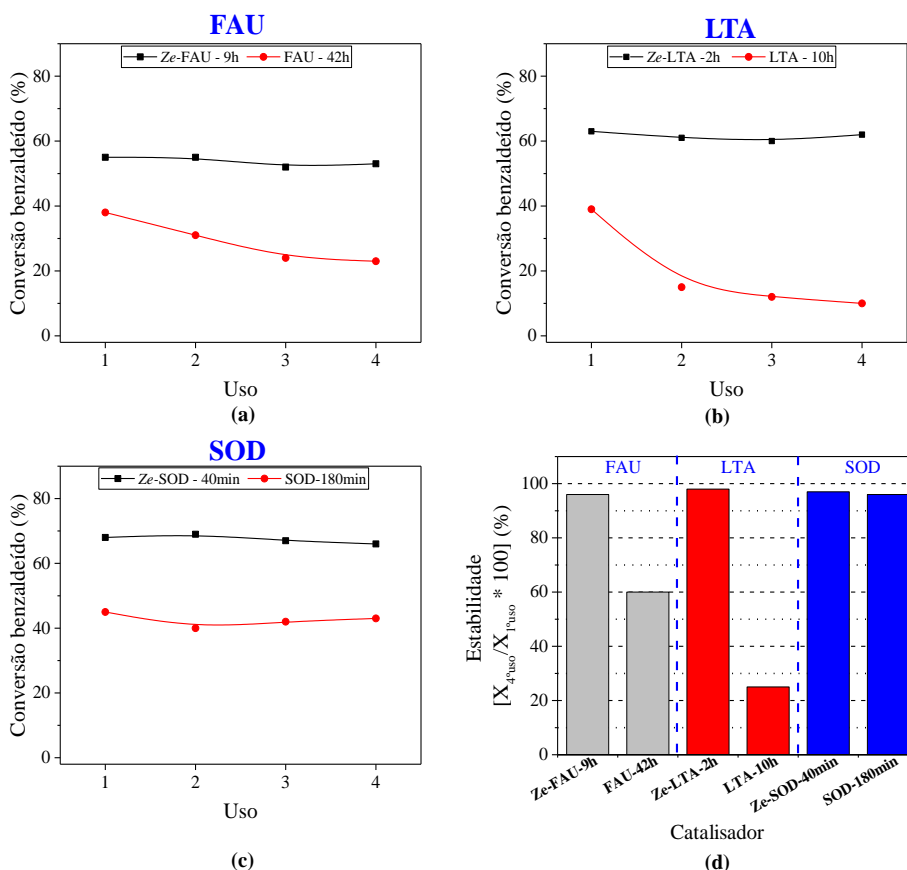
Observa-se que os valores de TOF₀ da reação obtidos no tempo zero apresentaram pequenas diferenças entre si. Estes resultados apresentam coerência ao compara-los com o XPS, pois a energia de ligação do sítio básico (Na⁺Al – O⁻) não se apresenta igual para todos os

embriões das zeólitas e diminui em função do aumento de ânions tetraédricos, ou seja, a basicidade do sítio difere em cada amostra e, conseqüentemente, a atividade catalítica por sítio não será igual.

5.13 ESTABILIDADE CATALÍTICA

Para que um catalisador heterogêneo possua aplicação industrial, o mesmo deve apresentar um custo de produção compatível com o mercado atual, alta atividade catalítica e estabilidade. Assim, para avaliar e comparar a estabilidade catalítica dos embriões das zeólitas em relação as amostras cristalinas de cada estrutura foram realizadas quatro reações sucessivas. Após cada reação o catalisador foi lavado com acetona. A Figura 5.44 mostra as conversões alcançadas em função do uso e a estabilidade catalítica (Equação 15) apresentadas para cada um dos catalisadores avaliados.

Figura 5.44 – Avaliação da estabilidade catalítica dos embriões das zeólitas e das zeólitas cristalinas. Onde: (a, b e c) conversão após cada uso e (d) estabilidade catalítica.



Condições reacionais: 30°C, 30min, 3%/m de catalisador, solvente: etanol.

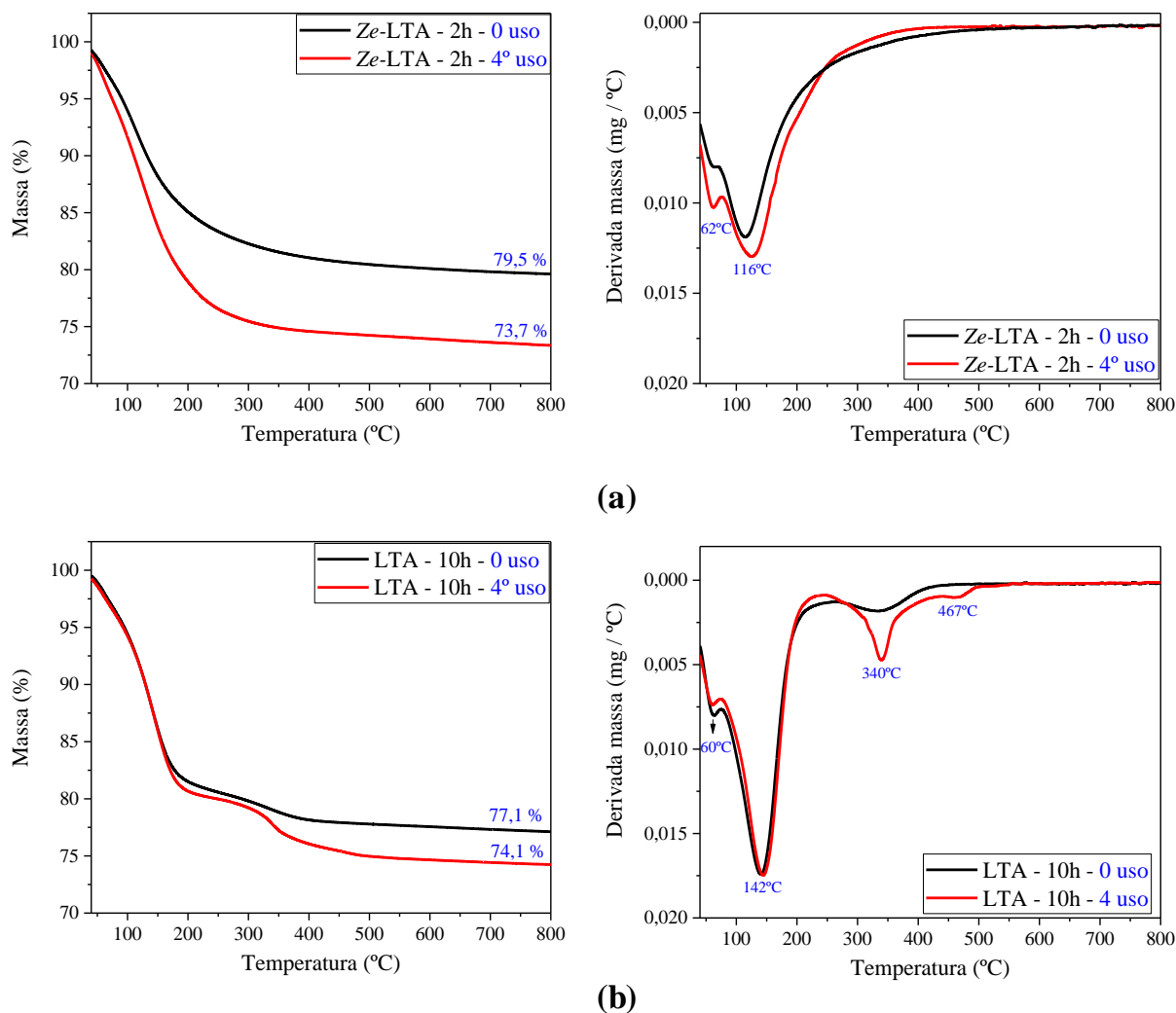
A análise dos resultados de conversão em função uso do catalisador demonstra que nos embriões das zeólitas não existe desativação do catalisador após sucessivos usos, resultados esses também observados por Inagaki et al. (2014), o que demonstra ser um catalisador viável para utilização em processos contínuos. Para as amostras cristalinas observa-se uma perda na atividade catalítica até o terceiro uso para as amostras FAU – 42h e LTA – 10h, a amostra SOD – 180min não apresentou perda na atividade ao decorrer dos usos. Essa perda em algumas amostras após os usos pode ser atribuída a retenção dos produtos da condensação dentro dos poros da zeólitas, fato esse, já observado e evidenciado pela análise termogravimétrica por alguns autores ao utilizarem a zeólita X trocada com cátions metilamônio, onde a troca do cátion sódio levou a uma redução no diâmetro dos poros da zeólita e, conseqüente, uma redução na atividade catalítica ao decorrer dos usos (ALMEIDA, 2009; VICENTE, 2015). Para a sodalita a estabilidade é devido ao restrito diâmetro do poro de acesso ($D_p = 0,28$ nm) não permitir a entrada dos reagentes da reação, logo, a reação se restringe aos sítios localizados na superfície externa.

Para evidenciar tal retenção dos produtos da reação nos poros das zeólitas, realizou-se a análise termogravimétrica no catalisador cristalino LTA – 10h e na amostra contendo apenas os embriões (Ze-LTA – 2h) sem uso e após o quarto uso (Figura 5.45).

Em relação aos termogramas e suas respectivas derivadas apresentados pelas amostras sem uso, observa-se que na faixa de temperatura entre 25 e 400°C houve perda de massa relacionada com a eliminação de água fisissorvida dos poros e a desidratação dos cátions sódio. Na derivada dos termogramas são observados: um pico pequeno em aproximadamente 60 °C, referente a dessorção de água com menor interação e outro em 110°C nos embriões da zeólita e mais dois na amostra cristalina em 142 e 340°C. A maior temperatura de dessorção e a presença de um pico adicional na amostra LTA – 2h sem uso, pode ser atribuída a água fisissorvida em diferentes locais da estrutura, como: na cavidade α , nos anéis duplos de quatro membros e na cavidade sodalita (DEMONTIS et al., 2008; TOUNSIN et al., 2009).

Em relação aos termogramas após o quarto, verifica-se que para os embriões da zeólita praticamente não houve mudança com exceção no aumento da quantidade de água fisissorvida. Para amostra cristalina, houve um aumento de 3 % relacionado a perda de massa total, ao analisar o termograma depara-se que para a região até 250°C praticamente não existe diferença entre o catalisador com e sem uso. Já, o pico em 340°C tornou-se mais intenso e outro em torno de 470°C foi observado para amostra após o quarto uso.

Figura 5.45 – Termogramas e sua derivadas apresentados pelas amostras embrionária Ze- LTA – 2h (a) e LTA – 10h (b).



Esse aumento de intensidade e a presença de um novo pico pode dar indícios da retenção dos produtos da reação nos poros da zeólitas (3-fenil-2-ciano-acrilato de etila e água), fato esse, que demonstraria ainda mais a melhoria da transferência de massa nos embriões das zeólitas, visto que, embora os reagentes tenham acesso aos sítios localizados dentro da cavidade α na zeólita LTA, restrições difusionais impedem que produto formado sai de dentro da grande cavidade, fato esse que impede que outras moléculas tenham acesso aos sítios e, conseqüentemente, uma redução na atividade catalítica é decorrente. Entretanto, para uma maior comprovação da retenção do produto da reação, seria interessante para trabalhos futuros realizar a análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massas, para uma melhor separação e identificação dos produtos da reação.

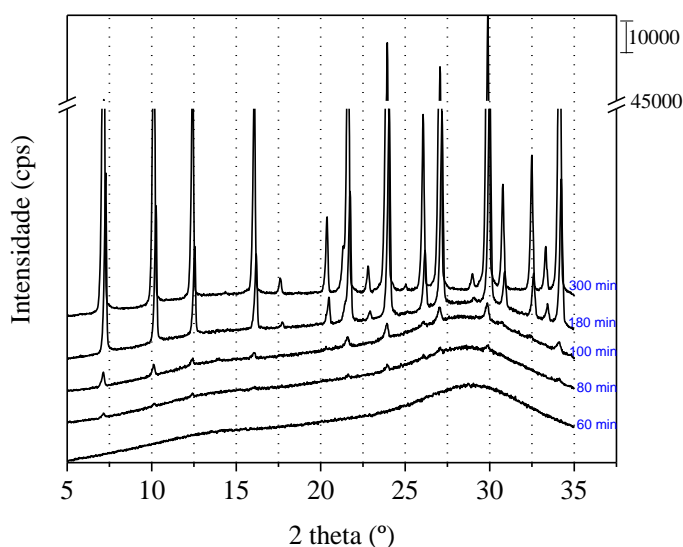
5.14 EMBRIÕES DE ZEÓLITAS COM MÁXIMO TEOR DE ALUMÍNIO (X_{Al})

De acordo com a regra de Loewenstein, a formação de ligações Al-O-Al na estrutura zeolítica é proibida e, portanto, devem existir exclusivamente unidades Al(4Si), logo, a menor razão Si/Al apresentado por estrutura zeolítica é um ($X_{Al}=0,5$). Neste caso, obtém-se a maior quantidade de sítios básicos devido ao aumento na densidade de ânions TO_4^- . Ao analisar os embriões das zeólitas, verifica-se que a amostra *Ze-SOD* – 40min é que mais se aproxima desse teor de alumínio na rede ($X_{Al} = 0,49$).

Assim, visando aprimorar a atividade catalítica dos embriões das zeólitas, isto é, obter embriões com $X_{Al} = 0,5$, realizou-se novamente o estudo de cristalização da zeólita LTA na temperatura de 80°C. Esta estrutura foi escolhida por apresentar o maior rendimento (em base de Al_2O_3) de síntese dentre as estruturas estudadas no trabalho. O aumento de temperatura foi utilizado como ferramenta para aumentar solubilidade dos íons de sílica e alumina na mistura reacional e, conseqüentemente, favorecer a incorporação de ânions aluminatos na estrutura zeolítica. (ZHDANOV, 1990; LUTZ, 2013; GRECCO et al., 2014).

O estudo de cristalização foi realizado utilizando o mesmo método e composição descrita no item 4.1.2, salvos a temperatura (80°C) e os tempos de síntese (20, 40, 60, 80, 100, 120, 180, 240 e 300 min). Para diferenciar a nomenclatura das zeólitas LTA, a temperatura foi incluída no nome das amostras sintetizadas a 80°C. Portanto, essas amostras foram denominadas como LTA – *th* – 80°C, onde *t* é o tempo de síntese. Na Figura 5.46, podem ser vistos os difratogramas de raios-X obtidos para síntese da zeólita LTA na temperatura de 80°C.

Figura 5.46 – Difratogramas de raios X da zeólita LTA sintetizada sob diversos tempos a 80°C.

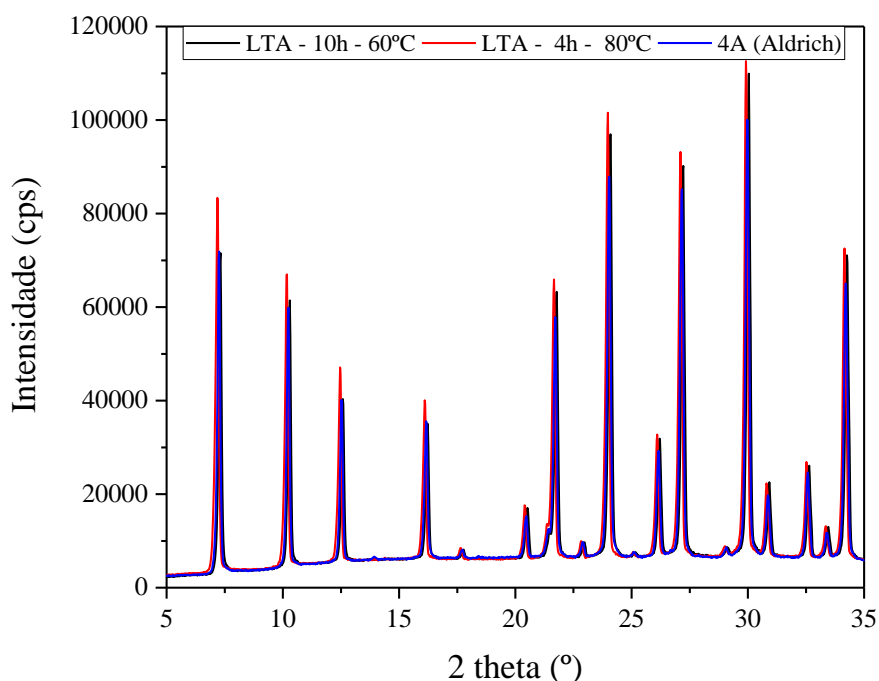


Analisando os difratogramas, é possível verificar que os picos de difração são pertencentes a estrutura LTA, segundo comparação com a amostra 4A comercial distribuída pela Aldrich (Figura 5.47) e com o padrão da IZA (*International Zeolite Association*, 2017). Um aumento de aproximadamente 10% (1,5 g zeólita/g Al_2O_3) foi verificado em relação ao rendimento obtido na síntese a 60°C.

Em relação à cristalização, observou-se que até tempos de síntese de uma hora são obtidas somente amostras com difratogramas possuindo perfil de material com baixa organização, o progresso no tempo de síntese ($t > 80$ min) promoveu a formação de uma estrutura cristalina. A amostra LTA- 80min – 80°C é a primeira a exibir cristalinidade e apresentar os picos de difração característicos da estrutura LTA. Para as amostras seguintes sintetizadas em tempos maiores observou-se um aumento na intensidade dos picos.

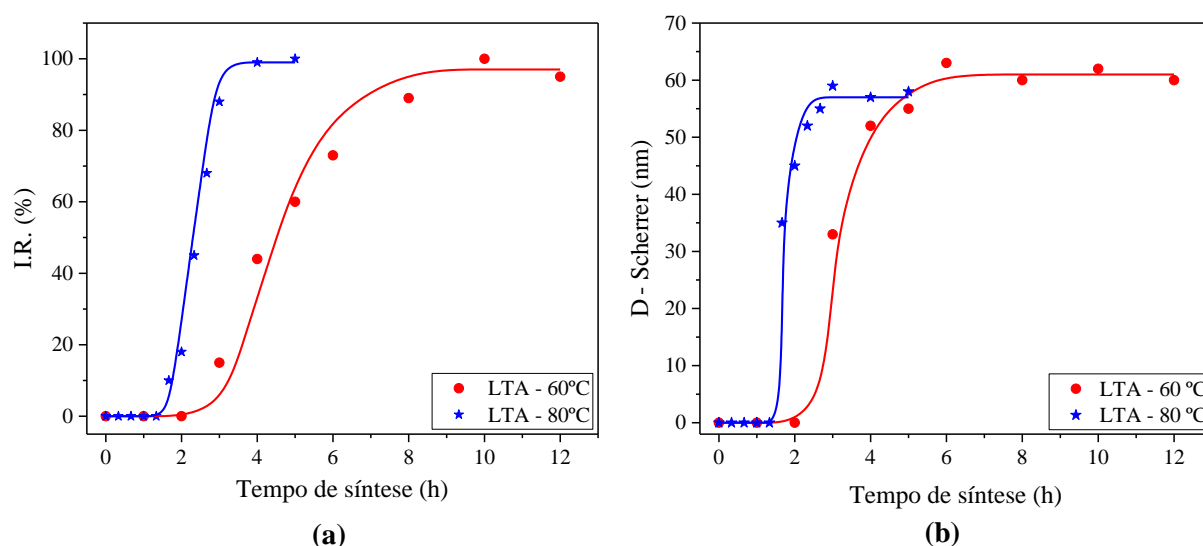
No tempo de quatro horas de síntese é obtida a amostra com maior cristalinidade dentre essa série de amostras. Ao comparar com as amostras sintetizadas a 60°C, verifica-se que houve uma redução de 60% no tempo síntese necessário para obtenção da zeólita com maior organização (Figura 5.47). Ainda é possível verificar que as amostras sintetizadas possuem uma maior cristalinidade (10%) em relação à amostra comercial independente da temperatura de síntese.

Figura 5.47 – Comparação entre os difratograma de raios X da amostra padrão produzida pela Aldrich (4A) e as zeólitas com maior cristalinidade sintetizadas na temperatura de 60 e 80°C.



Por meio das curvas de cristalização (Figura 5.48), é possível verificar que o aumento na temperatura de síntese contribui para que menores tempos de síntese fossem necessários para a obtenção da zeólita LTA. A elevação na temperatura de síntese contribui para que mais rapidamente seja atingida a energia de ativação para nucleação, assim, menor será o tempo de indução da mistura reacional e, conseqüentemente, menor será o tempo de síntese. (CUNDY & COX, 2005; VIEIRA et al., 2014).

Figura 5.48 – Curvas de cristalização (a) e crescimento dos cristais (b) da zeólita LTA nas temperaturas de 60 e 80°C.



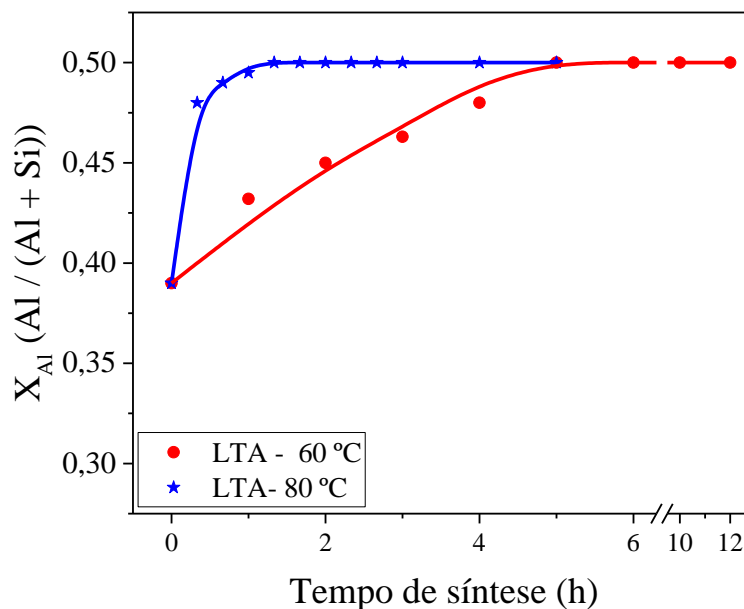
Em relação aos cristalitos, verifica-se que diâmetro dos cristais obtidos pela equação de Scherrer foram pouco influenciados pela elevação da temperatura de síntese. Vicente et al. (2017), obtiveram resultados semelhantes ao sintetizarem a zeólita NaX nanométrica. Os autores verificaram que o aumento na temperatura de síntese de 50 para 60°C contribuiu para uma redução de 24 h no tempo síntese. Assim, como para a zeólita NaX, diversos outros trabalhos na literatura demonstram a influência que a temperatura de síntese exerce no tempo de síntese (LEE et al., 2007; FAN et al., 2008; LIU et al., 2013).

A principal razão do aumento da temperatura de síntese da zeólita LTA era obtenção de embriões com uma razão Si/Al = 1,0 ($X_{Al} = 0,50$). Na Figura 5.49 são apresentados os resultados da análise química realizados na série de amostras sintetizadas a 80°C, os resultados da síntese a 60°C foram incluídos a fim comparação.

Ao elevar a temperatura, aumenta-se a solubilidade dos íons de sílica e alumina na mistura reacional. Assim, verifica-se que o aumento na temperatura de síntese da zeólita LTA de 60 para 80°C foi efetivo, possibilitando que fossem obtidas embriões com uma fração de

alumínio próxima a 0,50 ($\text{Si}/\text{Al} = 1,0$) no tempo de síntese de uma hora, ou seja, um aumento de aproximadamente 10% em relação aos embriões ($X_{\text{Al}} = 0,44$) obtidos a 60°C após duas horas de síntese.

Figura 5.49 – Fração de Al (X_{Al}) em função do tempo de síntese para zeólita LTA sintetizada nas temperaturas de 60 e 80°C .



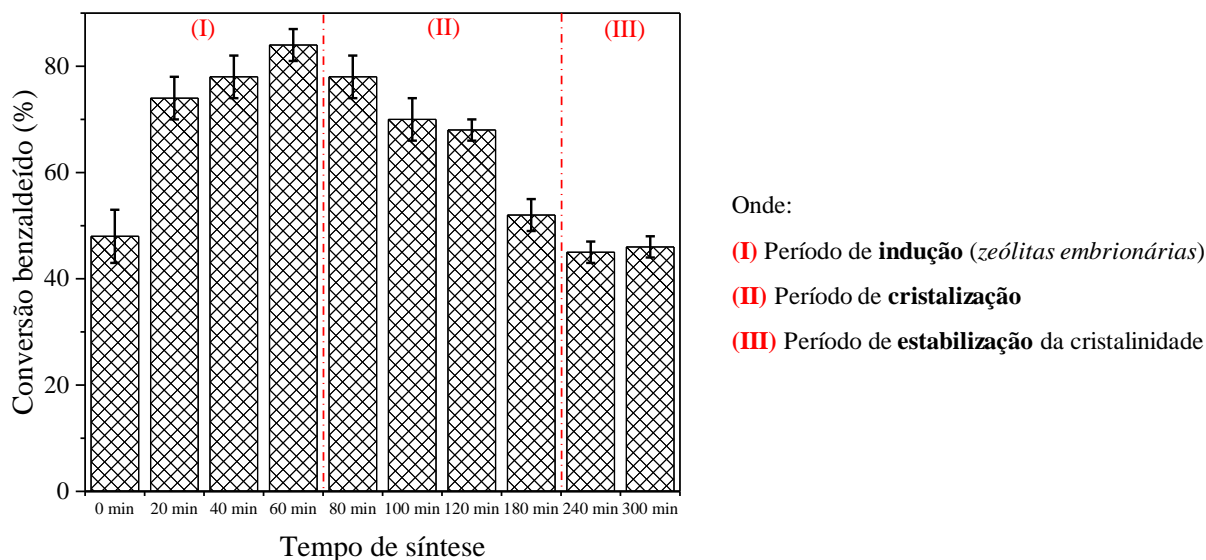
Uma vez sintetizada os embriões da zeólita com maior teor de alumínio, realizou-se novamente o estudo de conversão em função do tempo de síntese na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila na temperatura de 30°C (Figura 5.50). As amostras com relativa e alta cristalinidade foram incluídas na avaliação com intuito de se verificar novamente a maior acessibilidade aos sítios catalíticos nos embriões.

Novamente, no período de indução (I) são obtidos os melhores resultados de conversão do benzaldeído. Para os embriões sintetizados em sessenta minutos é obtido o melhor resultado catalítico dentre todos os catalisadores sintetizados no presente trabalho. Essa maior atividade pode ser atribuída à maior quantidade de alumínio na rede, ou seja, mais sítios catalíticos acessíveis a moléculas dos reagentes da condensação de Knoevenagel (Figura 5.50).

Com o avanço no tempo de síntese, inicia-se o período de cristalização da estrutura zeolítica e, conseqüentemente, observa-se uma queda gradativa da atividade catalítica em função do tempo síntese. No período III, a diferença de conversão obtida em relação ao final do período I é de aproximadamente 40%, demonstrando, mais uma vez, que a melhor atividade

catalítica é resultante da maior acessibilidade aos sítios catalíticos proporcionada durante o período de indução pelas espécies de aluminossilicatos de ordenação a curto alcance (embriões das zeólitas).

Figura 5.50 – Conversão do benzaldeído apresentado pela zeólita LTA sintetizada na temperatura de 80°C.

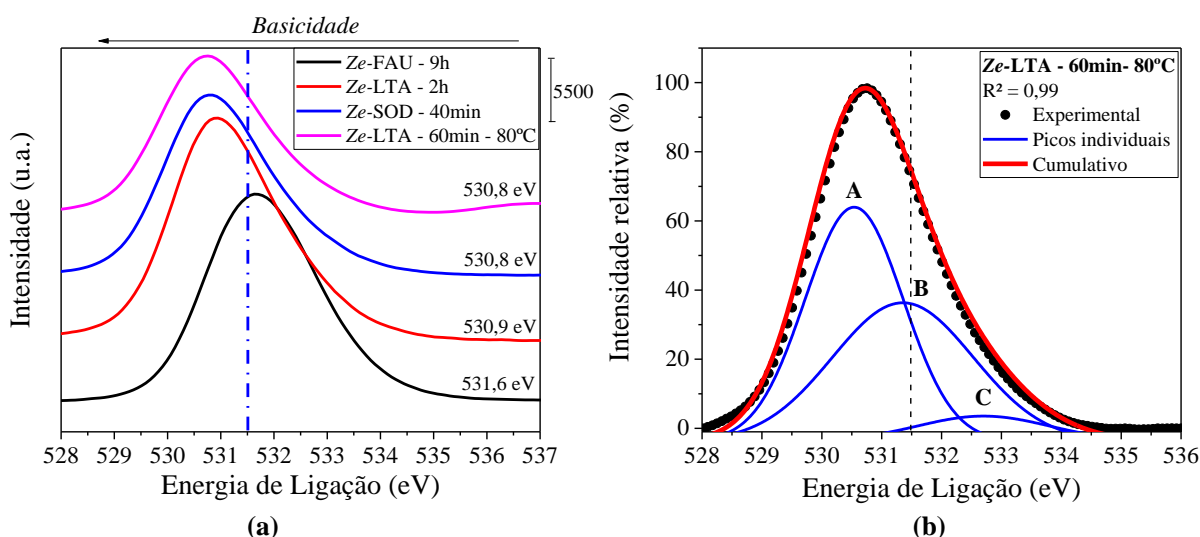


Condições reacionais: 30°C, 30min, 3%/m de catalisador, solvente: etanol.

Visando obter maiores informações e estabelecer um comparativo relacionado a basicidade dos catalisadores embrionários, realizou-se a análise de XPS na amostra com maior teor de alumínio na rede (Ze-LTA – 60min – 80°C). O espectro de XPS da linha do O1s e a deconvolução da curva dessa amostra são apresentados na Figura 5.51, os espectros dos demais embriões foram inseridos para uma melhor comparação.

Na Figura 5.50 - (a) e na Tabela 5.9, observa-se que o aumento na densidade de ânions tetraédricos na rede praticamente não promoveu alterações na basicidade de Lewis do oxigênio dos embriões das zeólitas. Pois, a energia de ligação da linha do O1s e do ambiente referente ao sítio básico ($\text{Na}^+\text{Al-O}^-$) pouco diferem seus valores para os catalisadores avaliados, com exceção da amostra Ze-FAU – 9h, na qual como discutido anteriormente outros fatores estão contribuindo para essa maior energia de ligação. Assim, de acordo com os resultados de XPS, sugere-se que tal aumento apenas proporcionou a formação de uma maior quantidade de sítios básicos, esses com força semelhante.

Figura 5.51 – Espectros de XPS linha O1s dos embriões das zeólitas (a) e deconvolução da curva da zeólita com máximo teor de alumínio na rede (b).



Onde: **A** = Na⁺Al – O⁻; **B** = Si – O – Si; **C** = Si – OH

Tabela 5.8 – Agrupamento dos valores de energia de ligação da linha do O1s dos embriões das zeólitas obtidas a partir da deconvolução.

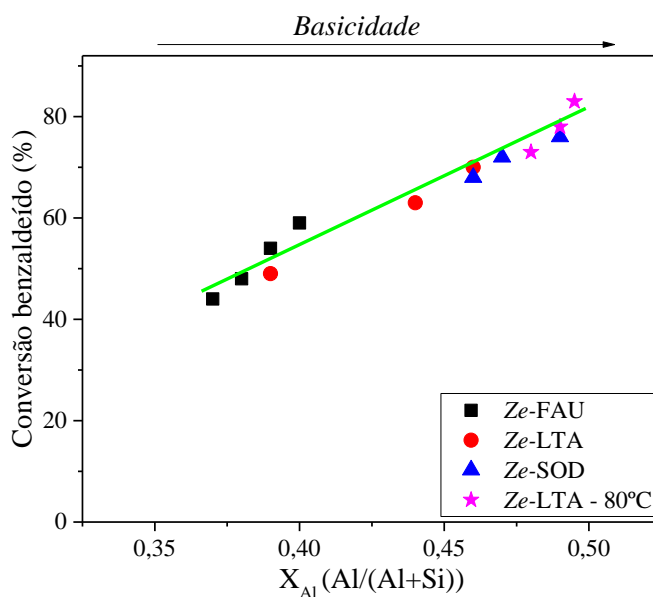
Amostra	Na ⁺ Al-O ⁻			Si-O-Si			Si-OH			X _{Al} [*]	X _{Al} ^{**}
	Eb (eV)	Area A	Largura 1/2 altura	Eb (eV)	Area B	Largura 1/2 altura	Eb (eV)	Area C	Largura 1/2 altura		
Ze-FAU-9h	531.0	105	1.7	532.0	90	1.5	533.0	70	2.0	0.40	0.40
Ze-LTA-2h	530.6	115	2.0	531.3	117	2.0	532.7	32	2.4	0.44	0.44
Ze-SOD-40min	530.5	137	1.8	531.2	123	2.1	532.4	24	2.4	0.49	0.48
Ze-LTA-60min-80°C	530.5	139	1.9	531.3	118	2.8	532.7	20	2.6	0.50	0.50

* Determinado por FRX

** Calculado por XPS após deconvolução das curvas: $X_{Al}^{**} = \frac{Area A}{\sum Area}$

Segundo Barthoumeuf (2005), por serem estruturais, o número de sítios básicos em zeólitas é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. Ao reunir os resultados catalíticos obtidos pelos embriões das zeólitas em função do teor de alumínio na rede, verifica-se que esta afirmação se aplica aos resultados obtidos, pois é possível observar, por meio da Figura 5.52, que a conversão do benzaldeído aumenta à medida que a fração de alumínio na rede tende a um valor próximo a 0,5 (Si/Al → 1,0).

Figura 5.52 – Conversão do benzaldeído em função da X_{Al} apresentado pelos embriões das zeólitas.



Em virtude de possuir uma maior quantidade de sítios básicos, os embriões da amostra Ze-LTA – 60min – 80°C apresentaram os melhores resultados catalíticos (TOF e cinética) em relação aos demais embriões das zeólitas, como é possível ser observado na Figura 5.53 e na Tabela 5.10. Uma curva exponencial foi ajustada aos dados experimentais. Os dados do ajuste se encontram no APÊNDICE D.

Figura 5.53 – Cinética da conversão do benzaldeído apresentado pelos embriões das zeólitas.

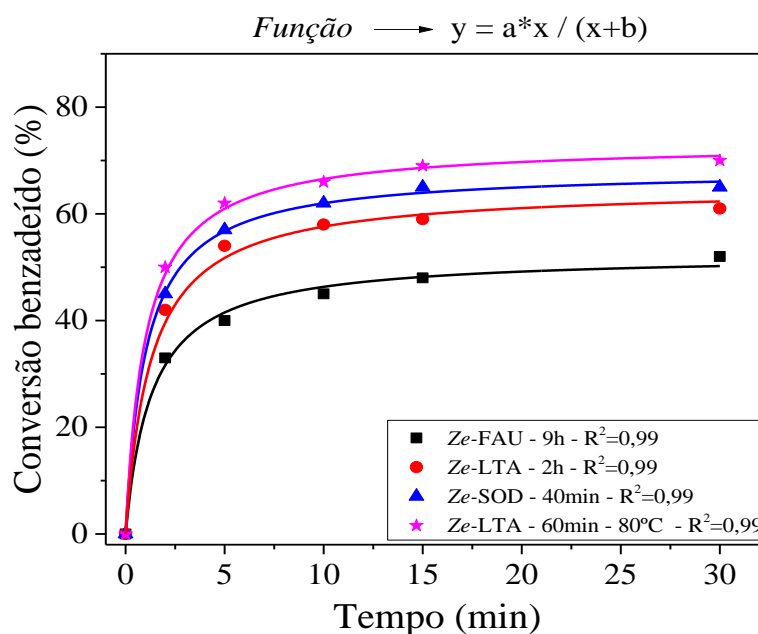


Tabela 5.9 – Velocidade de reação e TOF no tempo zero apresentado pelos embriões das zeólitas.

Amostra	TOF ₀ (min ⁻¹)	X _{Al} (Al/(Al+Si))*
<i>Ze- FAU - 9h</i>	0.46	0.40
<i>Ze- LTA - 2h</i>	0.54	0.44
<i>Ze- SOD - 40min</i>	0.64	0.49
<i>Ze- LTA - 60min - 80°C</i>	0.69	0.50

* Determinado por FRX

A acessibilidade aos sítios catalíticos é um dos principais objetivos envolvendo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Ao avaliar os resultados aqui obtidos com este contexto, verifica-se que a utilização dos embriões das zeólitas proporciona a acessibilidade requerida e ainda a força básica necessária aos sítios em função da ordenação a curto alcance das unidades secundárias de construção das estruturas zeolíticas. Entretanto, devido a não formação da microporosidade (determinado por fisissorção de N₂) nos embriões das zeólitas não possuem aplicação potencial em reações as quais necessitem de seletividade de forma.

Por fim, a síntese destes catalisadores envolve reagentes de baixo custo e reduzidos tempos de síntese, como observado pela amostra *Ze-LTA – 60min – 80°C*. Outros dois pontos importantes a destacar são a elevada atividade catalítica e a inexistência de desativação do catalisador após sucessivos usos, ou seja, conversões similares são obtidas após os reuso. Assim, o estudo dos embriões das zeólitas surge como um novo horizonte a ser explorado na catálise heterogênea.

6. CONCLUSÕES

O mecanismo de formação das zeólitas demonstrou ser semelhante e pode ser dividido em três etapas: (I) período de indução, (II) período de cristalização e (III) estabilidade da cristalinidade. Todas as estruturas apresentaram curvas no formato “S” para o processo de cristalização e crescimento dos cristais quando a técnica de difratometria de raios X foi empregada para a caracterização. Entretanto, à medida em que as unidades de construção das zeólitas se tornam mais complexas, maiores tempos de síntese são requeridos. A ordem de obtenção da zeólitas em relação ao tempo foi a seguinte: SOD < LTA < FAU.

Durante o período de indução o sólido contém partículas de fase parcial ou "quase-cristalina" as quais possuem organização abaixo do limite de detecção da difratometria de raios X, mas acima do limite de detecção de difração de elétrons. A atividade catalítica passar por um máximo para as amostras sintetizadas no período de indução. Esse aumento de atividade passando por um máximo está associado à acessibilidade dos sítios. Como observado pela espectroscopia Raman, enquanto existem somente aluminossilicatos de organização a curto alcance (*U.S.C.*) todos os sítios estão acessíveis. Todavia, a medida em que a estrutura é formada, alguns sítios se tornam inacessíveis e, conseqüentemente, menores conversões são alcançadas. Essa inacessibilidade parcial está relacionada com a formação da microporosidade nas zeólitas, a qual passa a dificultar o transporte de massa dos reagentes e produtos pelos poros do material.

Embora as técnicas de TPD de CO₂ e XPS tenham demonstrado que as zeólitas com alta cristalinidade possuam uma maior quantidade de sítios em relação aos embriões das zeólitas, a atividade catalítica não reflete essa tendência. Isto é, como verificado pela fisissorção de N₂, os embriões das zeólitas não possuem microporosidade, logo as moléculas volumosas dos reagentes da condensação de Knoevenagel tem acesso a todos sítios. Entretanto, as amostras com maior quantidade de sítios possuem microporosidade, ou seja, nem todos os sítios estão acessíveis à catálise.

Os embriões das zeólitas possuem apenas uma espécie de alumínio com coordenação tetraédrica, ou seja, não a presença de alumínio extraestrutural (alumínio octaédrico). A basicidade nos embriões torna-se maior com o aumento do teor de alumínio na rede como observado pela técnica de XPS, referente a linha do O1s. Já, os valores da energia de ligação do ambiente Na⁺Al-O⁻ (sítio básico) demonstraram valores próximos, definindo assim, que melhora na atividade catalítica com o aumento da fração de alumínio na rede é devido

principalmente a uma maior quantidade de sítios disponíveis a catálise e, não há sítios mais básicos.

Os embriões que originaram a zeólita LTA demonstraram ser o catalisador mais ativo que seus homólogos da FAU e SOD. Essa maior atividade está relacionada com o aumento na densidade de ânions tetraédricos (TO_4^-) na estrutura promover um aumento no número de sítios básicos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Alterar os reagentes e o solvente da reação de condensação de Knoevenagel, à fim de verificar a atividade catalítica dos embriões das zeólitas em outros sistemas reacionais.
- Realizar o procedimento de troca iônica com cátions inorgânicos (K^+ e Cs^+) ou orgânicos (NH_4^+ e alquilamônio) nos embriões das zeólitas visando aumentar a basicidade dos catalisadores.
- Utilizar os embriões das zeólitas como catalisadores em outras reações modelo de catálise básica (ex. Condensação de Claisen-Schmidt).
- Sintetizar os embriões das zeólitas com menor teor de alumínio na rede e aplicá-los em reações que necessitem de sítios ácidos (ex. esterificação).
- Verificar a influência da síntese dos embriões das zeólitas em sistemas com agitação.

REFERÊNCIAS

AIELLO, R.; BARRER, R. M.; KEER, I.S. **Stages of zeolite growth from alkaline media.** Em *Molecular Sieve Zeolites - I. Advances in Chemistry Series, American Chemical Society*, Washington, DC, cap. 3, 1971.

ALMEIDA, K.A. **Zeólita faujasita contendo cátions de alquilamônio lineares aplicada à catálise básica.** *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos - SP, 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 cáions amônio.** *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1077–1081, 2010.

BARTHOMEUF, D. **Acidity and basicity in zeolites.** *Studies in Surface and Science catalysis*, v. 65, p. 157-169, 1991.

BARTHOMEUF, D. **Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis.** *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 38, p. 521-612, 1996.

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, p. 1-14, 2003.

BARTHOMEUF, D. **Si,Al ordering and basicity clusters in faujasites.** *The journal of physical chemistry. B*, v. 109, n. 6, p. 2047–54, 2005.

BEYER, H.K.; BELENYKAJA, I.M.; HANGE, F.; TIELEN, M.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. **Preparation of high-silica faujasites by treatment with silicon tetrachloride.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 81, p.2889–2901, 1985.

BEKKUM, H.V. ; FLANIGEN, E.M.; JACOBS, P.A.; JANSEN, J.C. **Introductions to zeolite science and practice**. 2 ed. Amsterdam : Elsevier, 2001.

BO, W.; HONGZHU, M. **Factors affecting the synthesis of microsized NaY zeolite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 131-136, 1998.

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

BROOKS, A.C.; FRANCE, L.; GAYOT, C.; LI, J.P.H.; SAULT, R.; STAFFORD, A.; WALLIS, J.D.; STOCKENHUBER, M. **A designed organic-zeolite hybrid acid-base catalyst**. *Journal of Catalysis*, v. 285, n. 1, p. 10-18, 2012.

BURSILL, L. A.; LODGE, E. A.; THOMAS, J. M.; **Zeolitic structures as revealed by high-resolution electron microscopy**. *Nature*, v. 286, p. 111-113, 1980.

CHAKAROVA, K.; HADJIIVANOV, K.; **H-Bonding of Zeolite Hydroxyls with Weak Bases: FTIR Study of CO and N₂ Adsorption on H-D-ZSM-5**. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p.4806-4817, 2011.

CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; DONK, S. V. **Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores**. *ChemCatChem*, v.3, p. 67-81, 2011.

CHAVES, T.F.; PASTORE, H.O.; CARDOSO, D. **A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 161, p. 67-75, 2012.

CHAVES, T. F.; **Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas com Estrutura BEA, MFI e MTW na Reação de Knoevenagel**. *Tese de doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, 2014.

CHAVES, T. F.; PASTORE, H. O.; HAMMER, P.; CARDOSO, D. **As-synthesized TEA-BEA zeolite: Effect of Si/Al ratio on the Knoevenagel condensation**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 202, p. 198-207, 2015.

CHAVES, T. F.; SOARES, F. L. F.; CARDOSO, D.; CARNEIRO, R. L. **Monitoring of the crystallization of zeolite LTA using Raman and chemometric tools.** *Analyst*, v. 140, p. 854-859, 2015.

CHAVES, T. F.; CARVALHO, K.T.G.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A.; CARDOSO, D. **One-Step Synthesis of Functionalized ZSM-12 Zeolite as a Hybrid Basic Catalyst.** *Catalysis Letters*, v.146, p. 2200–2213, 2016.

CORMA, A.; FORNÉS, V.S.; MATIN-ARANDA, R.; REY, F. **Determination of Base Properties of Hydrotalcites: Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate.** *Journal of Catalysis*, v. 134, p. 58–65, 1992.

CUNDY, C. A.; COX, P. A. **The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time.** *Chemical Reviews*, v. 103, p. 663-70, 2003.

CUNDY, C.S.; COX, P.A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1-2, p. 1–78, 2005.

DA PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. **Síntese Hidrotermal de Sodalita Básica a Partir de um Rejeito de Caulim Termicamente Ativado.** *Química Nova*, v. 33, 579-583, 2010.

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

DEEPESH, B.; RADHA, T.; PURNIMA, K.S.; YOGESH, G.; PANKAJ, S. **Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zeolite: Effect of Crystallization Temperature.** *Research Journal of Chemical Sciences*, v. 3(9), p. 1-4, 2013.

DEMONTIS, P; GULÍN-GONZÁLEZ, J; JOBIC, H; MASIA, M.; SALE, R; SUFFRITTI, G. **B. Dynamical properties of confined water nanoclusters: simulation study of hydrated zeolite NaA: structural and vibrational properties.** *ACS Nano*, v. 2, p. 1603-1614, 2008.

DZWIGAJ, S.; MALLMANN, A.; BARTHOMEUF, D. **Adsorption of benzene and ethylbenzene on the acidic and basic sites of beta zeolite.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 86, n. 2, p. 431-435, 1990.

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

FAN, W.; SHIRATO, S.; GAO, F.; OGURA, M.; OKUBO, T. **Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 89, n. 1-3, p. 227–234, 2006.

FAN, W.; MOROZUMI, K.; KIMURA, R.; YOKOI, T.; OKUBO, T. **Synthesis of Nanometer-Sized Sodalite Without Adding Organic Additives.** *Langmuir*, v. 24, p. 6952-6958, 2008.

FLANIGEN, E.M.; KHATAMI, H.; SEYMENSKI, H. A.; **Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks.** *American Chemical Society*, v. 101, p. 201-228, 1974.

FRANCO, G.C.P. **Estudos sobre a Síntese da zeólita Beta na presença de íons fluoreto.** *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

FRISING, T.; LEFLAIVE, P. **Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, n. 1-3, p. 27–63, 2008.

GIBBS, G. V.; MEAGHER, E. P.; SMITH, J.V.; PLUTH, J.H. **Molecular Orbital Calculations for Atoms in the Tetrahedral Frameworks of Zeolites.** *Molecular Sieves – II Chapter 2*, p. 19–29, v. 40, 1977.

GHASEMIA, M.; JAVADIANA, H.; GHASEMIB, N.; AGARWALD, S.; GUPTAC, V.K. **Microporous nanocrystalline NaA zeolite prepared by microwave assisted hydrothermal method and determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the batch sorption of Ni (II).** *Journal of Molecular Liquids*, v. 215, p. 161–169, 2016.

GIANETTO, G. E, **Zeolitas: características, propiedades e aplicaciones industriales.** *Caracas: Editorial Innovacion Tecnologica*, 1989.

GIANNETTO, G. P.; RENDÓN, A. M. e FUENTES, G. R.. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. 2ª ed.**, Caracas: Editorial Innovacion Tecnologica, p.352 ,2000.

GRAND, J.; TALAPANENI, S. N.; VICENTE, A.; FERNANDEZ, C.; DIB, E.; ALEKSANDROV, H.A.; VAYSSILOV, G.; RETOUX, R.; BOULLAY,P.; GILSON, J. P.; VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. **One-pot synthesis of silanol-free nanosized MFI zeolite.** *Nature Materials*, v. 16, p. 1010 – 1017, 2017.

GRECCO, S. T. F.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; REYES, P.; OPORTUS, M. ; RANGEL, M.C. **Influence of Temperature and Time of Seed Aging on the Properties of Beta Zeolite/MCM-41 Materials.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 25, n. 12, p. 2444-2454, 2014.

GUINEST, M.; RAMÔA, F. R. **Zeólitos: Um Nanomundo da Catálise.** 1ª ed., Fundação Calauste Gulbenkian: Lisboa, 2004.

GUINET, M.; BENGUEDDACH, A.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. **Control of crystal size and morphology of modernite.** *Catalysis Letters*, 2003.

HADJIIVANOV, K. **Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy.** *Advances in Catalysis*, v. 57, p. 99-318, 2014.

HANDKE, M.; SITARZ, M.; MOZGAWA, W. **Model of silicoxygen ring vibrations.** *Journal of Molecular Structure*, v. 450, p. 229–238, 1998.

HATTORI, H. **Heterogeneous basic catalysis.** *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 537-558, 1995.

HAW, K.G.; GOUPIL, J.M.; GILSON, J.M.; NESTERENKO, N.; MINOUX, D.; DATHB, J.P.; VALTCHEV, V. **Embryonic ZSM-5 zeolites: zeolitic materials with superior catalytic activity in 1,3,5-triisopropylbenzene dealkylation.** *New Journal Chemistry*, v. 40, p. 4307-4313, 2016.

HOLMBERG, B. A.; WANG, H.; NORBECK, J. M.; YAN, Y. **Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 59, n. 1, p. 13–28, 2003.

HU, L.; XIE, S.; WANG, Q.; LIU, S.; XU, L. **Phase selection controlled by sodium ions in the synthesis of FAU/LTA composite zeolite.** *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 10, 015001 (8 pp), 2009.

INAGAKI, S.; THOMAS, K.; CLET, G.; WAKIHARA, T.; SHINODA, S. **Crystal growth kinetics as a tool for controlling the catalytic performance of a FAU-type basic catalyst.** *ACS Catalysis*, v. 4, p. 2333–2341, 2014.

IZA – International Zeolite Association. Disponível em: www.iza-online.org. Acesso em: 15 de agosto de 2017.

JOSHI, U. D.; JOSHI, P. N.; TAMHANKAR, S. S.; JOSHI, V. V.; RODE, C. V.; SHIRALKAR, V. P. **Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites.** *Applied Catalysis A: General*, v. 239, p. 209–220, 2003.

JOHNSON, G. M.; MEAD, P. J.; DANN, S. E.; WELLER, M. T. J. **Multinuclear MAS NMR Studies of Sodalitic Framework Materials.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 104, p. 1454–1463, 2000.

KELLER, T. C.; ISABETTINI, S.; VERBOEKEND, D.; RODRIGUES, E.G.; RAMIREZ, J.P. **Hierarchical high-silica zeolites as superior base catalysts.** *Chemical Science*, v. 5, p. 677–684, 2014.

KIRSCHHOCK, C. E. A.; FEIJEN, E. J. P.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A. **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** *Wiley-VCH: Weinheim*, cap. 2, 2008.

KOSANOVIĆ, C.; BOSNAR, S.; SUBOTIĆ, B.; SVETLIČIĆ, V.; MIŠIĆ, T.; DRAZIĆ, G.; HAVANCSÁK, K. **Study of the microstructure of amorphous aluminosilicate gel before and after its hydrothermal treatment.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, p. 177–185, 2008.

KRÓL, M.; MOZGAWA, J.; MORAWSKA, J.; PICHÓR, W. **Spectroscopic investigation of hydrothermally synthesized zeolites from expanded perlite.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 196, p. 216-222, 2014.

KUBELKOVÁ, L.; SEIDL, V.; BORBELY, G.; BEYER, H. K. **Correlations between wavenumbers of skeletal vibrations, unit-cell size and molar fraction of aluminium of Y zeolites.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v.84, p.1447–1454, 1989.

KUBOTA, Y.; NISHIZAKI, Y.; IKEYA, H.; SAEKI, M.; HIDA, T.; KAWAZU, S.; Yoshida, M.; FUJII, H.; SUGI, Y.; **Organic-silicate hybrid catalysts based on various defined structures for Knoevenagel condensation.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 70, p. 135-149, 2004.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis.** Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p.619, 2010.

LARSEN, S. C. **Nanocrystalline zeolites and zeolite structures: synthesis, characterization and applications.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 18464-18474, 2007.

LEE, H.J.; KIM, Y.M.; KWEON, O.S.; KIM, I.J. **Crystal growing and reaction kinetic of large NaX zeolite crystals.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 581–584, 2007.

LIM, I. H.; SCHRADER, W.; SCHÜTH, F. **The formation of zeolites from solution – Analysis by mass spectrometry.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 166, p. 20–36, 2013.

LIPPMAA, E.; MAGI, M.; SAMOSON, A.; TARMAK, M.; ENGELHARDT, G. **Structural Studies of Silicates by Solid-state High-Resolution ²⁹Si NMR.** *Journal American Chemical Society*, v. 103, p. 4992–4996, 1981.

LIU, X. **Infrared and Raman Spectroscopy.** In: A.W. Chester and E.G. Derouane (eds.), *Zeolite Characterization and Catalysis*, Ed. Springer, p. 213-238, 2009.

LIU, X.D.; YI-PIN, W.; XUE-MIN, C.; YAN, H.; JIN, M. **Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals.** *Powder Technology*, v. 243, p.184–193, 2013.

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

LUTZ, W. **Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties - A Case Revisited.** *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica.** *Tese de doutorado*. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. 2008.

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.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R.; BARGIELA, P.; CARDOSO, D. **Surfactant containing Si-MCM-41: An efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation.** *Applied Catalysis A: General*, v. 312, p. 77-85, 2006.

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

MASOUDIAN, S.K; SADIGHI, S.; ABBASI, A. **Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials.** *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v.8 (1), p. 54 – 60, 2013.

MCCUSKER, L.B.; BAERLOCHER, L. **Zeolite structures.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 157, p. 41–64, 2005.

MEKATELA, E. H.; AMOKRANEA, S.; AIDA, A.; NIBOUA, D.; TRARIB, M. **Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO.** *Comptes Rendus Chimie*, v. 18, p. 336–344, 2015.

MINTOVA, S. (Ed.) **Verified Syntheses of Zeolitic Materials.** 3ª Ed. Elsevier, 410 f. 2016.

MINTOVA, S.; OLSON, N. H.; VALTCHEV, V.; BEIN, T. **Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature.** *Science*, v. 283, p. 958-960, 1999.

MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. **Synthesis of nanosized fau-type zeolite.** *Studies in surface science and catalysis*, v. 125, p. 141–148, 1999.

MORALES-PACHECO, P.; DOMÍNGUEZ, J. M.; BUCIO, L. **Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene.** *Catalysis Today*, v. 166, n. 1, p. 25–38, 2011.

MORTIER, W. J. **Zeolite electronegativity related to physicochemical properties.** *Journal of Catalysis*, v. 55, p. 138-145, 1978.

MOTTA, I. L. **Propriedades de Zeólitas X formadas por partículas micro- e nanométricas contendo cátions alquilamônio lineares.** *Dissertação de Mestrado.* Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. 2016.

NAKANO, T.; NOZUE, Y. **Orbital degeneracy and magnetic properties of potassium clusters incorporated into nanoporous crystals of zeolite A.** *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, p. 443–462, 2007.

OLIVEIRA, A. C.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Basic catalytic properties of as-synthesized molecular sieves.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 120, p. 206–213, 2009.

ON, D.T.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. **Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials.** *Applied Catalysis A: General*, v. 222, p. 299-357, 2001.

ONO, Y. **Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals.** *Journal of Catalysis*, v. 216, n. 1-2, p. 406–415, 2003.

OKAMOTO, Y.; MAEZAWA, A.; KANE, H.; IMANAKA, T. **Electronic structure of zeolites studied by X-Ray photoelectron spectroscopy.** *Journal of Catalysis*, v. 112, n. 2, p. 427-436, 1988.

PARK, M.B.; LEE, Y.; ZHENG, A.; XIAO, F.S.; NICHOLAS, C.P.; LEWIS, G.J.; HONG, S.B. **Formation Pathway for LTA Zeolite Crystals Synthesized via a Charge Density Mismatch Approach.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 2248–2255, 2013.

PÉREZ-RAMÍREZ, R.; CHRISTENSEN, C.H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H.; GROENEF, J.C. **Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design.** *Chemical Society Reviews*, v.37, p. 2530-2542, 2008.

RAHMANA, M. M.; HASNIDAB, N.; WAN NIKB, W. B. **Preparation of Zeolite Y Using Local Raw Material Rice Husk as a Silica Source.** *Journal Of Scientific Research*, v.1 (2), p. 285-291, 2009.

RAJAGOPALAN, K.; PETERS, A.W.; EDWARDS, G.C. **Influence of zeolites particle size on selectivity during fluid catalytic cracking.** *Applied Catalysis*, v. 23, pp. 69-80, 1986.

RODRIGUEZ, I., SASTRE, G., CORMA, A., IBORRA, S. **Catalytic activity of proton sponge: Application to Knoevenagel condensation reactions.** *Journal of Catalysis*, v. 183 (1), p. 14-23, 1999.

SHIGEMOTO, N.; SUGIYAMA, S.; HAYASHI, H. **Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS.** *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 5777-5783, 1995.

SCHOONHEYDT, R. A.; GEERLINGS, P.; PIDKO, E. A.; SANTEN, R. A. VAN. **The framework basicity of zeolites.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 36, p. 18705, 2012.

STÖCKER, M. **X-Ray photoelectron spectroscopy on zeolites and related materials.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 6, n. 5-6, p. 235-257, 1996.

SUBOTIĆ, B.; TONEJC, A. M.; BAGOVIĆ, D.; ČIZMEK, A.; ANTONIĆ, T.; **Electron diffraction and infrared spectroscopy of amorphous aluminosilicate gels.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 84, p. 259-266, 1994.

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, p. 747–751, 2005.

TANABE, K.; HOLDERICH, W.F. **Industrial application of solid acid - base catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 181, n. 2, p. 399–434, 1999.

THOMAS, J. M.; BURSILL, L. A.; **Amorphous Zeolites.** *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.19, p. 745- 746, 1980.

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

TSURUTA, Y.; SATOH, T.; YOSHIDA, T.; OKUMURA, O.; UEDA, S. **Studies on the Initial Product in the Synthesis of Zeolite A from Concentrated Solutions.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 28, p. 1001-1007, 1986.

VALTCHEV, V.P.; BOZHILOV, K.N. **Transmission electron microscopy study of the formation of FAU- type zeolite at room temperature.** *Journal of physical chemistry*, v. 108, p. 15587-15598, 2004.

VALTCHEV, V.; RIGOLET S.; BOZHILOV, K.N. **Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90 °C.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 101, p. 73-82, 2007.

VAYSSILOV, G. N.; ROSCH, N. **Density functional studies of alkali – exchanged zeolites: Basicity and core – level shifts of framework oxygen atoms.** *Journal of Catalysis*, v. 186, p. 423-432, 1999.

VELOSO, C.O.; PINTO, A.C.; SANTOS, E.N.; MONTEIRO, J.L.F. **Synthesis of fine chemicals intermediates over basic zeolites.** *Studies in Surface and Science Catalysis*, v. 135, p. 146-146, 2001.

VICENTE, J. G. P. **Síntese e propriedades da zeólita faujasita nanométrica aplicada à catálise básica.** *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, 2015.

VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. **Propriedades e avaliação catalítica da zeólita X nanométrica contendo cátions metilamônio.** *Química Nova*, v. 39, p. 655-660, 2016.

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

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. **Cristalização Convencional de Zeólitas e Induzida por Sementes.** *Química Nova*, v. 37 (9), p. 1515-1524, 2014.

VOLCHO, K.P.; KURBAKOVA, S.Y.; KORCHAGINA, D.V.; SUSLOV, E.V., SLAKHUDINOV, N.F., TOKTAREV, A.V.; ECHESKII, G.V., BARKHASH, V.A.. **Competing Michael and Knoevenagel reactions of terpenoids with malononitrile on basic Cs-beta zeolite.** *Journal of molecular catalysis A : Chemical*, v. 195, p. 263–274, 2003.

XU, B.; SMITH, P.; WINGATE, C.; DE SILVA, L. **The effect of calcium and temperature on the transformation of sodalite to cancrinite in Bayer digestion.** *Hydrometallurgy*, v.105, 75–81, 2010.

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

WIELAND, W. S.; DAVIS, R. J.; GARCES, J. M. **Solid base catalysts for side-chain alkylation of toluene with methanol.** *Catalysis Today*, v. 28, 443–450, 1996.

YU, Y.; XIONG, G.; LI, C.; XIAO, F. S. **Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 46. P 23-34.

ZAAROUR, M.; DONG, B.; NAYDENOVA, I.; RETOUX, R.; MINTOVA, S. **Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 189, p. 11–21, 2014.

ZHANG, X.; MAN LAI, E.S.; MARTIN-ARANDA, R.; YEUNG, K.L. **An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst.** *Applied Catalysis A: General*, v. 261, p. 109–118, 2004.

ZHAO, Y.; ZHANG, B.; ZHANG, X.; WANG, J.; LIU, J.; CHEN, R. **Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 658–664, 2010.

ZHDANOV, S. P.; KHVOSHCHEV, S. S.; KEOKTISTOVA, N. N. **Synthetic Zeolites. Crystalization.** N. F. Standen (Trad.). New York: Gordon and Breach Science Publishers, v.1., 296 f., 1990.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares (adaptado de LUNA & SCHUCHARDT, 2001).....	5
Figura 3.2 – Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al (MARTINS & CARDOSO, 2006).....	6
Figura 3.3 – Estruturas de quatro zeólitas (de cima para baixo: faujasita ou zeólita X e Y, ZSM – 12, ZSM – 5 e ZSM – 22), com seus respectivos sistemas de canais e dimensões (adaptado de WEITKAMP, 2000).....	7
Figura 3.4 – Diagrama esquemático da zeólita FAU (adaptado de GIANETTO, 1986).	8
Figura 3.5 – Diagrama esquemático da zeólita LTA (adaptado NAKANO et al., 2007).	10
Figura 3.6 – Diagrama esquemático da zeólita SOD (adaptado MCCUSKER & BAERLOCHER, 2005).	10
Figura 3.7 – Parâmetros que controlam a síntese de zeólitas (ZAAROUR et al., 2014).	11
Figura 3.8 – Unidades secundárias de construção das zeólitas (adaptado GIANETTO, 1989).	12
Figura 3.9 – Evolução da ordem de mistura reacional: (a) primeira fase amorfa, (b) segunda fase amorfa mais organizada e (c) produto cristalino (CUNDY E COX, 2005).	14
Figura 3.10 – Energia de nucleação, demonstrando o conceito de raio crítico r_c (VIEIRA et al., 2014).	15
Figura 3.11 – Curva de cristalização típica da síntese de zeólitas (CUNDY & COX, 2003).	16
Figura 3.12 – Esquema representando a cinética de cristalização de uma zeólita (adaptado VIERIA et al., 2014).....	16
Figura 3.13 – Influência da cinética de nucleação da zeólita NaX em função: da temperatura (a) e da adição de diferentes porcentagens mássicas de semente (b) (adaptado LEE et al., 2007).	17
Figura 3.14 – Ilustração do mecanismo de síntese da zeólita FAU (CUNDY & COX, 2005).	18
Figura 3.15 – (A) Esquema proposto para o mecanismo de crescimento da zeólita Y em solução coloidal, (B) HTEM das partículas em a) após o preparo da mistura reacional, depois do tratamento hidrotérmico a 100°C por b) 28, c) 48 e d) 75 horas (MINTOVA & VALTCHEV, 1999).....	19

Figura 3.16 – Representação esquemática do mecanismo proposto para a formação da estrutura LTA (Mintova et al., 1999).	20
Figura 3.17 – Ilustração do mecanismo de cristalização da zeólita faujasita em condições ambiente (VALTCHEV & BOZHILOV, 2004).	21
Figura 3.18 - Curvas de cristalização para diferentes misturas reacionais: (A) FAU pura; (B) LTA pura; (C) Compósito FAU/LTA; (D) FAU no compósito FAU/LTA; (E) LTA no compósito FAU/LTA (HU et al, 2009).	21
Figura 3.19 - FTIR da zeólita FAU sintetizado sob diversos tempos de cristalização (HU et al., 2009).	22
Figura 3.20 – (A) DRX das amostras obtidas após a mistura dos reagentes iniciais (a) e após o tratamento hidrotérmico a 35° C durante (b) 1, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8 e (i) 14 dias; (j) amostra preparada por tratamento hidrotérmico a 80°C durante cinco dias; (B) MET das amostras após a mistura dos reagentes (a) e após o tratamento hidrotérmico para (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 6 e (f) 7 dias (INAGAKI et al., 2014).	23
Figura 3.21 – Espectro Raman das amostras sintetizadas por 0 h (a), 24 horas (b) e 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f), 7 (g) e 8 dias (h) (INAGAKI et al., 2014).	24
Figura 3.22 – Influência do teor de alumínio sobre a carga teórica localizada nos átomos de oxigênio ($-\delta_{\text{Oxigênio}}$) para zeólitas protônicas (a) ou contendo Na (b), K (c) e Cs (d) (BARTHOUMEUF, 1991; MARTINS & CARDOSO, 2006).	27
Figura 3.23 – Avaliação da [CTA]Si-MCM-41 como catalisador na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila (MARTINS et al., 2006, b).	30
Figura 3.24 – Conversão obtida na condensação de Knoevenagel usando diversas peneiras moleculares bem como sintetizadas em função da fração molar de silício (a) ou mmol.g^{-1} de direcionador orgânico de estrutura (OSDA - organic structure directing agents) (OLIVEIRA et al., 2009).	31
Figura 3.25 – Conversão do butiraldeído usando a zeólita NaX nanométrica tal como sintetizada em função do diâmetro dos cristais (a) e das partículas (b) (três horas, 50°C e 3% m/m catalisador) (VICENTE et al. 2017).	32
Figura 3.26 – TOF (Turnover frequencies) das zeólitas micro e nanométricas trocadas com cátions Me_i^+ , onde i representa o número de grupos metila (uma hora e 3% m/m catalisador) (VICENTE et al., 2017).	33
Figura 3.27 - Conversão do butiraldeído para as amostras BEA (a) e ZMS-12 em função da constante dielétrica de diversos solventes (uma hora, 50 °C, 4% m/m) (adaptado CHAVES, 2015, 2016).	34

Figura 3.28 –Difratogramas de raios X da zeólita ZSM-5 sintetizada sob diversos tempos (a). Avaliação catalítica da zeólita ZSM-5 embrionária e nanométrica na reação de desalquilação do 1,3,5 triisopropilbenzeno (b) (HAW et al., 2016).	35
Figura 4.1 – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção da curva de cristalização da zeólita faujasita.	37
Figura 4.2 – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção da curva de cristalização da zeólita LTA.	38
Figura 4.3 – Fluxograma do procedimento experimental para obtenção da curva de cristalização da zeólita SOD.	39
Figura 4.4 – Ilustração do sistema reacional: (a) reatores e (b) reator encamisado acoplado ao condensador.	46
Figura 4.5 – Cromatograma típico obtido dos reagentes e produto da condensação de Knoevenagel.	47
Figura 5.1 – Difratogramas de raios X apresentado pela zeólita FAU sintetizada sob diversos tempos a 60°C.	49
Figura 5.2 – Comparação entre os difratogramas de raios X da amostra padrão produzida pela Aldrich (NaX) e as zeólita sintetizadas em tempos de 9, 12, 15 e 42 h.	50
Figura 5.3 – Difratogramas de raios X (a) vista geral e (b) ampliado das amostras sintetizadas nos tempos de 9, 12, 15, 18 e 42 h.	51
Figura 5.4 – Curva de cristalização da zeólita FAU.	51
Figura 5.5 – Diâmetro médio dos cristalitos da zeólita FAU em função do tempo de síntese.	53
Figura 5.6 – Difratogramas de raios X apresentados pela zeólita LTA sintetizada sob diversos tempos a 60°C.	54
Figura 5.7 – Comparação entre os difratogramas de raios X da amostra padrão produzida pela Aldrich (4A) e as zeólitas sintetizadas nos tempos de 2, 3 e 10 h.	55
Figura 5.8 – Curva de cristalização da zeólita LTA.	56
Figura 5.9 – Diâmetro médio dos cristalitos da zeólita LTA em função do tempo de síntese.	57
Figura 5.10 – Difratogramas de raios X da zeólita SOD sintetizada sob diversos tempos a 60°C.	58
Figura 5.11 – Comparação entre o difratograma da SOD – 180min sintetizada com a base de dados da IZA.	59
Figura 5.12 – Curva de cristalização da zeólita SOD.	59

Figura 5.13 – Diâmetro médio dos cristais da zeólita SOD em função do tempo de síntese..	60
Figura 5.14 – Curva de cristalização das zeólitas FAU, LTA e SOD sintetizadas na temperatura de 60 °C.....	61
Figura 5.15 – Rendimento das zeólitas em função da razão molar Na ₂ O / Al ₂ O ₃ da mistura reacional.....	62
Figura 5.16 – Esquema de construção das zeólitas FAU, LTA e SOD.....	63
Figura 5.17 – Curva de diâmetro aparente dos cristalitos das zeólitas FAU, LTA e SOD sintetizadas na temperatura de 60°C.	64
Figura 5.18 – Intensidade relativa em função do diâmetro aparente dos cristais (a) e relação logarítmica (b) apresentada pelas zeólitas FAU, LTA e SOD.	65
Figura 5.19 – Micrografias das zeólitas FAU, LTA e SOD sintetizadas em tempos diferentes.	66
Figura 5.20 – Conversão do benzaldeído apresentado pelas zeólitas FAU, LTA e SOD sob diversos tempos de síntese.....	68
Figura 5.21 – Micrografia de transmissão (a) e difração de elétrons (b) da amostra Ze-LTA – 2h.	69
Figura 5.22 – Espectros de FTIR (geral e ampliado) das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).	71
Figura 5.23 – Intensidade e absorbância relativas em função do tempo de síntese apresentado pelas zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).....	73
Figura 5.24 – Deslocamento da banda referente aos estiramentos assimétricos internos do tipo T-O-T e X _{Al} em função do tempo de síntese obtido pelas zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).	74
Figura 5.25 –Deslocamento da banda próxima a 950 cm ⁻¹ em função do teor de alumínio na rede (X _{Al}) apresentado pelos embriões das zeólitas.	75
Figura 5.26 – Espectros de FTIR das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).	76
Figura 5.27 – Intensidade e absorbância relativa (banda ~870 cm ⁻¹) em função do tempo de síntese das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).....	77
Figura 5.28 – Espectros das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c) sintetizadas em diferentes tempos.....	78
Figura 5.29 – Isotermas de fisissorção de N ₂ das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).	80
Figura 5.30 – Difrátogramas de raios - X (a), avaliação catalítica (b), FTIR (c) e isotermas de fisissorção de N ₂ (d) apresentados pelos embriões das zeólitas.	82

Figura 5.31 – Determinação da X_{AL} e avaliação catalítica das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c) em função do tempo de síntese.	83
Figura 5.32 – Dessorção a temperatura programada de CO_2 das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).	85
Figura 5.33 – Ilustração da maior acessibilidade aos sítios catalíticos e as restrições difusionais apresentadas pelos embriões das zeólitas e pelas zeólitas cristalinas, respectivamente.	87
Figura 5.34 – Espectros de RMN de ^{27}Al para as zeólitas FAU (a), LTA (b), SOD (c).	89
Figura 5.35 – Espectros de RMN de ^{27}Al dos embriões das zeólitas (a) e influência do teor de alumínio nas características dos espectros obtidos (b).	90
Figura 5.36 – Espectros de RMN ^{29}Si e deconvolução das curvas apresentados pelos embriões das zeólitas <i>Ze</i> -FAU – 9h (a) e <i>Ze</i> - SOD – 40min (b) e cristalina SOD – 180min (c).	92
Figura 5.37 – Espectros de XPS linha O1s dos embriões das zeólitas (a) e energia de ligação Eb [O1s] em função da fração de alumínio.	95
Figura 5.38 – Deconvolução das curvas do espectro de XPS apresentado pelos embriões das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).	97
Figura 5.39 – Energia de ligação dos sinais dos átomos de oxigênio pertencentes aos três ambientes (a) e, área do ambiente Na^+Al-O^- (b) em função do teor de alumínio dos embriões das zeólitas.	98
Figura 5.40 – Espectros de XPS linha O1s dos embriões e da amostra alta cristalinidade referente a estrutura FAU.	99
Figura 5.41 – Deconvolução das curvas do espectro de XPS apresentado pelos embriões das zeólitas e cristalina da série de amostras FAU.	100
Figura 5.42 – Conversão em função do tempo para condensação de Knoevenagel das zeólitas FAU (a), LTA (b) e SOD (c).	102
Figura 5.43 – Conversão em função do tempo para condensação de Knoevenagel dos embriões das zeólitas.	104
Figura 5.44 – Avaliação da estabilidade catalítica dos embriões das zeólitas e das zeólitas cristalinas. Onde: (a, b e c) conversão após cada uso e (d) estabilidade catalítica.	105
Figura 5.45 – Termogramas e sua derivadas apresentados pelas amostras embrionária <i>Ze</i> - LTA – 2h (a) e LTA – 10h (b).	107
Figura 5.46 – Difrátogramas de raios X da zeólita LTA sintetizada sob diversos tempos a 80°C.	108

Figura 5.47 – Comparação entre os difratogramas de raios X da amostra padrão produzida pela Aldrich (4A) e as zeólitas com maior cristalinidade sintetizadas na temperatura de 60 e 80°C.	109
Figura 5.48 – Curvas de cristalização (a) e crescimento dos cristais (b) da zeólita LTA nas temperaturas de 60 e 80°C.	110
Figura 5.49 – Fração de Al (X_{Al}) em função do tempo de síntese para zeólita LTA sintetizada nas temperaturas de 60 e 80°C.	111
Figura 5.50 – Conversão do benzaldeído apresentado pela zeólita LTA sintetizada na temperatura de 80°C.	112
Figura 5.51 – Espectros de XPS linha O1s dos embriões das zeólitas (a) e deconvolução da curva da zeólita com máximo teor de alumínio na rede (b).	113
Figura 5.52 – Conversão do benzaldeído em função da X_{Al} apresentado pelos embriões das zeólitas.	114
Figura 5.53 – Cinética da conversão do benzaldeído apresentado pelos embriões das zeólitas.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Planos de difração utilizados para caracterizar as amostras.	40
Tabela 4.2 – Tempo de retenção dos reagentes e produto por cromatografia gasosa.	47
Tabela 5.1 – Parâmetros experimentais determinados pela fisissorção de N ₂ e conversão do benzaldeído obtidas pelas respectivas amostras.	81
Tabela 5.2 – Resultados quantitativos referentes a análise de dessorção a temperatura programada de CO ₂ e conversão do benzaldeído obtidas pelas respectivas amostras.	86
Tabela 5.3 – Características dos sinais próximos à 60 ppm nos espectros de RMN ²⁷ Al das zeólitas de alta cristalinidade e dos embriões das zeólitas.	89
Tabela 5.4 – Características dos sinais de RMN ²⁹ Si obtidos após deconvolução das curvas.	94
Tabela 5.5 – Energia de ligação da linha do O1s dos embriões das zeólitas obtidas a partir da deconvolução dos espectros XPS.	98
Tabela 5.6 – Velocidade de reação no tempo zero das zeólitas FAU, LTA e SOD.	103
Tabela 5.8 – Atividade catalítica por sítio no tempo zero da reação (TOF ₀) apresentada pelos embriões das zeólitas.	104
Tabela 5.9 – Agrupamento dos valores de energia de ligação da linha do O1s dos embriões das zeólitas obtidas a partir da deconvolução.	113
Tabela 5.10 – Velocidade de reação e TOF no tempo zero apresentado pelos embriões das zeólitas.	115

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ADE: Agente direcionador de estrutura

ATR: Refletância total atenuada

BEA: Família da estrutura a qual pertence a zeólita Beta

D: Diâmetro médio obtido pela equação de Scherrer

DRX: Difração de raios X

EDS: Espectroscopia de raios X com sistema de energia dispersiva

EMT: Família da estrutura a qual pertence a zeólita EMC – 2

FAU: Faujasita, Família da estrutura a qual pertence as zeólitas X e Y

FTIR: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

GIS: Gismondita, Família da estrutura a qual pertence a zeólita P

hkl: Plano de difração

HTEM: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

I_{OBS}: Intensidade do pico de difração da amostra

I_{PAD}: Intensidade do pico de difração da amostra padrão

I.R.(%): Intensidade relativa percentual

IZA: Associação Internacional de Zeólitas

K: Constante da equação de Scherrer

L_{OBS}: Largura a meia altura da amostra

L_{PAD}: Largura a meia altura do padrão

LTA: Família da estrutura a qual pertence a zeólita A

MET: Microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês)

MEV: Microscopia eletrônica de varredura (MEV, do inglês)

MOR: Modernita, Família da estrutura a qual pertence a zeólita modernita

S4R's: anéis simples de 4 membros

S_{EXT}: Área externa obtida pela fisissorção de nitrogênio

TPOAC: Cloreto de Trimetoxisilil-propil-octadecilamônio

TOF: Atividade catalítica por sítio (Turnover frequency, do inglês)

U.S.C.: Unidades secundárias de construção

Ze: Embriões de zeólitas

β : Correção da largura a meia altura do pico de difração

θ : Ângulo de Bragg

λ : Comprimento de onda da fonte de raios X

APÊNDICE A

Planilha de síntese da zeólita FAU, utilizada para os cálculos de massa dos reagentes utilizados.

Síntese zeólita NaX									
Composição:	Na₂O	Al₂O₃	SiO₂	H₂O					
Razão Molar	8.50	1.00	10.00	180.00					
					MM:	Al	O	Si	H
					Na	22.990	26.982	28.086	15.999
									1.008
Reagentes									
Fonte SiO₂	Aerosil 380								
Fonte Alumínio	Aluminato de Sódio (Riedel de Haen - 54% Al ₂ O ₃ ; 41% Na ₂ O ; 5% H ₂ O)								
Outros:	NaOH / H ₂ O deionizada								
Componente do GEL	Razão Molar	MM	Reagente Utilizado	MM Reagente	Mols Reagente	Mols H₂O	Mols de Na	Massa Reagente	Massa Percentual
Na ₂ O	8.50	61.979	NaOH	39.997	14.502	0.000	14.502	580.037	0.126
Al ₂ O ₃	1.00	101.961	Aluminato de Na	94.407	2.000	1.048	2.498	188.815	0.041
SiO ₂	10.00	60.084	Aerosil	60.084	10.000	0.000	0.000	600.843	0.131
H ₂ O	180.00	18.015	H ₂ O	18.015	178.952	178.952	0.000	3223.874	0.702
					Total	180.000	17.000	4593.5683	1
Legenda :									
Reagente Usado		Massa Reagente (g)		Variáveis					
NaOH		6.3136		Reagente a ser pesado					
Aluminato de Na		2.0552		Aluminato	MM	% molar	Proporção		
Aerosil		6.5400		Al ₂ O ₃	101.960	54.000	0.530	1.000	
H ₂ O		35.0912		Na ₂ O	61.980	41.000	0.662	1.249	
Total		50.000		H ₂ O	18.020	5.000	0.277	0.524	
				MM Aluminato	94.407				

APÊNDICE B

Planilha de síntese da zeólita LTA, utilizada para os cálculos de massa dos reagentes utilizados.

Síntese zeólita NaA									
Composição:		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	MM:		Al	O
Razão Molar		3.17	1.00	1.96	128.00	Na	22.990	Si	H
							26.982		15.999
							28.086		1.008
Reagentes									
Fonte SiO ₂	Aerosil 380								
Fonte Alumínio	Aluminato de Sódio (Riedel de Haen - 54% Al ₂ O ₃ ; 41% Na ₂ O : 5% H ₂ O)								
Outros:	NaOH / H ₂ O deionizada								
Componente do GEL	Razão Molar	MM	Reagente Utilizado	MM Reagente	Mols Reagente	Mols H ₂ O	Mols de Na	Massa Reagente	Massa Percentual
Na ₂ O	3.17	61.979	NaOH	39.997	3.832	0.000	3.832	153.268	0.056
Al ₂ O ₃	1.00	101.961	Aluminato de Na	94.407	2.000	1.048	2.498	188.815	0.069
SiO ₂	1.96	60.084	Aerosil	60.084	1.963	0.000	0.000	117.921	0.043
H ₂ O	128.00	18.015	H ₂ O	18.015	126.952	126.952	0.000	2287.079	0.833
					Total	128.000	6.330	2747.0831	1
Massa de Gel na Síntese (g):	50.00								
Reagente Usado	Massa Reagente (g)								
NaOH	2.7896								
Aluminato de Na	3.4366								
Aerosil	2.1463								
H ₂ O	41.6274								
Total	50.000								
Legenda :									
Variáveis									
Reagente a ser pesado									
Aluminato	MM	%m	% Molar	Proporção					
Al ₂ O ₃	101.960	54.000	0.530	1.000					
Na ₂ O	61.980	41.000	0.662	1.249					
H ₂ O	18.020	5.000	0.277	0.524					
MM Aluminato	94.407								

APÊNDICE C

Planilha de síntese da zeólita SOD, utilizada para os cálculos de massa dos reagentes.

Síntese zeólita - Sodalita										
Composição:		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	MM:		Al	O	15.999
Razão Molar		29.00	1.00	4.00	190.00	Na		Si	H	1.008
						22.990		26.982	28.086	
Reagentes										
Fonte SiO ₂		Aerosil 380								
Fonte Alumínio		Aluminato de Sódio (Riedel de Haen - 54% Al ₂ O ₃ ; 41% Na ₂ O ; 5% H ₂ O)								
Outros:										
Componente do GEL	Razão Molar	MM	Reagente Utilizado	MM Reagente	Mols Reagente	Mols H ₂ O	Mols de Na	Massa Reagente	Massa Percentual	
Na ₂ O	29.00	61.979	NaOH	39.997	55.502	0.000	55.502	2219.918	0.367	
Al ₂ O ₃	1.00	101.961	Aluminato de Na	94.407	2.000	1.048	2.498	188.815	0.031	
SiO ₂	4.00	60.084	Aerosil	60.084	4.000	0.000	0.000	240.337	0.040	
H ₂ O	190.00	18.015	H ₂ O	18.015	188.95	188.952	0.000	3404.027	0.562	
					Total	190.000	58.000	6053.0964	1	
Massa de Gel na Síntese (g):		50.00								
Reagente Usado	Massa Reagente (g)									
NaOH	18.3370									
Aluminato de Na	1.5597									
Aerosil	1.9852									
H ₂ O	28.1181									
Total	50.000									
Legenda :										
		Variáveis								
		Reagente a ser pesado								
Aluminato	MM	%m	% Molar	Proporção						
Al ₂ O ₃	101.960	54.000	0.530	1.000						
Na ₂ O	61.980	41.000	0.662	1.249						
H ₂ O	18.020	5.000	0.277	0.524						
MM Aluminato		94.407								

APÊNDICE D

A Tabela D1 apresenta os valores referentes ao ajuste exponencial realizado para obtenção da relação entre a intensidade relativa e o diâmetro médio dos cristais.

Tabela D1 – Valor dos parâmetros encontrados através do ajuste exponencial.

Síntese	Parâmetros da Equação - Exponencial			R ²
	y = y ₀ + A*exp(R ₀ *x)			
	y ₀	A	R ₀	
Zeólita FAU	-7.951	9.489	0.111	0.96
Zeólita LTA	0.348	1.194	0.070	0.99
Zeólita SOD	-12.412	12.317	0.075	0.98

A Tabela D2 apresenta os valores referentes ao ajuste linear realizado para obtenção da relação logarítmica entre a intensidade relativa e o diâmetro médio dos cristais.

Tabela D2 – Valor dos parâmetros encontrados através do ajuste linear.

Síntese	Parâmetros da Equação - Linear		R ²
	y = a+b*x		
	a	b	
Zeólita FAU	-0.602	1.930	0.94
Zeólita LTA	-3.242	2.892	0.97
Zeólita SOD	-1.086	2.091	0.96

A Tabela D3 apresenta os valores referentes ao ajuste exponencial realizado para obtenção das curvas cinéticas.

Tabela D3 – Valor dos parâmetros encontrados através do ajuste para as curvas exponenciais.

Amostras	Parâmetros da Equação		R^2
	$y = a*x / (x+b)$		
	a	b	
Ze-FAU - 9h	52.4	1.3	0.99
FAU - 15h	42.6	1.5	0.99
FAU - 42h	33.0	2.4	0.99
Ze-LTA - 2h	65.0	1.2	0.99
LTA - 3h	51.6	1.4	0.99
LTA - 10h	31.8	1.0	0.99
Ze- SOD - 40min	68.3	1.0	0.99
SOD - 60min	52.6	0.8	0.99
SOD - 180min	40.8	1.0	0.99
Ze-LTA - 60min - 80°C	73.2	1.0	0.99

APÊNDICE E

Planilha desenvolvida para os cálculos do TOF.

Amostra	$(dX_A/dt)_0^{(1)}$	$N_{A0}^{(2)}$	$(dN_{A0}/dt)_0^{(3)}$	$\bar{X}_{Al_2O_3}^{(4)}$	$m_{cat}^{(5)}$	$N_{Al}^{(6)}$	TOF (min^{-1})
Ze-FAU - 9h	0.39		0.00	0.40	0.30	4.4E-03	0.46
Ze-LTA - 2h	0.50	5.2E-03	0.00	0.43	0.31	4.8E-03	0.54
Ze-SOD - 40min	0.65		0.00	0.45	0.31	5.3E-03	0.64
Ze-LTA - 40min - 80°C	0.70		0.00	0.46	0.31	5.3E-03	0.68

1 $(dX_A/dt)_0$ derivada no instante $t = \text{zero}$ 2 N_{A0} número de mols de A no meio reacional (mols de benzaldeído)3 $(dN_{A0}/dt)_0$ = D*E = velocidade molar no tempo zero4 $\bar{X}_{Al_2O_3}$ Fração mássica de alumina5 m_{cat} massa de catalisador (g)6 N_{Al} numero de mols de alumínio