

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

IAGO WILLIAM ZAPELINI

**PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE ALUMINOSSILICATOS
FUNCIONALIZADOS COM PROPILAMINAS**

São Carlos – SP
2023

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

IAGO WILLIAM ZAPELINI

PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE ALUMINOSSILICATOS
FUNCIONALIZADOS COM PROPILAMINAS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a 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

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Iago William Zapelini, realizada em 17/03/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCar)

Profa. Dra. Cristiane Assumpção Henriques (UERJ)

Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore Jensen (UNICAMP)

Profa. Dra. Edilene Deise da Silva Ferracine (UFSCar)

Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

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

**“Não vos conformeis com este mundo, mas transformais-vos pela renovação
da vossa mente”**

(Rm 12:2)

À minha esposa Anna Carla Lima Villela Zapelini
Aos meus pais Ivair Zapelini e Eliane Gonçalves Zapelini
Aos meus avós Noel Pedro Gonçalves e Maria dos Santos Gonçalves

dedico

AGRADECIMENTOS

Fazer um doutorado me ensinou muito sobre ciência. Algo muito importante e que registro neste documento com igual importância que os resultados experimentais e conclusões científicas, é de que ninguém faz nada sozinho. Um único ponto em um gráfico pode ter sido construído pelas mãos de muitas pessoas, que apoiam as realizações de forma técnica e também de forma emocional. Diante disso, agradeço a Deus pela oportunidade de realizar esse doutorado e conhecer pessoas incríveis, com as quais pude muito contar durante essa jornada:

Ao professor Dr. Dilson Cardoso, meu mestre, a quem devo muito mais do que a conquista deste doutorado. Obrigado por ter me recebido desde muito novo em seu laboratório e ter me ensinado a me tornar um cientista. Obrigado pela incomparável didática, tão rara! Receba minha declaração de admiração e respeito.

À Dra. Svetlana Mintova, com quem aprendi muito sobre síntese de zeólitas e sua caracterização, e com quem vivi momentos de muita descontração na França. Obrigado por me mostrar que a grande ciência é feita por grandes pessoas.

Aos amigos que além de ouvidos abertos e ombros firmes, também foram braços fortes que me conduziram em muitos desafios que o doutorado apresentou: Dra. Laura Lorena da Silva, Dra. Chayene Anchieta, Dra. Edilene Deise da Silva, Dr. Diógenes Honorato Piva, Dr. Sajjad Ghojavand, Dra. Juliana Floriano Silva e Dra. Kele Tatiane Gomes Carvalho.

Aos amigos do Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicadas (LACAp), pelas discussões produtivas, pelas pausas para o café, pelos churrascos e rodízios: Dra. Janaina Guedes Eid, Dr. Gustavo Medeiros de Paula, MSc. Maria Eduarda Ribeiro, Flávio Morais de Assis, MSc. Monize Picinini, Dr. Domingos Sérgio Araújo Silva, Dra. Ivana Helena Cruz, Dr. Ricardo José Passini, Dr. Vinicius de Macedo, Dra. Cristiane Alves Pereira, MSc. Jonas Albuquerque.

Ao amigo Dr. Igor Golub e sua família Darya, Nicole e Mikahil, os quais foram nossa família em Caen, tornando a estadia mais leve e bonita.

Aos colegas do LCS que contribuíram muito no maior desafio recente da minha jornada acadêmica, o estágio em pesquisa no exterior: Dr. Abdallah Amedlous, MSc. Luis Jacobo Aguilera, Dr. Aymeric Maginson, Dra. Karen Mantovani, Dr. Hugo

Cruchade, Dr. Francesco Dalena, Dr. Ahmed Omran, Dr. Hussein Nasrallah, MSc. Mohammad Fahda e Jaouad Al Atrach.

A todos os técnicos administrativos do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, em especial à Dra. Alexandra Mary Gonçalves por indispensável auxílio nos experimentos de cromatografia.

Ao Dr. Richard Landers da Unicamp pelas análises de XPS.

Ao Dr. Cauê Ribeiro da Embrapa Instrumentação de São Carlos pela disposição de nos auxiliar com análises de CHN e RMN.

Aos engenheiros do LCS pela simpatia e ajuda em meus experimentos na França: Dra. Valerie Ruaux, Dr. Hussein El-Siblani, Dra. Louwanda Lakiss, Dra. Aurelie Vicente, Dr. Jafar El-Fallah, Dr. Alexandre Vimont e Dra. Marie Lozier.

Aos membros da banca examinadora Dra. Cristiane Assumpção Henriques, Dra. Edilene Deise da Silva, Dra. Heloise Pastore e Dr. Leandro Martins pela enorme honra de ter meu trabalho por vocês avaliado.

À minha esposa MSc. Anna Carla Lima Villela pelo apoio incondicional e por ter compartilhado comigo as maiores alegrias e as maiores dificuldades durante esses anos.

Aos meus Ivair Zapelini e Eliane Gonçalves Zapelini por terem investido na minha educação. Também agradeço ao meu irmão Igor Zapelini pelos dias alegres que passamos juntos.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de doutorado (processo n. 2018/21136-1) e BEPE (processo n. 2021/08326-9) e à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES – código financeiro 001) pelos suportes financeiros desta pesquisa.

“If I have seen further, it is by standing on the shoulders of giants”

(Isaac Newton em carta para Robert Hooke, 1625)

SOBRE O AUTOR

Iago William Zapelini nasceu na cidade de Guaíra-PR, no dia 26 de fevereiro de 1993.

Em 2013 ingressou no curso de Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), concluindo-o em 2016.

Em agosto de 2013 iniciou suas atividades no Laboratório de Catálise (LabCat) da UFSCar, como bolsista de iniciação científica do programa Jovens Talentos para a Ciência CAPES, sob orientação do professor Dr. Dilson Cardoso. Posteriormente, foi bolsista FAPESP de iniciação científica, sob a mesma orientação, de agosto de 2014 a julho de 2016, onde desenvolveu projeto relacionado à síntese da sílica MCM-41 para transesterificação catalítica, o qual resultou em seu trabalho de conclusão de curso de graduação intitulado “Influência da fonte de sílica nas propriedades da [CTA]-MCM-41”, posteriormente publicado na revista *Materials* sob o título “*Effect of hydrothermal treatment on structural and catalytic properties of [CTA]-MCM-41*”.

Em 2017, ingressou como aluno de mestrado no PPGEQ-UFSCar, sendo bolsista FAPESP sob orientação do professor Dr. Dilson Cardoso, onde defendeu a dissertação “Partículas rugosas de sílica híbrida aplicadas na transesterificação catalítica”, com resultados publicados na revista *Applied Surface Science* no artigo “*Enhancing the accessibility to basic sites of as-synthesized silicas applied in catalytic transesterification*”. Durante o mestrado, coorientou dois trabalhos de conclusão de curso de graduação e um aluno de iniciação científica.

Em 2019, Iago ingressou no Doutorado em Engenharia Química do PgEQ-UFSCar, ainda sob orientação do Dr. Dilson Cardoso, onde realizou sua pesquisa como bolsista FAPESP, tendo já publicado parte dos resultados na revista *Microporous and Mesoporous Materials* no artigo “*Amine-grafted Na-LTA zeolite precursors as basic catalysts for Knoevenagel condensation*”. Esses resultados foram premiados como melhor trabalho na reunião da Federação Europeia de Associações de Zeólitas (FEZA) em 2021.

Em 2022, parte de sua pesquisa foi também executada com apoio BEPE-FAPESP no *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie (LCS)*, na *École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen (ENSICAEN)*, França, sob supervisão da Dra. Svetlana Mintova.

Em dezembro de 2022 ligo obtive projeto FAPESP de pós-doutorado aprovado, a ser iniciado em abril de 2023 sob a supervisão do professor Dr. Leandro Martins no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Até o momento, possui 8 artigos publicados em periódicos internacionais, 1 capítulo de livro e 43 trabalhos publicados em eventos nacionais ou internacionais.

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTA TESE

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

RESUMO

Neste trabalho foi explorada a funcionalização com aminopropil-trimetoxissilano (APTMS) de aluminossilicatos precursores da zeólita Na-LTA, para síntese de catalisadores básicos para a condensação de Knoevenagel. Também foi avaliada a funcionalização da zeólita H-MFI e seus precursores amorfos e semicristalinos, aluminossilicatos protônicos amorfos com diferentes razões Si/Al e também da zeólita H-BEA, para a síntese de catalisadores com propriedades ácido-base para a desacetilização do benzaldeído dimetilacetal seguida de condensação de Knoevenagel. Com relação à funcionalização da zeólita Na-LTA e seus precursores amorfos, os sólidos funcionalizados preparados com menores tempos de tratamento hidrotérmico foram mais ativos na reação devido à maior quantidade de propilamina ancorada, uma vez que possuem maior teor de silanóis superficiais. Além disso, os precursores amorfos da zeólita Na-LTA foram mais ativos, devido à maior acessibilidade dos sítios catalíticos antes do fechamento da estrutura. A funcionalização mostrou-se uma estratégia simples e eficiente para elevar a atividade de aluminossilicatos puramente sódicos na condensação de Knoevenagel. No caso da funcionalização da zeólita H-MFI e seus precursores, observou-se que uma maior seletividade ao produto de condensação de Knoevenagel (etapa que ocorre no sítio básico) é atingida para os materiais com maior quantidade de sólido amorfo. Mais uma vez, esse resultado foi atribuído à maior quantidade de amina ancorada nesses sólidos. Ao se variar a razão Si/Al dos aluminossilicatos amorfos, uma tendência de diminuição da atividade dos sítios ácidos foi observada em sólidos com maior fração de Al, o que foi explicado pelo aumento da protonação dos nitrogênios derivados do APTMS à medida em que se elevou a acidez do sólido usado na funcionalização. A zeólita H-BEA funcionalizada com APTMS foi a que apresentou maior rendimento de produto acrilato dentre todos os catalisadores testados na reação em série catalisada por ácido-base. Seu melhor desempenho foi atribuído à elevada acidez conciliada à grande quantidade de amina ancorada devido à elevada concentração de silanóis externos nesse material.

ABSTRACT

In this work, the functionalization with aminopropyl-trimethoxysilane (APTMS) of aluminosilicates precursors of the Na-LTA zeolite was explored in the synthesis of basic catalysts for the Knoevenagel condensation. The functionalization of zeolite H-MFI and its amorphous and semicrystalline precursors, amorphous aluminosilicates with different Si/Al ratios in the protonic form, and also of zeolite H-BEA, were evaluated for the synthesis of catalysts with acid-base properties for deacetalization of benzaldehyde dimethylacetal followed by Knoevenagel condensation. Regarding the functionalization of the Na-LTA zeolite and its precursors, the functionalized solids prepared with shorter hydrothermal treatment times were more active in the reaction due to the greater anchoring capacity of propylamine, since they have a higher content of surface silanols. In addition, the amorphous Na-LTA zeolite precursors were more active, due to the greater accessibility of the catalytic sites before the closure of the structure. Functionalization proved to be a simple and efficient strategy to increase the activity of purely sodium aluminosilicates in Knoevenagel condensation. In the case of the functionalization of zeolite H-MFI and its precursors, it was observed that greater selectivity to the Knoevenagel condensation product (a step that occurs in the basic site) is achieved for materials with a greater amount of amorphous solid. Once again, this result was attributed to the greater amount of amine anchored in these solids. When varying the Si/Al ratio of the amorphous aluminosilicates, a tendency towards a decrease in the activity of the acid sites was observed in solids with a higher fraction of Al, which was explained by the increase in the protonation of the nitrogen atoms derived from the APTMS as it increased the acidity of the solid used in the functionalization. The zeolite H-BEA functionalized with APTMS showed the highest yield of acrylate product among all catalysts tested in the acid-base catalyzed series reaction. Its better performance was attributed to the high acidity combined with a large amount of amine anchored due to the high concentration of external silanols in this material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da neutralização de cargas na rede zeolítica. [13]	23
Figura 2. 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 [19]	24
Figura 3. Diagrama esquemático da estrutura LTA. Adaptado de [23]	25
Figura 4. Diagrama esquemático das unidades de construção da estrutura MFI. Adaptado de [24]	26
Figura 5. (A) Representação do sistema de poros da zeólita de estrutura BEA: (a) e (b) são canais retos e (c) os canais tortuosos. [27]	26
Figura 6. Influência do teor de alumínio sobre a carga teórica localizada nos átomos de oxigênio para zeólitas protônicas (a) ou contendo Na ⁺ (b), K ⁺ (c) e Cs ⁺ (d). [13].	28
Figura 7. Esquema da ancoragem de grupos propilamina derivados de APTMS sobre aluminossilicatos sódicos (o procedimento é equivalente para os análogos protônicos).	29
Figura 8. Esquema da funcionalização da zeólita NaX com APTMS e conversão na reação de condensação do HMF com acetona. Adaptado de [8]	29
Figura 9. Esquema da funcionalização de zeólitas com grupos amino através da ancoragem com alcoxissilanos, aplicadas na reação de desacetilação seguida de condensação de Knoevenagel. Adaptado de [7]	31
Figura 10. (a) Difractogramas de raios-X ao longo da síntese da zeólita MFI. (b) Conversão do triisopropilbenzeno (TIPBz) com as amostras sintetizadas em diferentes tempos. Adaptado de [40].	34
Figura 11. (a) Quantificação da acidez de Lewis e Brønsted e acidez total dos aluminossilicatos precursores da zeólita ZSM-5. (b) Relação entre TOF e cristalinidade dos materiais obtidos. [41]	34
Figura 12. Estruturas moleculares dos silanos MPATMS e DMAPTMS usados na funcionalização da zeólita H-BEA.	39
Figura 13. Esquema da linha Schlenk usada na funcionalização da zeólita H-BEA.	40
Figura 14. (A) Difractogramas de raios-X dos aluminossilicatos sódicos preparados com diferentes tempos de cristalização para formação da LTA. (B) Curva de cristalização da zeólita NaA.	45

Figura 15. Difratoogramas de raios-X dos aluminossilicatos tratados com APTMS. ...	46
Figura 16. Micrografias eletrônicas de varredura dos aluminossilicatos sódicos (acima) e tratados com APTMS (abaixo) após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico durante a cristalização da zeólita 4A.	47
Figura 17. Isotermas de adsorção de CO ₂ a 273K (A) e de N ₂ a 77K (B) sobre os aluminossilicatos não tratados com APTMS.	48
Figura 18. (A) Espectros Raman dos aluminossilicatos não tratados com APTMS (B) Posição do sinal relativo às espécies 4MR após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.....	49
Figura 19. (A) Espectros de infravermelho dos aluminossilicatos formados durante a síntese da LTA sódica e (B) posição da banda <i>v_{assim}</i> Si-O-(T) observada nos diferentes tempos de síntese.	50
Figura 20. Espectros de ²⁷ Al MAS-RMN dos aluminossilicatos não tratados com APTMS.....	52
Figura 21. Espectros de ²⁹ Si MAS-RMN dos aluminossilicatos obtidos com 0 (A) e 120 min (B) de tratamento hidrotérmico, antes e depois do tratamento com o silano.....	53
Figura 22. (A) Comparação entre as conversões obtidas com os aluminossilicatos na forma sódica e na forma funcionalizada com aminas. (B) Comparação entre as isotermas de fisissorção de CO ₂ das amostras de zeólita 4A totalmente cristalizadas tratada e não tratada com APTMS.	55
Figura 23. (A) Cinética da condensação de Knoevenagel catalisada pela amostra NH-0. (B) Teste de estabilidade catalítica da amostra NH-0.	56
Figura 24. (A) Difratoogramas de raios-X experimentais e refinados das amostras H-x e (B) ampliação do difratograma da amostra H-7 com asteriscos indicando o início da cristalização da MFI.	57
Figura 25. Difratoogramas de raios-X das amostras NH-x (amostras H-X após o tratamento com APTMS).	58
Figura 26. Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77K sobre as amostras H-x.	59
Figura 27. Micrografias de varredura das amostras H-x.....	59
Figura 28. (a) Espectros de infravermelho das amostras H-X após a dessorção de piridina quimissorvida a 150 °C e 350 °C e (b) curvas de sítios de Brønsted (Py-H ⁺) remanescentes após a dessorção em diferentes temperaturas.	61
Figura 29. Espectros de ressonância magnética nuclear de ²⁷ Al das amostras H-x.	63

Figura 30. Espectros ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras H-x normalizados.....	64
Figura 31. Espectros de infravermelho na região dos grupos hidroxila das amostras H-x desidratadas a 350 °C por 12 h em vácuo secundário.	65
Figura 32. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras protônicas amorfa e completamente cristalizada antes e depois do tratamento com APTMS.....	66
Figura 33. Conversões de benzaldeído dimetilacetal (A), TOFs da etapa de desacetilização ácida (B), seletividades (C) e rendimentos (D) de fenilacrilato de etila após 2 h e 4 h de reação.....	68
Figura 34. Estabilidade catalítica da amostra NH-0 em 4 sucessivos usos na reação de desacetilização seguida de condensação de Knoevenagel.	69
Figura 35. Espectros de FTIR na região das hidroxilas obtidos in situ após desidratação a 350 °C por 12 h sob vácuo secundário.	71
Figura 36. Conversões de benzaldeído dimetilacetal (A), seletividades (B) e rendimentos (C) de fenilacrilato de etila após 2 h das amostras NH-0-y em função da quantidade de sítios de Brønsted no precursor protônico.	73
Figura 37. (A) Comparação entre as conversões das amostras H-0-y e H-0-x na etapa de desacetilização ácida durante 2 h de reação. (B) Cinética da conversão de benzaldeído dimetilacetal catalisada pelas amostras H-0-10 e H-0-25 a 80 °C.....	74
Figura 38. Esquema da interação entre o nitrogênio da propilamina e o sítio ácido de Brønsted.....	75
Figura 39. Espectros de XPS N1s das amostras (A) NH-0-10 e (B) NH-0-25.	75
Figura 40. (A) Espectro de infravermelho na região das hidroxilas da amostra H-BEA desidratada a 350 °C por 12 h sob vácuo secundário. (B) Espectros de infravermelho com piridina quimissorvida sobre a amostra H-BEA após a dessorção a 150 °C e 350 °C.	77
Figura 41. Difrátogramas de raios-X da amostra H-BEA antes e depois do tratamento com APTMS.	78
Figura 42. Conversões de benzaldeído dimetilacetal (A), seletividades (B) e rendimentos (C) de fenilacrilato de etila após 2 h das amostras NH-x comparadas com a amostra NH-BEA.....	79

Figura 43. Conversões de benzaldeído dimetilacetal (A), seletividades (B) e rendimentos (C) de fenilacrilato de etila após 2 h de reação das amostras NH-BEA funcionalizadas na ausência (NH-BEA/Vac) e presença (NH-BEA/H₂O) de água. ...82

Figura 44. Conversões de benzaldeído dimetilacetal (A), seletividades (B) e rendimentos (C) de fenilacrilato de etila após 2 h de reação catalisada por zeólita H-BEA funcionalizada com diferentes grupos propilamina.83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Conversão e seletividade da reação ácido-base das zeólitas funcionalizadas com sítios básicos (Figura 9). Adaptado de [7]	32
Tabela 2. Propriedades texturais dos aluminossilicatos não tratados com APTMS obtidos pelo método t-plot e Dubinin.	48
Tabela 3. Composição química dos aluminossilicatos não tratados com APTMS após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.	51
Tabela 4. Teores de carbono e nitrogênio obtidos pela análise química elementar dos aluminossilicatos tratados com APTMS.	53
Tabela 5. Quantificação de fase nas amostras H-x obtidas por refinamento de Rietveld.	57
Tabela 6. Volumes de microporos (V_{micro}) e superfícies externas (S_{ext}) das amostras H-x derivadas de suas isotermas de fisissorção de nitrogênio à 77K aplicando o método t-plot.	60
Tabela 7. Composição química e acidez de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS) das amostras H-x.	61
Tabela 8. Teores de carbono e nitrogênio nas amostras NH-x determinados por análise química elementar (CHN).	63
Tabela 9. Composição química e acidez de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS) das amostras H-0-y.	71
Tabela 10. Teores de nitrogênio nas amostras NH-0-y determinados por análise química elementar CHN.	72
Tabela 11. Teores de Si, Al e N e resultados das deconvoluções dos espectros de ^{29}Si RMN das amostras BEA antes e depois da funcionalização com APTMS.	81

LISTA DE ABREVIATURAS

BAS: *Brønsted Acid Site*, Sítio Ácido de Brønsted

BDA: Benzaldeído Dimetilacetal

DRX: Difractometria de raios-X

FTIR: *Fourier Transform Infrared*, Infravermelho com Transformada de Fourier

LAS: *Lewis Acid Site*, Sítio Ácido de Lewis

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

TOF: *Turnover Frequency*, Frequência de Reação

XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 ZEÓLITAS	23
2.1.1 Zeólitas de estrutura LTA	24
2.1.2 Zeólitas de estrutura MFI	25
2.1.3 Zeólitas de estrutura BEA	26
2.2 BASICIDADE DE ZEÓLITAS	27
2.3 ZEÓLITAS COM SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS	30
2.4 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE PRECURSORES AMORFOS E SEMICRISTALINOS DE ZEÓLITAS	32
3 OBJETIVOS	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 PREPARAÇÃO DOS ALUMINOSSILICATOS SÓDICOS E PROTÔNICOS ...	37
4.1.1 Cristalização da zeólita 4A	37
4.1.2 Cristalização da zeólita Na-MFI e produção das formas protônicas	37
4.1.3 Síntese de aluminossilicatos protônicos amorfos com diferentes razões Si/Al	38
4.1.3 Obtenção da forma protônica da zeólita comercial H-BEA	38
4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS ALUMINOSSILICATOS	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS PREPARADOS	40
4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	42
4.4.1 Condensação de Knoevenagel	42
4.4.2 Desacetalação do benzaldeído dimetilacetal seguida de condensação de Knoevenagel	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL CATALISADA POR ALUMINOSSILICATOS PRECURSORES DA ZEÓLITA 4A FUNCIONALIZADOS COM PROPILAMINA	45
5.2 ZEÓLITA H-MFI E SEUS PRECURSORES AMORFOS E SEMICRISTALINOS FUNCIONALIZADOS COM APTMS PARA CATÁLISE ÁCIDO-BÁSICA	57

5.3 ALUMINOSSILICATOS PROTÔNICOS AMORFOS DE DIFERENTES RAZÕES Si/Al FUNCIONALIZADOS COM APTMS PARA CATÁLISE ÁCIDO-BÁSICA	69
5.4 ZEÓLITA H-BEA FUNCIONALIZADA COM APTMS COMO CATALISADOR ÁCIDO-BASE NA DESACETALIZAÇÃO SEGUIDA DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL	76
5.4.1 O efeito da presença de água durante a funcionalização da H-BEA com APTMS	80
5.4.2 Zeólita H-BEA funcionalizada com silanos contendo diferentes grupos propilamina	82
6 CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE 1 – FIGURAS E TABELAS SUPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.1	94
APÊNDICE 2 – FIGURAS SUPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.2	95
APÊNDICE 3 – FIGURAS SUPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.3	97
APÊNDICE 4 – FIGURAS SUPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.4	98
APÊNDICE 4 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	99

1 INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos que podem apresentar acidez de Brønsted quando na forma protônica ou basicidade quando contendo outros cátions metálicos de compensação, o que as torna uma classe de materiais bastante versátil para aplicações catalíticas. À medida que a estrutura microporosa da zeólita vai sendo formada, a quantidade de sítios ácidos ou básicos se torna maior, entretanto, em paralelo, ocorre o confinamento dos sítios ácidos e básicos no interior da estrutura zeolítica [1], reduzindo sua acessibilidade, o que é evidenciado pela queda de atividade em algumas reações fortemente influenciadas pela difusão nos microporos. Nesse sentido, materiais menos cristalizados podem apresentar, em diversas reações, maior atividade catalítica [2,3].

Essa classe de aluminossilicatos parcialmente formados tem recebido especial atenção nos últimos anos como uma classe promissora de catalisadores para reações com moléculas volumosas [4,5]. Os precursores zeolíticos apresentam também grande quantidade de silanóis superficiais [6], que podem ser utilizados para a ancoragem de grupos funcionais orgânicos, como aminas derivadas de silanos, inserindo propriedades básicas em aluminossilicatos protônicos [7] ou ainda adicionando sítios básicos extras em aluminossilicatos sódicos [8].

Estudos anteriores apontam que uma das reações que apresenta maior atividade catalítica em precursores amorfos de zeólitas é a condensação de Knoevenagel [2]. Trata-se de uma reação de condensação entre aldeídos ou cetonas e compostos metilênicos ativados, sendo uma reação de formação de ligações C-C muito utilizada em química fina [9], especialmente na preparação de intermediários para fabricação de cosméticos, perfumes e produtos farmacêuticos [10]. É também utilizada como uma reação modelo para avaliação de catalisadores com propriedades básicas [11]. De forma geral é realizada utilizando bases em fase homogênea, como piridina ou piperidina como catalisadores [12], mas também pode ser realizada via catálise heterogênea por zeólitas sódicas com alto teor de alumínio, as quais possuem propriedades básicas [13].

Com relação aos aluminossilicatos com propriedades ácido-base, a inserção de aminas em sólidos ácidos porosos pode aumentar a restrição difusional que os mesmos apresentam, conforme relatado na funcionalização de zeólitas H-ZSM-5 com

aminopropil-trimetoxissilano para síntese de catalisadores bifuncionais para a desacetalação do benzaldeído dimetilacetal seguida de condensação de Knoevenagel com acetato de etila [7]. Nesse caso, o uso de zeólitas parcialmente cristalizadas ou ainda seus precursores amorfos pode ser uma estratégia eficiente para a melhoria de sua atividade catalítica.

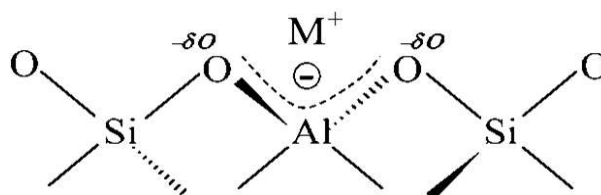
Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de zeólitas e seus precursores amorfos e parcialmente cristalizados, com propriedades básicas e ácido-básicas, preparadas através da funcionalização dos aluminossilicatos sódicos e protônicos com aminopropil-trimetoxissilano, um silano contendo nitrogênio básico. Foi avaliado o efeito da cristalização da estrutura zeolítica sobre as propriedades físico-químicas dos sólidos, bem como em sua atividade catalítica na condensação de Knoevenagel e na desacetalação do benzaldeído dimetilacetal seguida de condensação de Knoevenagel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ZEÓLITAS

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos de estrutura cristalina constituídas de tetraedros de silício e alumínio ligados por um oxigênio em comum. De acordo com a regra de Löwenstein [14], a presença de dois alumínio em posições tetraédricas vizinhas, ou seja, ligações do tipo Al-O-Al são proibidas, de tal forma que a menor razão Si/Al para uma zeólita é igual a 1. Dado o caráter trivalente o alumínio, sua coordenação com quatro átomos de oxigênio gera uma carga negativa na rede, formando o ânion aluminato (AlO_4^-) (Figura 1). Essa carga negativa é neutralizada por cátions de compensação (M^+), o que irá definir as propriedades da zeólita: na forma protônica ($\text{M}^+ = \text{H}^+$) são materiais com acidez de Brønsted e na forma contendo cátions de metais ou ainda cátions orgânicos são materiais com basicidade de Lewis [15].

Figura 1. Esquema da neutralização de cargas na rede zeolítica. [13]

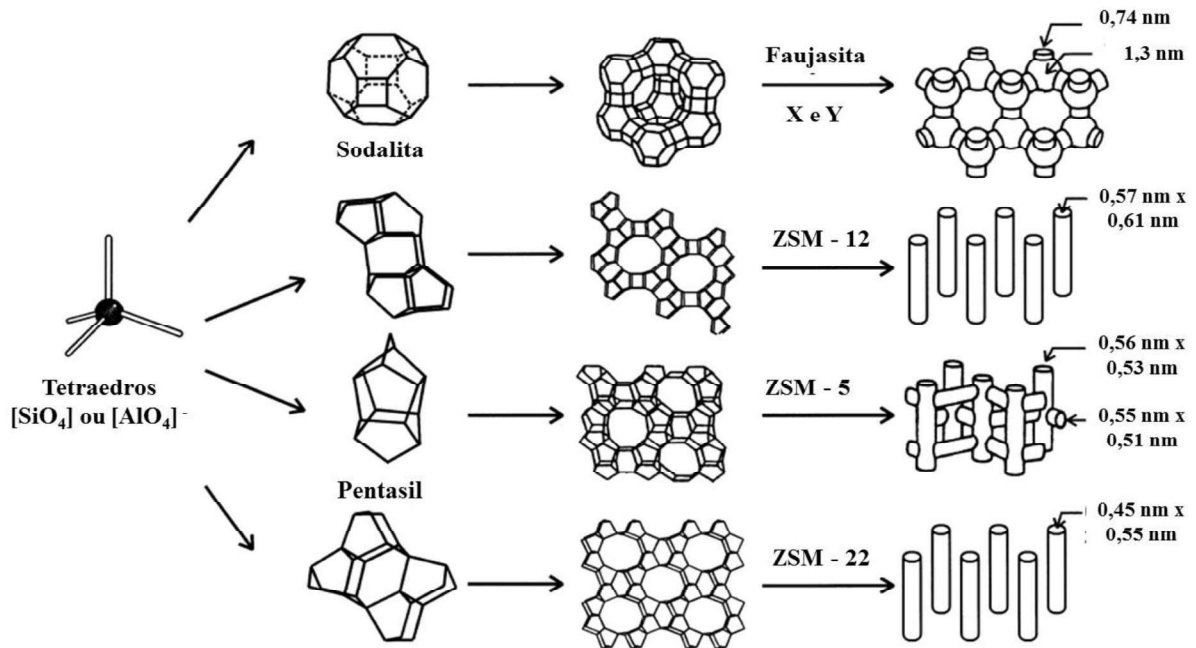


A conexão dos tetraedros de Si e Al (TO_4 , T = Si ou Al), os quais são chamados de unidades primárias de construção, é responsável pela configuração tridimensional das zeólitas. Devido à flexibilidade das ligações T-O-T, a interconexão dessas unidades gera uma rede polimérica contendo poros na dimensão de microporos (menores que 2 nm) que podem assumir diferentes configurações (Figura 2), conferindo elevada área superficial e a capacidade de peneiramento molecular às zeólitas [16].

Essas estruturas possuem poros compatíveis com muitas moléculas processadas pela indústria, capacidade de troca iônica nos cátions de compensação, de adsorção e alta estabilidade térmica [16]. Além disso, a propriedade catalítica da zeólita pode ser facilmente modelada, gerando sítios ácidos ou básicos de força e quantidade variáveis, bem como a possibilidade de inserção de sítios de outra característica, como sítios metálicos [15]. Devido a essas propriedades, as zeólitas

possuem diversas aplicações industriais, como craqueamento do petróleo, alquilação de aromáticos, isomerização de xilenos, purificação e secagem de gases industriais, tratamento da dureza da água [17,18].

Figura 2. 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 [19]



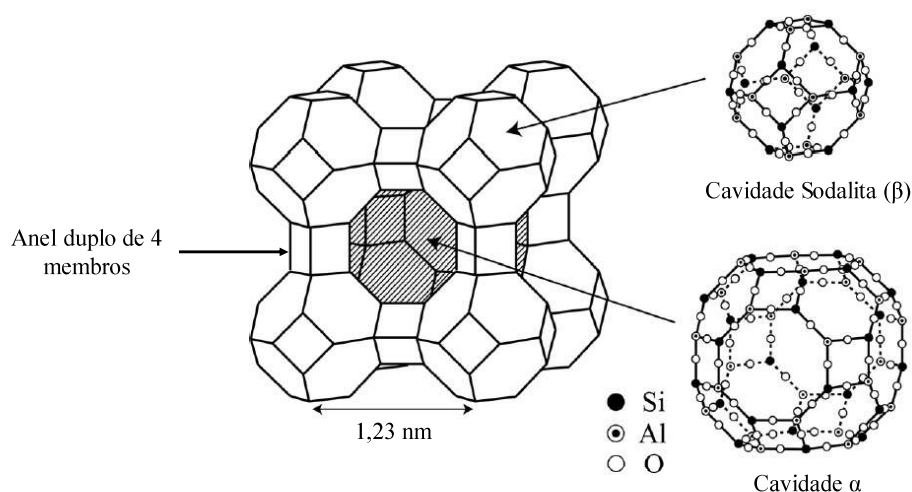
2.1.1 Zeólitas de estrutura LTA

A zeólitas do grupo de estrutura LTA (*Linde Type A*), também chamadas de zeólita A, possuem normalmente razão Si/Al igual a 1. Normalmente sua síntese produz zeólitas na forma sódica, porém outras formas podem ser produzidas por troca catiônica [20]. Sua estrutura cristalina pode ser descrita pela junção de dois poliedros: um de arranjo cúbico simples formado pela junção de dois anéis de 4 membros (4MR, sendo 4 tetraedros TO_4) e outro composto por um octaedro composto de 24 membros TO_4 chamado de cavidade sodalita, conforme ilustrado na Figura 3. A união das cavidades sodalitas pelas faces quadradas através dos anéis duplos de quatro membros gera uma cavidade α , com diâmetro interno igual a 1,23 nm, cujo acesso é limitado por 8 átomos de oxigênio, resultando em uma abertura livre de 0,4 nm (quando na forma sódica).

A abertura efetiva do microporo da zeólita A é definida de acordo com o cátion de compensação, sendo a zeólita 3A a forma potássica (diâmetro do poro de aproximadamente 0,3 nm), a zeólita 4A a forma sódica (diâmetro do poro de aproximadamente 0,4 nm) e a zeólita 5A a forma cálcica (diâmetro do poro de aproximadamente 0,5 nm) [20].

Por possuir uma alta fração de alumínio de rede, a concentração de cátions na estrutura da zeólita A é elevada, tornando essa zeólita bastante hidrofílica. Devido a essa característica uma das principais aplicações da zeólita A é a secagem de gases [21] ou a troca iônica no abrandamento de água [22].

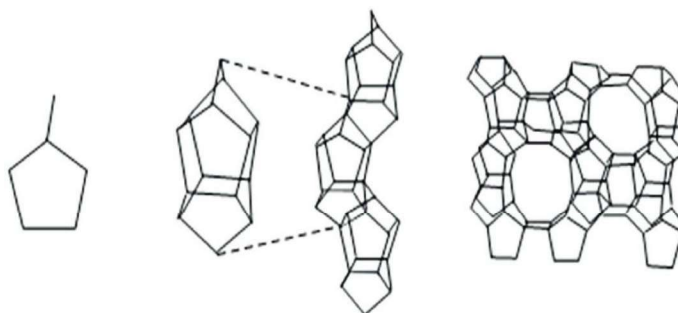
Figura 3. Diagrama esquemático da estrutura LTA. Adaptado de [23]



2.1.2 Zeólitas de estrutura MFI

A zeólita denominada comercialmente de ZSM-5, de estrutura MFI, possui abertura de poros em torno de 0,5 nm e alto teor de silício ($Si/Al > 11$). Sua rede zeolítica é formada por anéis de 5 membros, que geram unidades secundárias de construção (USC) com 8 anéis conectados (Figura 4) [24]. Essa zeólita é amplamente utilizada na indústria, em processos de craqueamento catalítico fluido (FCC), hidrocrackeamento, isomerização, alquilação e reforma [25]. No processo FCC sua aplicação se dá como aditivo, aumentando a octanagem da gasolina [26]. Os poros dessa estrutura são formados por anéis de 10 membros dispostos em dois sistemas de canais com aberturas em torno de 0,55 nm (Figura 2).

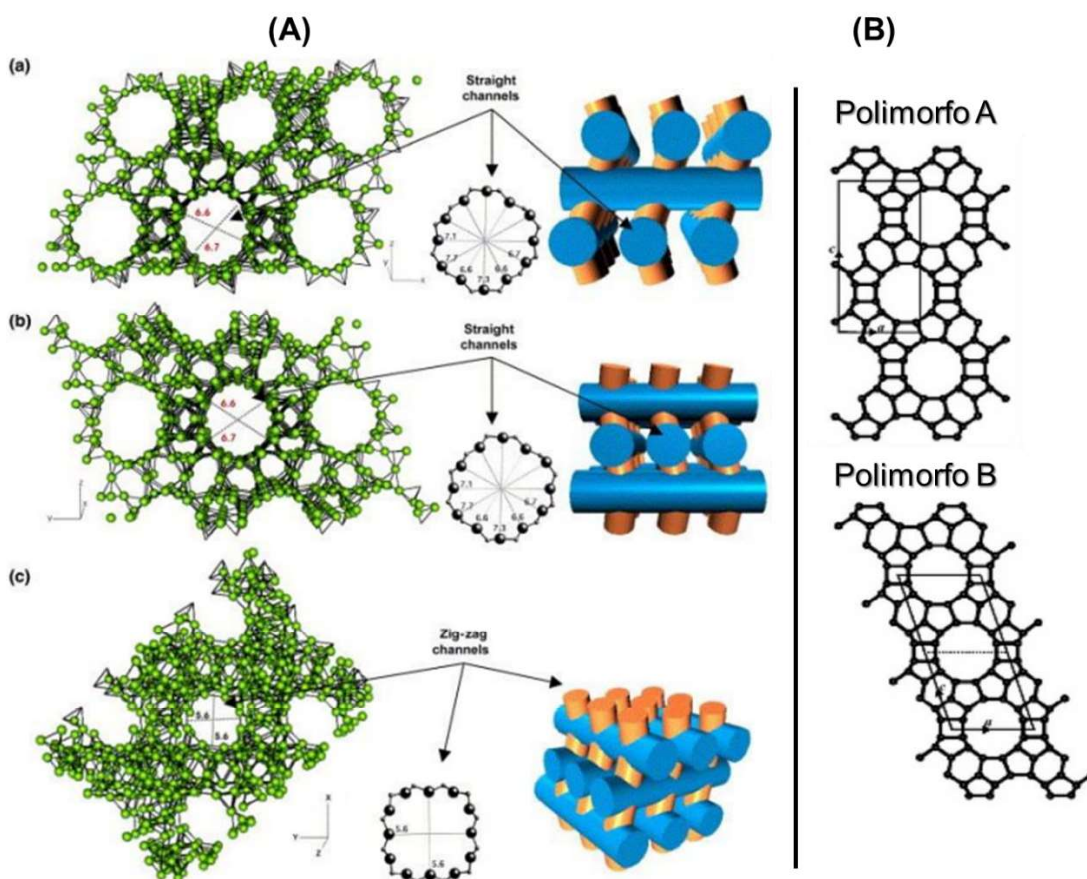
Figura 4. Diagrama esquemático das unidades de construção da estrutura MFI. Adaptado de [24]



2.1.3 Zeólitas de estrutura BEA

A zeólita beta foi a primeira peneira molecular de elevada razão Si/Al sintetizada com poros grandes. Esses sólidos, de estrutura BEA, possuem canais tridimensionais interconectados com aberturas elípticas de poros de anéis de 12 membros, com diâmetro livre de 0,66 x 0,67 nm nos canais retos e 0,56 x 0,56 nm nos canais tortuosos, conforme ilustrado na Figura 5A [27].

Figura 5. (A) Representação do sistema de poros da zeólita de estrutura BEA: (a) e (b) são canais retos e (c) os canais tortuosos. [27]



De estrutura complexa, trata-se do intercrescimento de dois polimorfos A e B (Figura 5B). O polimorfo A é formado por um par de enantiômeros dos grupos espaciais $P4_122$ e $P4_322$ arranjados de forma ininterrupta, ou seja, com empilhamento RRR (direita) e LLL (esquerda). O polimorfo B é aquiral, pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$, com empilhamento alternado RLRL [28]. Normalmente a proporção entre os dois polimorfos no sólido é próxima de 1. O intercrescimento dos polimorfos A e B é desordenado, e responsável pela geração de uma grande quantidade de defeitos silanóis nesse material [28,29], os quais tem sido bastante utilizados para a modificação química da zeólita através da introdução de heteroátomos [30], na funcionalização com aminosilanos para captura de CO_2 [31] e também como sítios ácidos de Lewis fracos em catálise [29].

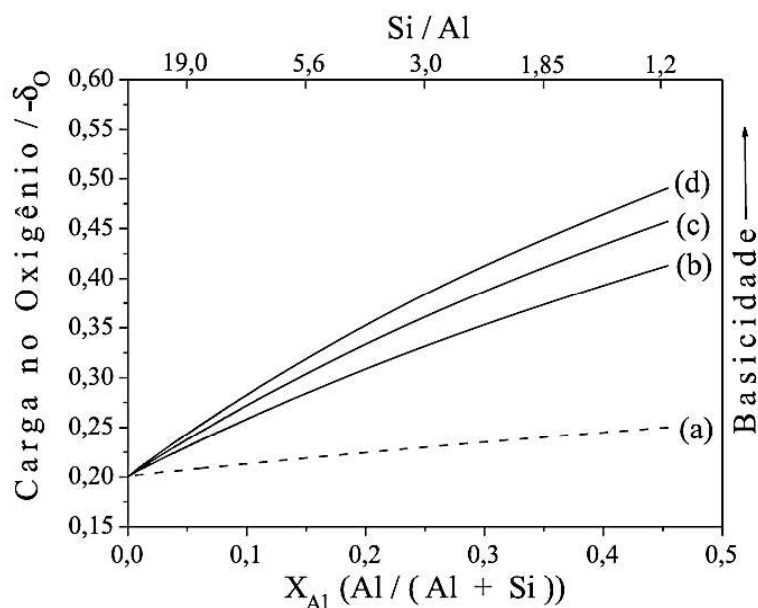
2.2 BASICIDADE DE ZEÓLITAS

O caráter básico das zeólitas é relacionado com os ânions oxigênio gerados na inserção de átomos de alumínio na estrutura zeolítica. Por se tratarem de sítios estruturais, quanto maior o número de átomos de alumínio na estrutura, maior o número de sítios básicos da zeólita [32]. Além do aumento no número de sítios básicos da estrutura zeolítica com o aumento da fração de alumínio ocorre também um aumento na força básica dos sítios. Isso 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 ânions oxigênio [33], conforme ilustrado na Figura 6. Esse resultado justifica o uso de zeólitas com baixa razão Si/Al, como as zeólitas Na-LTA e Na-X, em catálise básica.

Esses sítios básicos estão localizados próximos aos cátions compensadores de carga, formando um par iônico do tipo ácido-base conjugados, o que permite concluir que a basicidade do ânion oxigênio depende especialmente da acidez do cátion compensador de carga [34]. Assim, quanto menor a acidez do cátion de compensação, maior a basicidade gerada pelo ânion oxigênio. Na série dos metais alcalinos, a acidez dos cátions correspondentes reduz à medida que seu raio iônico aumenta, devido à diminuição da densidade de carga catiônica. Portanto, a basicidade de zeólitas trocadas com cátions de metais alcalinos aumenta na seguinte sequência: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ (Figura 6) [33,34]. A troca iônica dos cátions Na^+ de

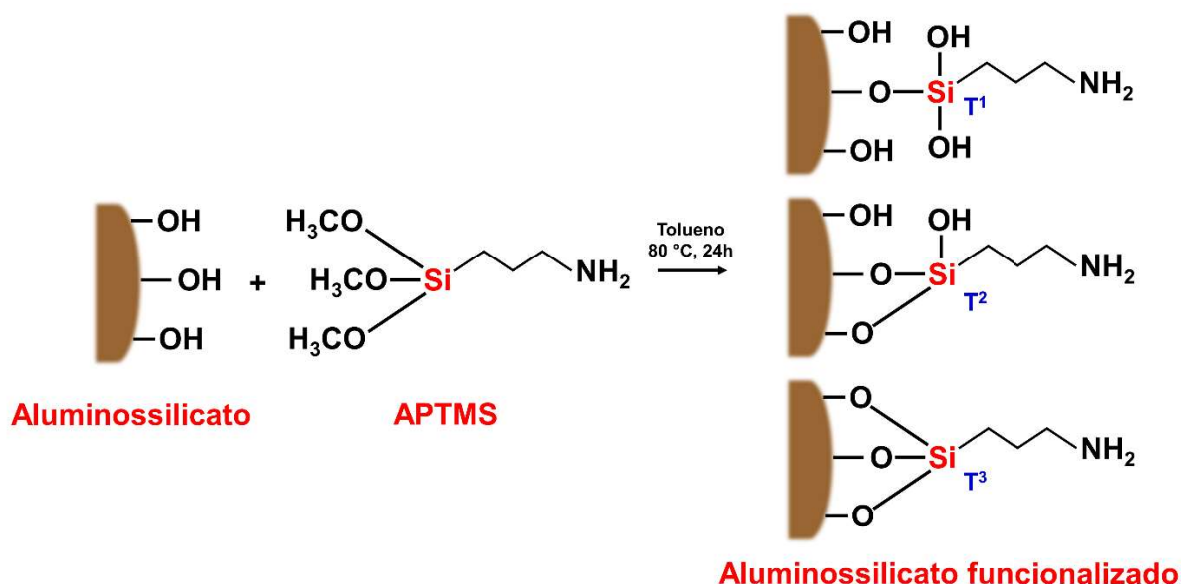
compensação por cátions de maior volume tem sido bastante explorada como estratégia de aumento da basicidade de zeólitas para aplicações em reações via catálise básica, como a condensação de Knoevenagel. Pode-se citar o uso de cátions da série dos metais alcalinos, com maior atividade para zeólitas trocadas com céσιο [35], ou mais recentemente o uso de cátions amônio n-substituídos [36] ou de alquilamônio lineares [37].

Figura 6. Influência do teor de alumínio sobre a carga teórica localizada nos átomos de oxigênio para zeólitas protônicas (a) ou contendo Na⁺ (b), K⁺ (c) e Cs⁺ (d). [13]



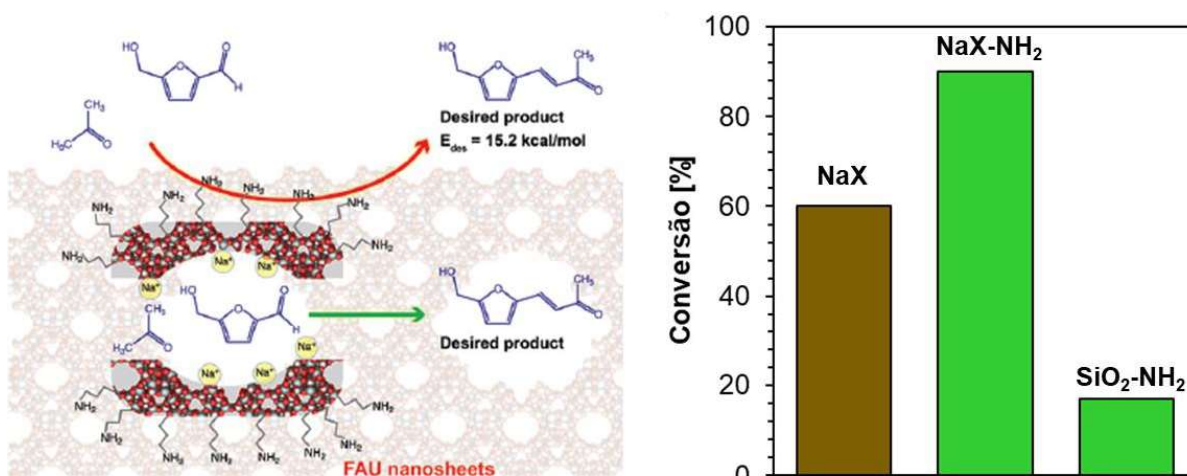
A funcionalização de zeólitas via ancoragem de aminas, através da reação com silanos contendo nitrogênios básicos, como é o caso do aminopropil-trimetoxisilano (APTMS), também é uma forma de elevar a quantidade de sítios básicos de zeólitas. Esse processo se dá através da hidrólise de grupos ortossilicatos de silanos que contém o grupo funcional de interesse e por meio da reação do ortossilicato com os silanóis superficiais do sólido (Figura 7). Os diferentes graus de ancoragem, através de uma (T¹), duas (T²) ou três (T³) ligações do silano com o aluminossilicato, podem ser determinados pela técnica de ²⁹Si RMN [38].

Figura 7. Esquema da ancoragem de grupos propilamina derivados de APTMS sobre aluminossilicatos sódicos (o procedimento é equivalente para os análogos protônicos).



Resultados da literatura mostram que zeólitas de estrutura FAU, na forma de nano-folhas, funcionalizadas com APTMS apresentam maior atividade catalítica na condensação aldólica do HMF com acetona do que a zeólita precursora sódica não funcionalizada (Figura 8) [8]. Os autores atribuíram o aumento da atividade ao fato de que com a ancoragem de propilamina, sítios básicos extras são adicionados à zeólita, mostrando que essa técnica é eficiente para aumentar a atividade em catálise básica.

Figura 8. Esquema da funcionalização da zeólita NaX com APTMS e conversão na reação de condensação do HMF com acetona. Adaptado de [8]



Os resultados de Yutthalekha e colaboradores (2017) mostraram ainda que, ao ancorar propilamina numa sílica amorfa, as conversões são bem menores que aquelas alcançadas quando o sólido para ancoragem foi uma zeólita, demonstrando que a basicidade inicial do sólido tem efeito positivo sobre a atividade catalítica desse sólido quando funcionalizado.

A ancoragem de aminas em zeólitas também tem sido utilizada em aplicações de adsorção de CO₂ [39] e para imobilização de nanopartículas metálicas [40].

2.3 ZEÓLITAS COM SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS

Catalisadores multifuncionais tem recebido especial atenção devido à sua capacidade de realizar reações em série em um único reator, reduzindo o tempo do processo, o uso de reagentes, a geração de subprodutos e a necessidade de etapas de purificação e separação de intermediários químicos [41]. Uma classe importante desses catalisadores é a dos materiais com propriedades ácido-base, capazes de ativar eletrófilos e nucleófilos.

Como exemplos de reações em série que ocorrem em sítios de diferente caráter químico, pode-se citar a produção de flavorizantes baseados em furanos, como a síntese de ésteres com cheiro de rosa através da epoxidação do linalol em sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, o que normalmente é realizado pela enzima epoxidase. Essa reação pode ser catalisada pela zeólita Ti-Al-Beta, com 100% de seletividade [42]. Outro exemplo com zeólitas contendo sítios ácidos de Brønsted e de Lewis é a síntese da gama-valerolactona (GVL) através do furfural, uma molécula plataforma oriunda de biomassa [43].

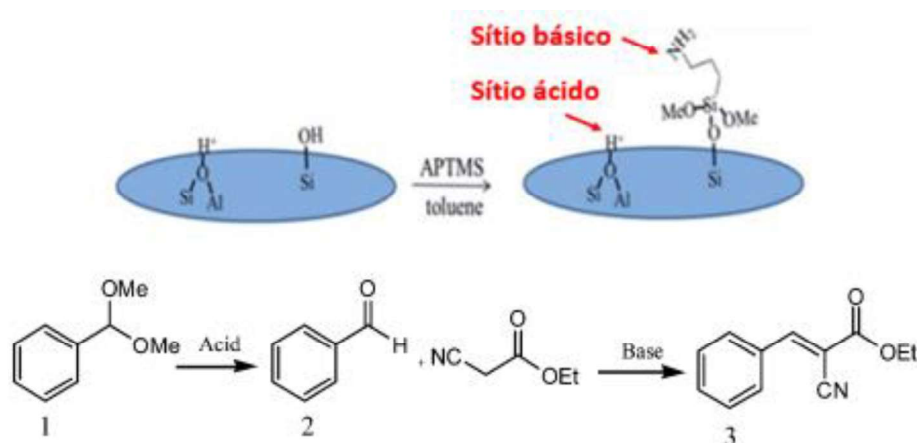
A síntese do hidroximetilfurfural (HMF) a partir da glicose é um exemplo importante de reações em série que ocorrem via catálise com sítios ácidos e básicos. O HMF é uma molécula também derivada da biomassa, importante intermediário para a síntese de diversos biocombustíveis e produtos químicos [41]. Essa reação pode ser catalisada em um reator bifásico (líquido-sólido) contendo zeólita Sn-BEA, como catalisador básico e HCl como catalisador ácido [44].

Ainda na valorização da biomassa, a síntese simultânea de biodiesel e solketal através de ésteres de triglicerídeos (óleos vegetais) é um exemplo de processo em série do tipo ácido-base. O sítio básico é responsável pela produção do biodiesel

através da reação de transesterificação, gerando como coproduto o glicerol, que pode ser convertido em solketal através da reação com acetona no sítio ácido. Esse processo permite agregar valor ao glicerol, além de produzir um composto facilmente separável por destilação [45].

A eficiência de reações via catálise ácido-base, quando ocorrem em fase homogênea, é prejudicada pela neutralização natural do ácido pela base. Inserir esses sítios em um suporte sólido, como sílicas mesoporosas ou zeólitas, permite obter distância espacial suficiente entre os sítios, de forma que ambos possam efetuar seu papel catalítico. Considerando a propriedade ácida de zeólitas na forma protônica, a inserção de grupos básicos orgânicos em sua estrutura é uma estratégia eficiente para se obter catalisadores ácido-básicos ativos e estáveis [46,47]. Gee colaboradores em 2014 exploraram a inserção de grupos propilamina na zeólita H-ZSM-5 contendo mesoporos, gerando um catalisador bifuncional para a reação de desacetalação seguida de condensação de Knoevenagel (Figura 9) [7].

Figura 9. Esquema da funcionalização de zeólitas com grupos amino através da ancoragem com alcóxissilanos, aplicadas na reação de desacetalação seguida de condensação de Knoevenagel. Adaptado de [7]



A presença dos mesoporos na estrutura da zeólita foi fundamental para a conversão completa ao produto desejado, o trans- α -cianocinamato de etila (ou fenilacrilato de etila), uma molécula volumosa (Tabela 1). A geração de mesoporos em zeólitas é uma técnica bastante estudada atualmente, a fim de se reduzir limitações difusionais. Porém essa técnica exige etapas de tratamento nos materiais,

tornando sua síntese mais demorada e reduzindo o rendimento final de catalisador, além de provocar perda de acidez [48].

Tabela 1. Conversão e seletividade da reação ácido-base das zeólitas funcionalizadas com sítios básicos (Figura 9). Adaptado de [7]

Catalisador	Conversão de 1 [%]	Seletividade a 2 [%]	Seletividade a 3 [%]
ZSM-5-0.2NH	100	100	0
Meso-ZSM-5-0.2NH	100	0	100
Meso-ZSM-5-0.5NH	94	17	83
Meso-ZSM-5-2.0NH	73	49	51

A funcionalização de zeólitas através da ancoragem de aminas como a propilamina derivada do APTMS pode aumentar as restrições difusionais pré-existentes em zeólitas devido ao bloqueio parcial dos microporos. Os autores mostraram uma queda na atividade catalítica quando o teor de amina ancorada foi aumentado acima de certo nível (Tabela 1), o que foi atribuído à obstrução dos poros pelas moléculas do silano, reduzindo a acessibilidade aos sítios catalíticos.

2.4 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE PRECURSORES AMORFOS E SEMICRISTALINOS DE ZEÓLITAS

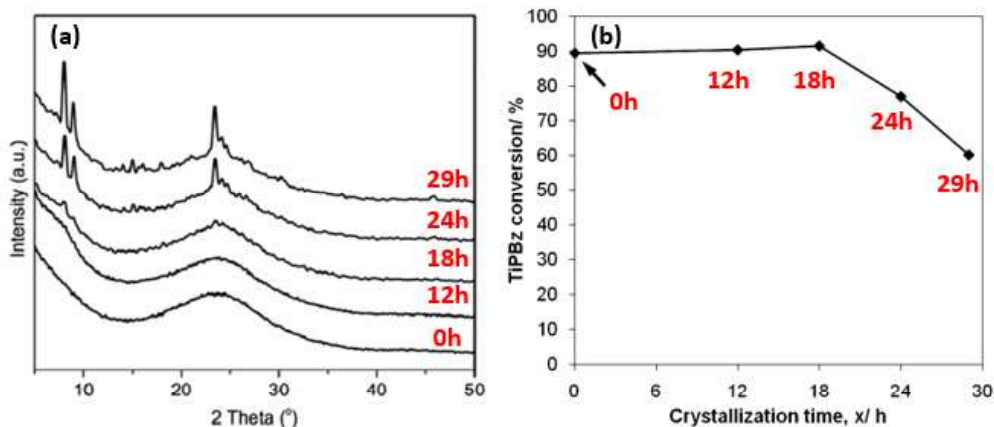
Devido à sua estrutura microporosa, cujos poros tem dimensão nanométrica, a aplicação de zeólitas em catálise fica limitada a reações que envolvam moléculas de diâmetro cinético menor que seus poros. Nesse sentido, quando se pretende trabalhar com moléculas de tamanho elevado, como aquelas derivadas de biomassa, deve-se empregar estratégias para reduzir a limitação difusional [49]. Uma abordagem bastante difundida e eficiente na diminuição de restrições difusionais em zeólitas é através da geração de mesoporos nesses materiais, seja com estratégias de tratamento pós-síntese (*top-down strategies*) ou ainda durante a síntese das estruturas (*bottom-up strategies*) [50]. Essas zeólitas chamadas hierarquicamente estruturadas possuem atividade catalítica melhorada em diversas reações que envolvem moléculas volumosas, devido ao aumento da acessibilidade aos sítios catalíticos pela presença de mesoporos [47,49,51].

Outra forma de se melhorar a difusão de moléculas sobre zeólitas é a partir da redução do tamanho de partícula, o que proporciona a elevação da área externa e permite alcançar maiores atividades catalíticas. Zeólitas Na-X nanométricas aplicadas na condensação de Knoevenagel são mais ativas que as zeólitas micrométricas, devido à sua maior área externa [36,52]. Essas zeólitas podem ser obtidas através da redução do tempo de tratamento hidrotérmico para a cristalização dos aluminossilicatos [2].

Tendo em vista o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico e da cristalinidade de zeólitas, trabalhos recentes da literatura mostraram que o uso de zeólitas parcialmente cristalizadas, com ordenamento de curto alcance, apresentam melhorias na atividade catalítica em muitas reações de moléculas volumosas [1,2,4]. Inagaki et al. (2014) [2] estudaram a cinética de cristalização da zeólita Na-X a fim de relacionar os diferentes estágios de formação da estrutura zeolítica com a atividade catalítica na condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. Os autores mostram que os aluminossilicatos amorfos formados durante o período de indução possuem atividade catalítica crescente, passando por um máximo na iminência da formação da estrutura zeolítica, observada por difração de raios-X.

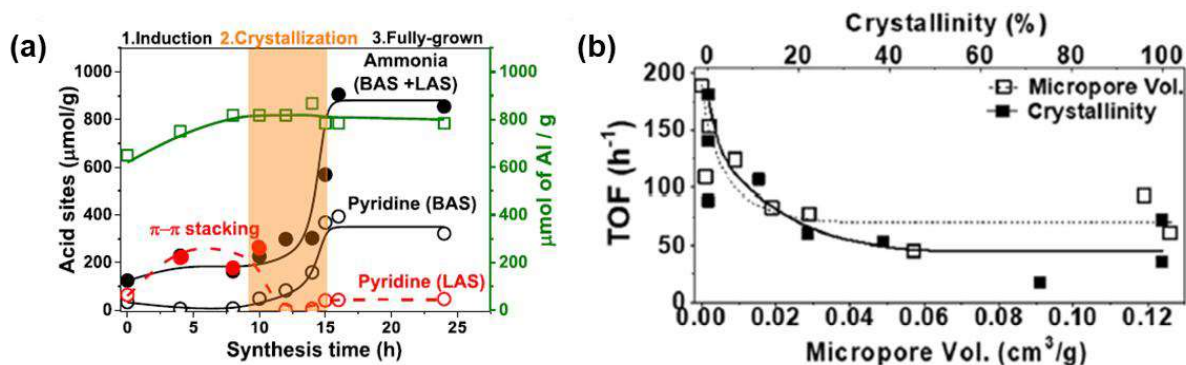
Mais tarde, Haw et al., 2016 [4] utilizaram aluminossilicatos protônicos precursores da zeólita H-ZSM-5 na desalquilação do 1,3,5-triisopropilbenzeno, uma reação utilizada para avaliar a acessibilidade de sítios ácidos. Os autores mostraram que os precursores amorfos da zeólita (Figura 10a) apresentaram maior atividade catalítica na reação (Figura 10) embora tivessem um menor número de sítios ácidos. Esse comportamento foi atribuído à maior acessibilidade dos poucos sítios presentes nos aluminossilicatos amorfos.

Figura 10. (a) Difratomogramas de raios-X ao longo da síntese da zeólita MFI. (b) Conversão do triisopropilbenzeno (TIPBz) com as amostras sintetizadas em diferentes tempos. Adaptado de [40].



No caso da formação da zeólita Na-ZSM-5, após a troca iônica com NH_4^+ e calcinação, os materiais protônicos com diferentes graus de cristalinidade possuem diferentes propriedades físico-químicas. Silva et al. (2020) avaliaram essas propriedades e mostraram que a acidez de Brønsted cresce à medida que a zeólita cristaliza (Figura 11a). A formação da estrutura zeolítica leva ao aumento do volume de microporos e o confinamento da maior parte dos sítios ácidos, reduzindo sua acessibilidade por moléculas grandes. Esse comportamento teve efeito nas frequências de reação (TOF) observada durante a cetalização do glicerol a solketal (Figura 11b), mostrando que os materiais amorfos possuem maior atividade por sítio catalítico devido às menores restrições difusionais.

Figura 11. (a) Quantificação da acidez de Lewis e Brønsted e acidez total dos aluminossilicatos precursores da zeólita ZSM-5. (b) Relação entre TOF e cristalinidade dos materiais obtidos. [41]



Além de reduzir o tamanho de partícula, sínteses de zeólitas com baixos graus de cristalização geram materiais com maior quantidade de silanóis [6], o que pode levar à maior capacidade de ancoragem de aminas.

3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é produzir catalisadores básicos e ácido-básicos de elevada atividade e seletividade para reações com moléculas volumosas. Para tanto, a ancoragem de propilamina (aminopropil silano) será utilizada como técnica para geração de sítios básicos em aluminossilicatos, cristalinos ou amorfos. Especial atenção será dada à redução das limitações difusionais dos materiais preparados usando como estratégia a redução do grau de cristalização de zeólitas e seus precursores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DOS ALUMINOSSILICATOS SÓDICOS E PROTÔNICOS

4.1.1 Cristalização da zeólita 4A

A síntese da zeólita 4A foi realizada utilizando o método verificado descrito na literatura [53], cuja composição molar da mistura reacional foi igual a $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,926 \text{ SiO}_2 : 3,245 \text{ Na}_2\text{O} : 128 \text{ H}_2\text{O}$. Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 17,1 g de aluminato de sódio (Sigma Aldrich, 50-56% m/m Al_2O_3) com 94,8 g de água deionizada. Após completa solubilização da fonte de alumínio sob agitação a 30 °C, essa solução foi vertida em uma solução previamente preparada com 38,2 g de metassilicato de sódio penta-hidratado (Sigma Aldrich, 95%) com a mesma quantidade de água da solução anterior.

A mistura reacional foi então mantida sob agitação durante 30 min. Em seguida, a mistura foi dividida em porções de cerca de 35 g em copos de teflon que foram levados a tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço inoxidável em estufa, a 100°C em tempos de 30, 60, 90, 100, 110 e 120 min. Após esses tratamentos, os sólidos obtidos foram lavados sucessivas vezes com água deionizada em centrífuga (10000 rpm / 10 min), até que o pH do sobrenadante fosse igual a 8. Os sólidos foram secos em estufa a 100°C, sendo nomeados Na-t, onde t indica o tempo de tratamento hidrotérmico.

4.1.2 Cristalização da zeólita Na-MFI e produção das formas protônicas

A síntese da zeólita Na-MFI sem uso de direcionador orgânico foi realizada com composição molar $100 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ Na}_2\text{O} : 2250 \text{ H}_2\text{O}$. A fonte de silício utilizada foi a sílica coloidal Ludox HS-40 (Aldrich) e como fonte de alumínio o aluminato de sódio 50-56% m/m de Al_2O_3 (Aldrich). A preparação da mistura reacional foi realizada de acordo com o descritor Silva e colaboradores [1].

A mistura reacional foi mantida sob tratamento hidrotérmico estático em copos de teflon e autoclaves de aço a 170 °C, com tempos de síntese variando entre 0 a 4 dias, a fim de se obter materiais com diferentes cristalinidades. As formas ácidas dos

aluminossilicatos foram produzidas por 3 trocas iônicas sucessivas com solução 1 mol.L⁻¹ de cloreto de amônio durante 1 h (1 g de sólido em 50 mL de solução para cada troca de 1 h), seguida de calcinação a 400 °C durante 4h para eliminação de amônia, gerando os aluminossilicatos na sua forma protônica. Os sólidos foram nomeados de H-x, onde x indica a cristalinidade do sólido determinada por refinamento de Rietveld.

4.1.3 Síntese de aluminossilicatos protônicos amorfos com diferentes razões Si/Al

Aluminossilicatos de sódio amorfos foram sintetizados usando o mesmo procedimento descrito na seção 4.1.2, apenas modificando a razão Si/Al da mistura de síntese conforme a seguinte composição molar: $y \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ Na}_2\text{O} : 2250 \text{ H}_2\text{O}$ ($y = 40, 60, 80$ e 100). Esses sólidos foram convertidos em suas formas protônicas através do procedimento de troca iônica também descrito anteriormente. As amostras foram nomeadas H-0-25 (análoga ao sólido H-0 da seção 4.1.2), H-0-20, H-0-15 e H-0-10, correspondentes a $y = 100, 80, 60$ e 40 respectivamente.

4.1.3 Obtenção da forma protônica da zeólita comercial H-BEA

A zeólita BEA CP-814E de razão Si/Al nominal igual a 12,5 foi obtida da Zeolyst na forma amoniacal. O sólido foi calcinado a 550 °C por 4h para obtenção da forma protônica, denominada neste trabalho de H-BEA.

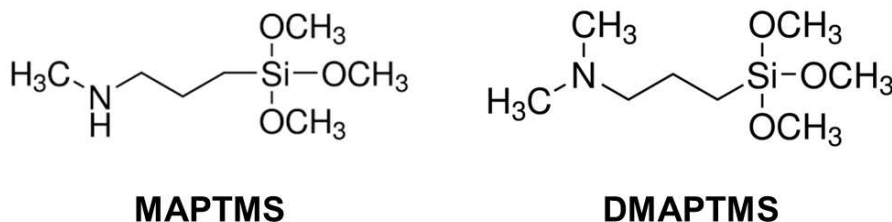
4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS ALUMINOSSILICATOS

Os aluminossilicatos sódicos (no caso da zeólita LTA) e protônicos (no caso da zeólita MFI, sólidos amorfos de diferentes razões Si/Al e zeólita H-BEA) obtidos nas etapas anteriores foram funcionalizados com sítios básicos derivados do silano aminopropil-trimetoxisilano (APTMS). Para tal, 500 mg de sólido foram adicionados a frascos de vidro de 20 mL de capacidade com tampa juntamente com 10 mL de tolueno (Sigma-Aldrich, 99,8%) e 4 mL de APTMS (Sigma-Aldrich, 97%). A mistura foi mantida sob agitação durante 24 h com temperatura controlada em 80°C. O sólido foi recuperado por centrifugação a 10000 rpm com 3 lavagens consecutivas com 5 mL

de etanol para remoção de APTMS não ancorado. Em seguida esses materiais foram secos em estufa a 60 °C, sendo nomeados da seguinte forma: de NH-t (t é o tempo de tratamento hidrotérmico no caso da zeólita Na-LTA), NH-x (x é a cristalinidade da amostra no caso da zeólita H-MFI e seus precursores), NH-0-y (y é a razão Si/Al da mistura reacional no caso dos aluminossilicatos amorfos) e NH-BEA (no caso da funcionalização da zeólita H-BEA).

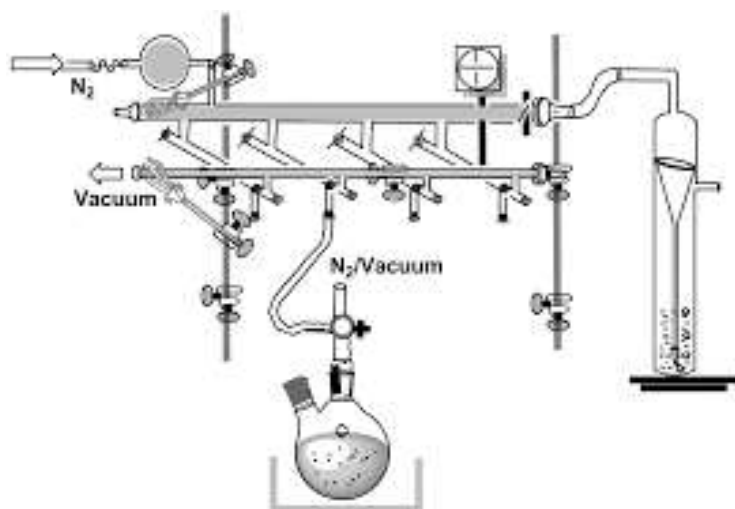
No caso da zeólita H-BEA foram ainda testados dois silanos diferentes: 3-metilaminopropil-trimetoxissilano (MAPTMS, Aldrich, 95%) e N,N-dimetilaminopropil-trimetoxissilano (DMAPTMS, Aldrich, 96%), contendo uma e duas metilas substituintes no grupo amino, respectivamente, representados na Figura 12. O procedimento de funcionalização foi similar ao descrito com APTMS, adicionando-se o equivalente em mol do silano em questão. As amostras foram nomeadas N'NH-BEA no caso da utilização do MAPTMS e N'N'NH-BEA quando foi utilizado o silano DMAPTMS.

Figura 12. Estruturas moleculares dos silanos MPATMS e DMAPTMS usados na funcionalização da zeólita H-BEA.



Ainda no caso da funcionalização da zeólita H-BEA com APTMS, foi avaliado o efeito da presença de umidade durante a ancoragem do silano. Para tanto a amostra foi tratada em uma linha de Schlenk (Figura 13) a 160 °C durante 24 h sob vácuo para remoção da água. Em seguida o frasco foi preenchido com nitrogênio e ainda selado recebeu o APTMS e tolueno anidro (ambos com frascos novos e lacrados) dentro de uma *glovebox* com atmosfera de argônio. O conjunto permaneceu sob reação a 80 °C durante 24 h. Neste caso a amostra foi nomeada de NH-BEA/Vac.

Figura 13. Esquema da linha Schlenk usada na funcionalização da zeólita H-BEA.



4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS PREPARADOS

Os aluminossilicatos foram caracterizados por difratometria de raios-X, realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex 600 com filtro de Ni, empregando-se a radiação $K_{\alpha}Cu$ ($\lambda = 0,1542$ nm), velocidade do goniômetro igual $10^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ e ângulo de varredura 2θ entre 5° e 50° . A tensão e corrente utilizadas foram, respectivamente, 40 kV e 15 mA. O teor percentual de fase LTA de cada sólido foi calculado utilizando o método de refinamento de estruturas de Rietveld no software TOPAS[®] 4.2.

Para a obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os sólidos foram suspensos em metanol e submetidos à desaglomeração por ultrassom durante 30 min. A suspensão foi depositada em porta amostras polido de alumínio e seca durante 24 h. As imagens foram coletadas em um microscópio FEI Inspect S 50 operando a 25 kV. Também foram realizadas medidas de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), para determinação da razão molar [Si/Al] global. Nesses casos as amostras foram depositadas na forma de pó sobre fita de carbono.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro i-Raman da B&W Tek, modelo BWS 415-785H (laser de 785 nm e resolução espectral de $3,5$ cm^{-1}). O laser foi focalizado em pastilhas das amostras através de um microscópio óptico. 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 600 cm^{-1} .

Os materiais foram analisados no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Bruker, modelo Vertex 70. Para as medidas foi utilizado um acessório de espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, detector DLaTGS com janela de KBr. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio ($300\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$). A amostra foi posicionada e levemente pressionada, visando obter um máximo contato com o cristal opticamente denso de alto índice de refração. Para cada amostra foram realizadas 64 varreduras.

Os teores de carbono e nitrogênio foram quantificados nas amostras funcionalizadas através da análise química elementar, realizada em um CHN Analyzer 2400 Serie II Perkin Elmer. Nas amostras protônicas a razão Si/Al foi determinada por espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) através da análise das amostras abertas em fase líquida por dissolução com ácido fluorídrico. As análises foram realizadas em um espectrômetro 7900 ICP-MS da Agilent Technologies.

Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77K das amostras não funcionalizadas foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2420. As amostras foram previamente desidratadas sob vácuo a 350°C durante 12 h (exceto quando se tratava de uma amostra contendo material orgânico, onde a temperatura de tratamento foi de 100°C). A área externa dos sólidos foi calculada pelo método *t-plot*, aplicando-se a equação de Harkins e Jura para o cálculo da espessura da camada de nitrogênio em função da pressão relativa [54]. Para o cálculo do volume de microporos, foram utilizadas isotermas de fisissorção de CO_2 a 273K e aplicando o método de Dubinin-Radushkevich [55].

Os experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{29}Si (HPDEC) e ^{27}Al foram realizados a 99,3 e 130,3 MHz, respectivamente, em um espectrômetro Bruker Avance III-HD de 500 MHz (11,7 T) usando uma sonda de 4 mm e frequência de rotação igual a 12 kHz. Os deslocamentos químicos são referenciados ao tetrametilsilano (TMS) e AlCl_3 . Para os experimentos de ^{29}Si foi utilizado pulso de $\pi/6$ e *delay* de 30 s. No caso dos experimentos de ^{27}Al foi utilizado pulso de $\pi/12$ e *delay* de 1 s.

A acidez das amostras protônicas antes do tratamento com APTMS foi estimada pela quimissorção de piridina (Py) monitorada por infravermelho *in situ*. Os espectros foram coletados em um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS50 equipado com

um detector MCT, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas com amostras auto suportadas em discos de aproximadamente 20 mg de pó, os quais foram desidratados a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h em vácuo secundário (10^{-6} Torr). Os espectros das amostras tratadas foram coletados a temperatura ambiente e utilizados para caracterização dos grupos hidroxilas e subtração nas análises de piridina quimissorvida. 1 Torr de piridina foi inserido na câmara a temperatura ambiente [56] seguida por uma etapa de difusão a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. O espectro de Py quimissorvida foi coletado após uma etapa de dessorção a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 min em vácuo secundário.

As concentrações de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e Lewis (LAS) foram calculadas pela integração dos picos em ~ 1545 e $\sim 1454\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de piridina quimissorvida, utilizando coeficientes de extinção de 1,72 para LAS e $1,30\text{ cm}^{-1}$ para BAS na quantificação pela lei de Lambert-Beer, conforme descrito na caracterização de zeólitas faujasitas [57].

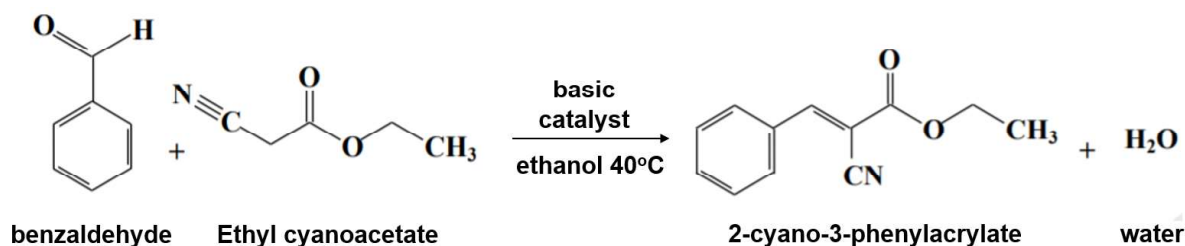
Espectros de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram obtidos em um analisador esférico VSW HA-100 com radiação $\text{AlK}\alpha$ radiation ($h\nu = 1486,6\text{ eV}$). A pressão da câmara durante as medidas foi de 6×10^{-8} mbar. O carregamento elétrico foi corrigido através do sinal C1s ($284,6\text{ eV}$). As amostras em pó foram fixadas a um porta amostras de aço inoxidável com fita de carbono dupla face e analisadas sem preparação adicional. A deconvolução dos sinais foi realizada usando curvas gaussianas e linha de base do tipo Shirley.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.4.1 Condensação de Knoevenagel

A condensação de Knoevenagel (Esquema 1) foi realizada utilizando etanol como solvente (85% m/m na mistura reacional) em uma mistura equimolar de benzaldeído (Sigma Aldrich 99 %) e cianoacetato de etila (Sigma Aldrich 99 %), resultando numa concentração de $0,56\text{ mol.L}^{-1}$ para cada reagente. A essa solução foram adicionados 3% m/m de catalisador com base na massa total dos reagentes. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante, durante 30 min a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em seguida o catalisador foi separado e a mistura analisada por cromatografia.

Esquema 1. Equação química da reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila.



As reações foram feitas em reatores de vidro de 5 mL fechados e com temperatura controlada, sendo o volume da mistura reacional igual a 3 mL. Todos os testes catalíticos foram feitos em duplicata.

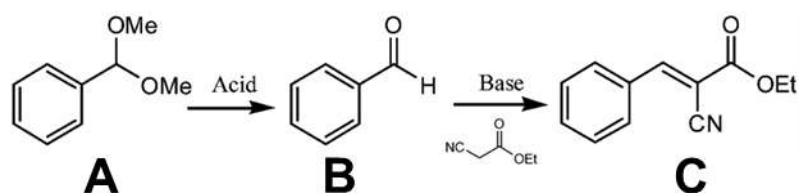
No caso da avaliação cinética e de estabilidade, a reação foi conduzida até 180 min, com demais condições descritas anteriormente mantidas. O sólido foi recuperado por centrifugação, seco, e reutilizado por mais 3 ciclos de 180 min, onde a massa de sólido recuperada foi utilizada para corrigir a quantidade de reagentes e solvente usadas em cada ciclo.

Os produtos da reação foram caracterizados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com detector de ionização em chama (FID), usando a coluna de separação RTX-1 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) de fase estacionária polietilenoglicol. Os cálculos de conversão de benzaldeído foi realizada pelo método do padrão externo, com base em curvas analíticas do produto ciano-fenilacrilato de etila.

4.4.2 Desacetaliação do benzaldeído dimetilacetal seguida de condensação de Knoevenagel

Os aluminossilicatos protônicos funcionalizados foram avaliados cataliticamente na reação modelo de hidrólise ácida do benzaldeído dimetilacetal (A) a benzaldeído (B) [58], seguida de condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila, resultando em 2-ciano-3-fenilacrilato de etila (C), conforme esquema da Esquema 2. As reações foram realizadas em reatores de vidro de 5 mL fechados e com temperatura controlada (80 $^{\circ}\text{C}$) durante 2h e 4h, sendo o volume da mistura reacional igual a 3 mL.

Esquema 2. Esquema da reação de hidrólise ácida do benzaldeído-dimetilacetal (A) a benzaldeído (B), seguida de condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila, produzindo 2-ciano-3-fenilacrilato de etila (C).



A composição molar da mistura reacional foi de 1 benzaldeído dimetilacetal : 6 cianoacetato de etila : 1 água. O excesso de cianoacetato de etila garante a miscibilidade do produto (sólido nas condições do experimento) no sistema reacional. A quantidade de catalisador foi igual a 5% da massa de benzaldeído dimetilacetal.

Os produtos da reação foram caracterizados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 com detector de ionização em chama (FID), usando a coluna de separação RTX-1 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) de fase estacionária polietilenoglicol. Cálculos da conversão de benzaldeído dimetilacetal, seletividade para 2-ciano-3-fenilacrilato de etila (C) e seu rendimento foram realizadas com base nas quantidades molares obtidas com bases em curvas de calibração confeccionadas para as diferentes espécies envolvidas e conforme as equações 1, 2 e 3 respectivamente.

$$X_A = 100 \left(\frac{n_{BDA}^0 - n_{BDA}}{n_{BDA}^0} \right) \quad (1)$$

$$S_C = 100 \left(\frac{n_{Acrilato}}{n_{BDA}^0 - n_{BDA}} \right) \quad (2)$$

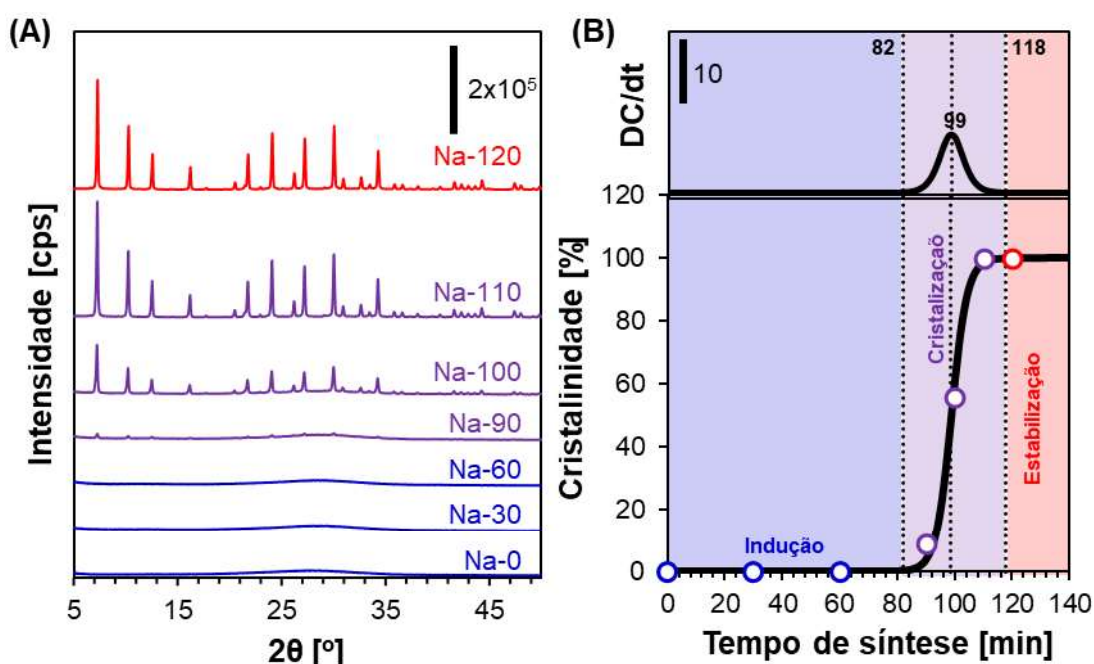
$$R_C = \frac{X_A \cdot S_C}{100} \quad (3)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL CATALISADA POR ALUMINOSSILICATOS PRECURSORES DA ZEÓLITA 4A FUNCIONALIZADOS COM PROPILAMINA

Os difratogramas dos aluminossilicatos (Figura 14A) mostram que o início da cristalização é detectável por essa técnica após 90 min de tratamento hidrotérmico a 100 °C, obtendo-se uma zeólita de estrutura LTA pura, de estrutura cúbica (Pm3m), em 2 h de síntese. Através da aplicação do refinamento Rietveld nesses difratogramas (Figura A1 dos anexos), foram estimadas as cristalinidades relativas, conforme resultado mostrado na Tabela A1 dos anexos, e construída a curva de cristalização apresentada na Figura 14B.

Figura 14. (A) Difratogramas de raios-X dos aluminossilicatos sódicos preparados com diferentes tempos de cristalização para formação da LTA. (B) Curva de cristalização da zeólita NaA.

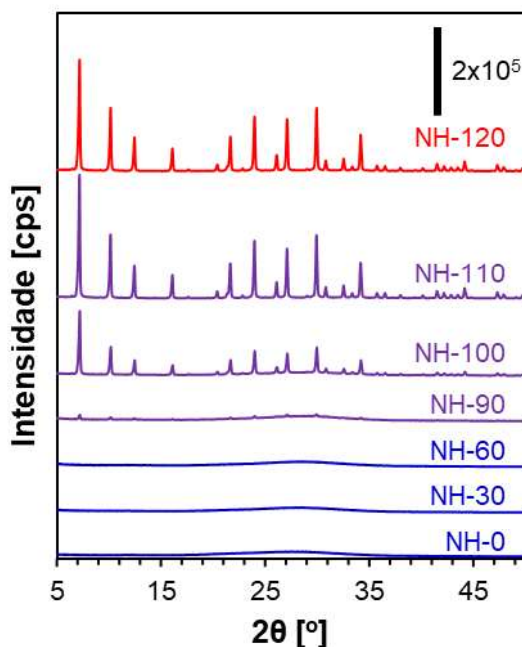


A curva de cristalização apresenta um formato sigmoidal, típico do crescimento de zeólitas [1], sendo possível através de sua derivada (Figura 14B superior) identificar os períodos de indução (de 0 a 82 min) e de crescimento da estrutura cristalina (até 118 min), sendo atingida a estabilidade da cristalinidade após esse período. O refinamento

permite concluir que nenhuma outra fase cristalina foi formada como contaminante durante a síntese e que no período de estabilidade dos sólidos não há presença de material amorfo, indicando que a receita e método de síntese empregados são eficientes para obtenção da zeólita 4A.

Após a incorporação de aminas, não foram observadas diferenças estruturais nos aluminossilicatos sintetizados (Figura 15), sendo que o comportamento anteriormente descrito é igualmente observado para os aluminossilicatos funcionalizados.

Figura 15. Difratogramas de raios-X dos aluminossilicatos tratados com APTMS.

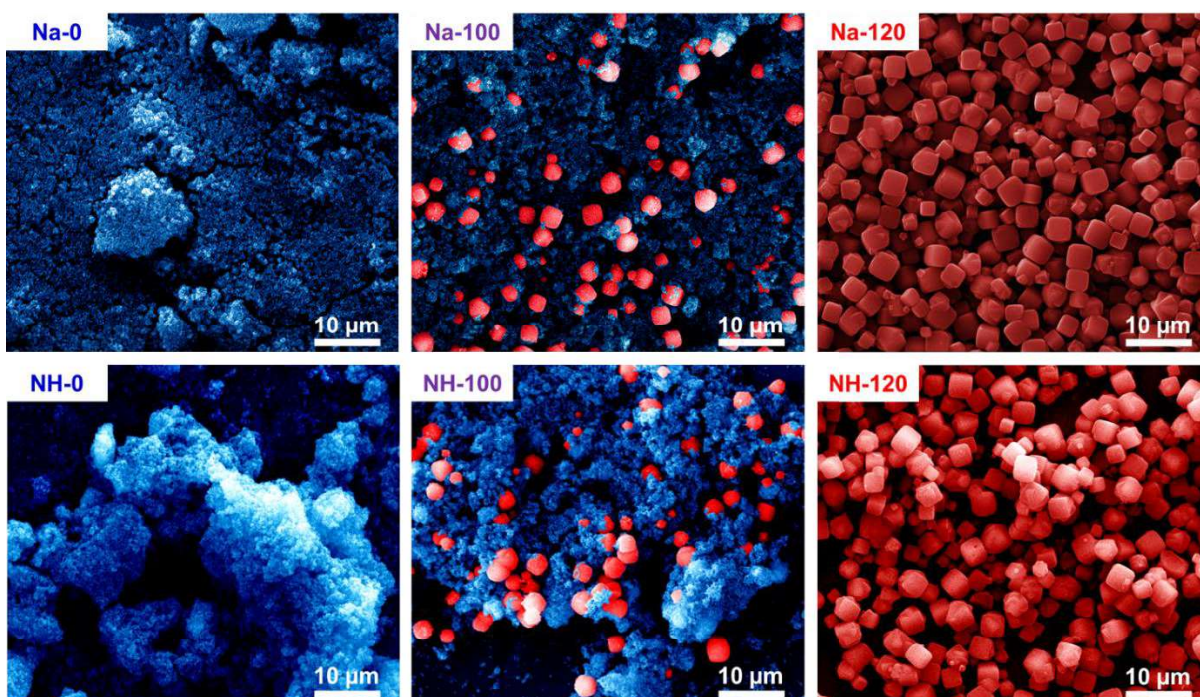


A cristalização da zeólita 4A foi acompanhada de mudanças morfológicas nas partículas dos materiais (Figura 16 superior). Inicialmente, as partículas não possuem formato definido, aparentando um aglomerado de partículas de dimensões nanométricas. Com o progresso da cristalização, após 100 min observa-se o surgimento de cubos de arestas arredondadas em meio à matriz sem forma, indicando o aparecimento da zeólita 4A, conforme identificado pelo refinamento de Rietveld (Tabela A1).

Finalmente, partículas cúbicas, de tamanho maior que as anteriores, típicas da zeólita de estrutura LTA [59], são observadas ao final do período de cristalização, sem a presença de outra fase, corroborando os resultados de difratometria de raios-X.

Assim como no caso dos padrões de difração (Figura 15), o processo de funcionalização desses sólidos com propilamina não modificou o hábito no formato das partículas (Figura 16 inferior), uma vez que as condições de funcionalização são brandas.

Figura 16. Micrografias eletrônicas de varredura dos aluminossilicatos sódicos (acima) e tratados com APTMS (abaixo) após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico durante a cristalização da zeólita 4A.



Com a formação da estrutura zeolítica as isotermas de fisissorção de CO₂ (Figura 17A) mostram que os materiais mais cristalinos tiveram maior capacidade de adsorção. Observa-se que as isotermas dos materiais amorfos são do tipo II, típica de materiais não porosos [60], enquanto que os aluminossilicatos cristalinos apresentam isotermas com elevada adsorção em baixas pressões relativas (isotermas do tipo I), típicas de materiais microporosos [60]. Os resultados do método de Dubinin-Radushkevich mostram que o aumento da capacidade de adsorção se deve ao aumento do volume de microporos (Tabela 2), sendo o valor para a amostra Na-120 (0,21 m³.g⁻¹), tipicamente obtido para a zeólita 4A.

Para o caso da adsorção de nitrogênio o comportamento é inverso ao observado para o CO₂ (Figura 17B). Neste caso, à medida que a zeólita se forma, menores capacidades de adsorção são alcançadas, indicando que o nitrogênio não

consegue ingressar aos microporos da estrutura LTA sódica. Resultados da literatura comprovam que nessa temperatura a adsorção é limitada pela incapacidade de difusão do N_2 nos microporos, devido ao estreitamento causado pelos cátions Na^+ na abertura dos poros [61]. Esse resultado permite concluir que, com a cristalização da zeólita 4A, há uma menor superfície externa específica para a adsorção de nitrogênio, conforme mostrado pelos resultados de t-plot (Tabela 2 e Figura A2). No caso da reação de condensação de Knoevenagel, conforme enunciado na seção de introdução, a área externa das partículas dos catalisadores é um parâmetro fundamental para seu desempenho catalítico, o que será elucidado nos resultados de reação apresentados adiante.

Figura 17. Isotermas de adsorção de CO_2 a 273K (A) e de N_2 a 77K (B) sobre os aluminossilicatos não tratados com APTMS.

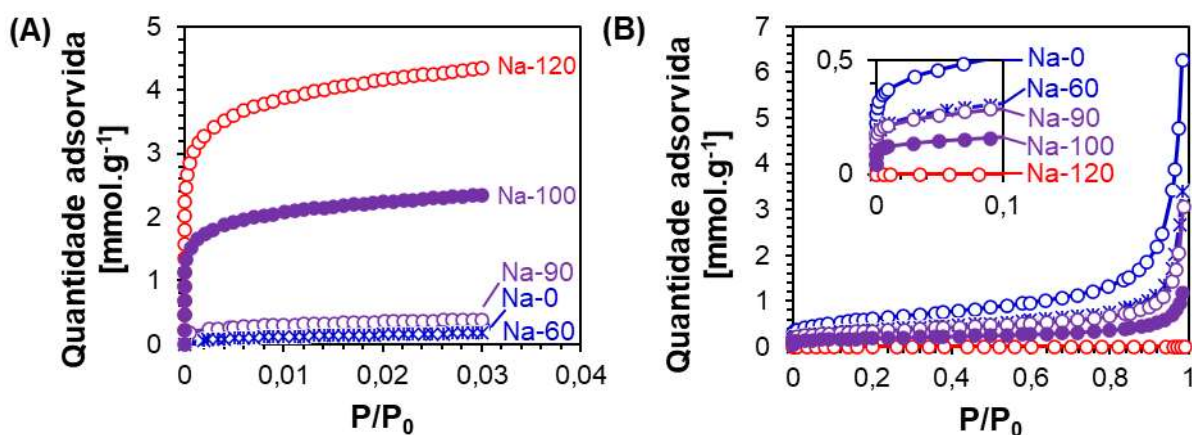


Tabela 2. Propriedades texturais dos aluminossilicatos não tratados com APTMS obtidos pelo método t-plot e Dubinin.

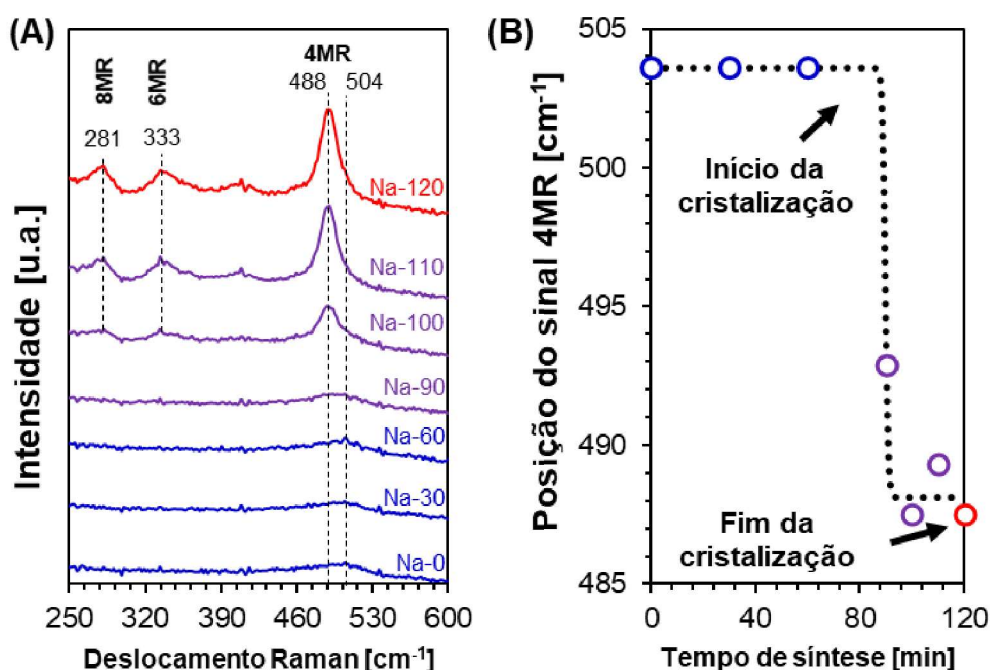
Amostra	Área externa [$m^2.g^{-1}$] ^a	Volume de microporos [$cm^3.g^{-1}$] ^b
Na-0	39,5	não aplicável
Na-60	22,1	não aplicável
Na-90	18,5	0,024
Na-100	9,5	0,112
Na-120	<2	0,206

^a Calculado pelo método t-plot aplicado às isotermas de fisissorção de nitrogênio

^b Calculado pelo método de Dubinin-Radushkevich aplicado às isotermas de fisissorção de CO_2 .

A evolução estrutural dos aluminossilicatos também foi monitorada por espectroscopia Raman. Observa-se nos espectros da Figura 18A que durante o período de indução, nos primeiras 60 min de tratamento térmico, apenas um sinal alargado centrado em 504 cm^{-1} é observado, o qual pode ser atribuído aos anéis de quatro membros (4MR) formados pela conexão dos tetraedros TO_4 [62]. Conclui-se, portanto, que essas unidades secundárias de construção [63] já estão presentes desde o início da síntese, indicando que são facilmente formadas devido à grande reatividade das espécies de silicatos e aluminatos.

Figura 18. (A) Espectros Raman dos aluminossilicatos não tratados com APTMS (B) Posição do sinal relativo às espécies 4MR após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.



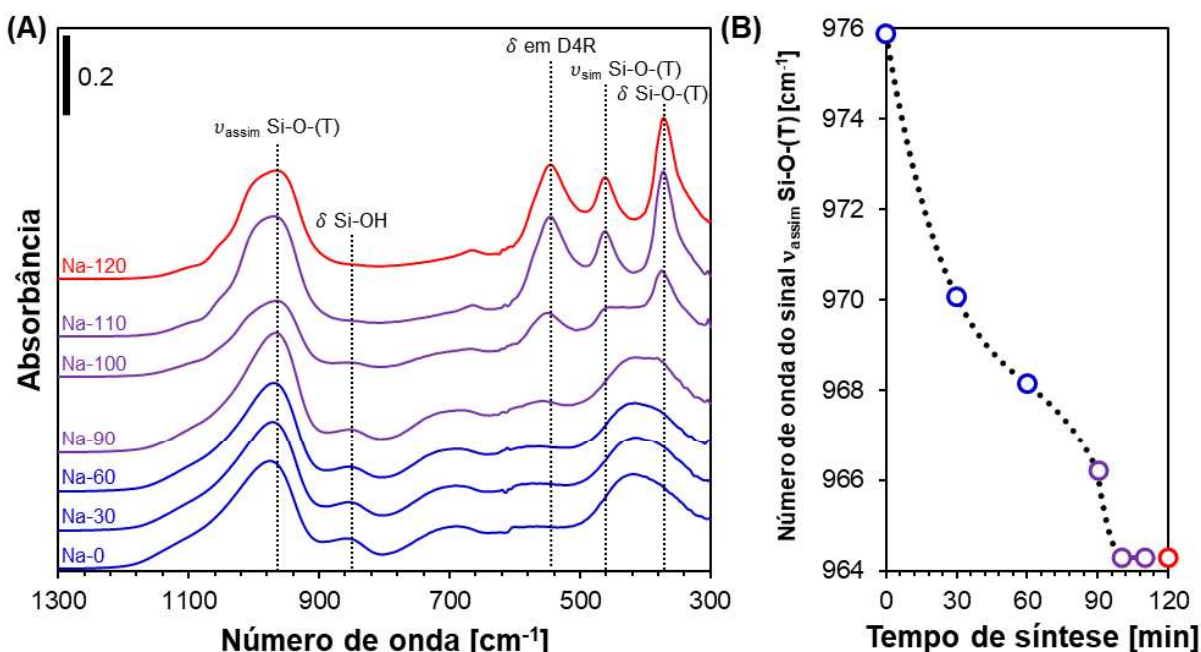
À medida que o tempo de tratamento hidrotérmico aumenta, e a cristalização se inicia, o sinal relativo às espécies 4MR se desloca para frequências menores (de 504 cm^{-1} a 488 cm^{-1} , Figura 18B) e a sua intensidade aumenta, mostrando que mais dessas espécies são formadas. Esse deslocamento é devido à incorporação das espécies 4MR em estruturas mais rígidas. De fato, observa-se a diminuição do alargamento do sinal para materiais mais cristalinos, indicando a formação de uma estrutura mais ordenada, a estrutura zeolítica completamente cristalizada [64].

A partir de 100 min de tratamento hidrotérmico, os espectros apresentam dois novos sinais: um centrado em 333 cm^{-1} , o qual é atribuído aos anéis de 6 membros

(6MR), e um sinal centrado em 281 cm^{-1} , relativo aos anéis de 8 membros (8MR) [65], respectivamente. A formação dos anéis 6MR e 8MR é decorrente da formação das cavidades sodalita e supercavidades beta, respectivamente, presentes na estrutura da zeólita LTA.

Os resultados de espectroscopia no infravermelho (Figura 19A) complementam as observações feitas por espectroscopia Raman. Com o início da cristalização, bandas relativas à estrutura zeolítica aparecem nos espectros. Uma banda em torno de 545 cm^{-1} é observada a partir da amostra Na-90, a qual é atribuída a deformações angulares das ligações Si-O-(T) que ocorrem dentro das unidades secundárias de construção D4R, os anéis duplos de 4 membros, majoritários da estrutura LTA [66,67]. Modos de estiramento simétrico e deformação angular nos anéis 4MR em 460 cm^{-1} e 377 cm^{-1} , respectivamente, [66] se tornam mais intensos e estreitos com o processo de cristalização. Nas amostras amorfas (Na-0 até Na-60) há uma única banda alargada nessa faixa de frequências, correspondendo à sobreposição de diferentes modos vibracionais que ocorrem nos anéis simples, 4MR [68]. Esse resultado está de acordo com o observado por espectroscopia Raman, sugerindo a presença dessas unidades de construção simples desde o início do tratamento hidrotérmico.

Figura 19. (A) Espectros de infravermelho dos aluminossilicatos formados durante a síntese da LTA sódica e (B) posição da banda ν_{assim} Si-O-(T) observada nos diferentes tempos de síntese.



O surgimento das três bandas entre 550 cm^{-1} e 377 cm^{-1} é acompanhado pelo desaparecimento do sinal em torno de 850 cm^{-1} , relativo às deformações angulares dos grupos Si-OH [69]. Esse resultado é decorrente da condensação dos silanóis, presentes em maior quantidade nos precursores amorfos, que são consumidos durante a cristalização da zeólita, e indicam que o número de átomos de oxigênio compartilhados entre dois tetraedros aumenta [69].

A banda centrada em 970 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico dos tetraedros em Si-O-(T), T = Si ou Al, sofre um deslocamento para menores frequências (Figura 19B), devido à incorporação de alumínio na rede zeolítica [70]. Uma vez que as massas atômicas do Al e Si são próximas, a diminuição na frequência com o aumento da concentração de Al está relacionada à variação com comprimento e intensidade da ligação Si-O-(T). As ligações Al-O são mais longas e menos polares que as ligações Si-O, resultando na diminuição da constante de força da ligação química [71]. De fato, a posição dessa banda tem sido utilizada para se avaliar diferenças de razão Si/Al de diversas zeólitas [72].

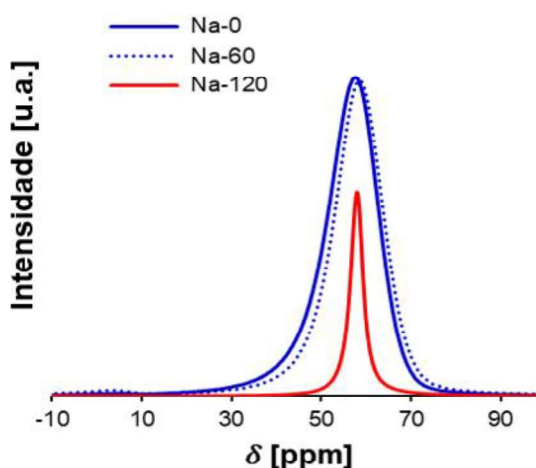
A incorporação de Al foi confirmada pelos resultados de análise de composição química por EDS (Tabela 3), que mostraram um aumento na fração de alumínio global com o decorrer do tempo de tratamento hidrotérmico. Devido ao pH elevado da mistura reacional, com a evolução do tempo de síntese uma maior quantidade de alumínio é incorporada à estrutura polimérica do aluminossilicato, enquanto que uma maior fração das espécies de silicato permanecem dissolvidas na fase líquida.

Tabela 3. Composição química dos aluminossilicatos não tratados com APTMS após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

Amostra	Si/Al	X_{Al}
Na-0	1,51	0,398
Na-30	1,25	0,445
Na-60	1,22	0,450
Na-90	1,19	0,456
Na-100	1,16	0,463
Na-110	1,11	0,475
Na-120	1,11	0,474

Os resultados de ^{27}Al RMN (Figura 20) mostram apenas um sinal centrado em torno de 60 ppm, relativo às espécies de alumínio em coordenação tetraédrica [73], indicando que a fração de alumínio fora da estrutura do aluminossilicato, de coordenação octaédrica (sinal em 0 ppm), é muito pequena. Novamente, observa-se uma diminuição da largura à meia altura do sinal com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, mostrando que o alumínio tetraédrico nos materiais com maior tempo de síntese é pertencente à uma estrutura mais ordenada, a estrutura cristalina da zeólita.

Figura 20. Espectros de ^{27}Al MAS-RMN dos aluminossilicatos não tratados com APTMS.



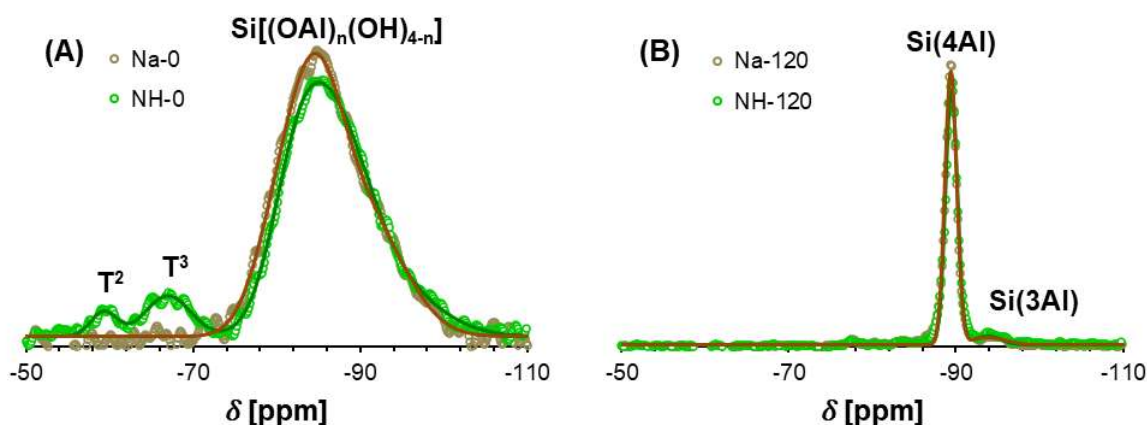
A presença de nitrogênio nos materiais submetidos ao tratamento com APTMS foi comprovada pelos resultados de análise química elementar (Tabela 4). À medida que o tempo de tratamento hidrotérmico dos aluminossilicatos foi aumentado, obtendo-se materiais com menor teor de amorfo, menor quantidade de material orgânico foi inserida nos sólidos. Esse resultado é devido à menor fração de silanóis contida nos aluminossilicatos mais cristalinos, conforme evidenciado pelo desaparecimento do sinal de deformação angular das ligações Si-OH nos espectros de infravermelho (Figura 19), o que reduz sua capacidade de ancoragem de aminas, uma vez que essa funcionalização ocorre pela reação do silano com os silanóis superficiais.

Tabela 4. Teores de carbono e nitrogênio obtidos pela análise química elementar dos aluminossilicatos tratados com APTMS.

Amostra	C [mmol.g ⁻¹]	N [mmol.g ⁻¹]	C/N
NH-0	2,90	0,72	4,02
NH-30	1,54	0,52	2,96
NH-60	1,63	0,65	2,51
NH-90	1,35	0,47	2,87
NH-100	0,85	0,25	3,4
NH-110	0,20	0,07	2,86
NH-120	0,20	0,07	2,86

Os espectros de ²⁹Si RMN dos aluminossilicatos não tratados com APTMS apresentam um único sinal de deslocamento químico, relativo aos sinais do tipo Q, correspondentes às espécies Si-O-T (T = Si ou Al) (Figura 21). A amostra Na-0 apresenta um sinal alargado centrado em -85 ppm (Figura 21A), que pode ser atribuído à convolução dos sinais relativos à grupos hidroxilados Si[(OAl)_n(OH)_{4-n}] (2 ≤ n ≤ 4) e também das espécies Si(nAl), uma vez que a primeira se trata de um aluminossilicato amorfo, portanto, sem ordenamento estrutural de longo alcance [74]. Com o decorrer do tempo de cristalização, a largura a meia-altura do sinal do tipo Q diminui, e a resolução dos sinais referentes às espécies Si(4Al), centrado em -89 ppm, e Si(3Al), centrado em -94 ppm, se torna possível no espectro da amostra Na-120 (Figura 21B) [2,74].

Figura 21. Espectros de ²⁹Si MAS-RMN dos aluminossilicatos obtidos com 0 (A) e 120 min (B) de tratamento hidrotérmico, antes e depois do tratamento com o silano.



Ao analisar o espectro do material amorfo tratado com APTMS (NH-0), observam-se dois sinais adicionais no espectro, em -60 e -68 ppm, relativos às espécies de silício do tipo T² e T³, respectivamente (Figura 21A) [38], confirmando a ancoragem do silano na superfície do aluminossilicato pela formação de ligações do tipo Si-C [75]. Ao contrário, para o caso da amostra mais cristalina, não foi observada diferença entre os espectros do material sódico e tratado com o silano (Figura 21B), indicando baixa funcionalização, em concordância com os resultados de análise química elementar anteriormente discutidos.

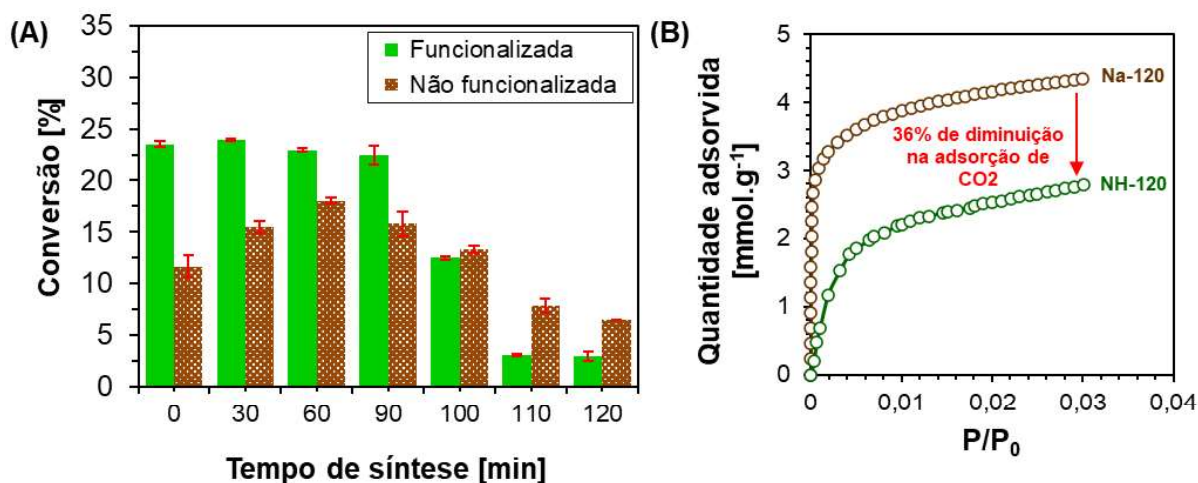
Dado o caráter trivalente do alumínio, sua coordenação com quatro átomos de oxigênio gera uma carga negativa na rede, formando o ânion aluminato (AlO₄⁻). Essa carga negativa é neutralizada por cátions de compensação, que no caso dos materiais preparados, correspondem a cátions Na⁺. Portanto, os aluminossilicatos apresentam propriedade básica intrínseca atribuída ao ânion aluminato, sendo ativos, mesmo na forma não funcionalizada, na condensação de Knoevenagel (Figura 22A) [13].

O comportamento da conversão dos aluminossilicatos na forma sódica, não tratado com APTMS, apresenta um ponto de máximo para a amostra Na-60, correspondente ao material na iminência da cristalização. Em seguida a conversão cai para as zeólitas mais cristalizadas, sendo a amostra Na-120 a menos ativa de todas. O comportamento crescente da conversão, observado para os aluminossilicatos preparados no período de indução, pode ser explicado pelo aumento da quantidade de alumínio na rede, tornando esses materiais mais básicos. Os resultados de análise química mostraram que a fração X_{Al} aumenta no período de indução (Tabela 3). Nesses materiais, durante todo o período de cristalização a fração de alumínio segue aumentando, atingindo o seu valor máximo na amostra Na-120 (Tabela 3). Era esperado, portanto, que a atividade catalítica continuasse aumentando à medida que materiais mais cristalinos fossem formados.

Entretanto, à medida que a zeólita vai sendo formada, o número de sítios acessíveis para catálise diminui, uma vez que ocorre o fechamento da estrutura zeolítica, confinando a maior parte dos sítios catalíticos dentro das cavidades da zeólita. Em paralelo, a área externa específica diminui consideravelmente (Tabela 2), devido ao crescimento das partículas. Isso indica que a queda na atividade catalítica se deve à diminuição da quantidade de sítios catalíticos externos, que são mais acessíveis, em sólidos mais cristalinos.

Nesse sentido, propõe-se que a observação de um ponto de máximo nas conversões dos materiais sódicos (não tratados com APTMS) se dá pela razão ótima entre quantidade de sítios catalíticos e área externa específica, o que se pode traduzir em acessibilidade aos sítios. Resultados similares foram relatados para a aplicação da zeólita NaX e seus precursores amorfos na condensação de Knoevenagel [18].

Figura 22. (A) Comparação entre as conversões obtidas com os aluminossilicatos na forma sódica e na forma funcionalizada com aminas. (B) Comparação entre as isotermas de fisissorção de CO₂ das amostras de zeólita 4A totalmente cristalizadas tratada e não tratada com APTMS.



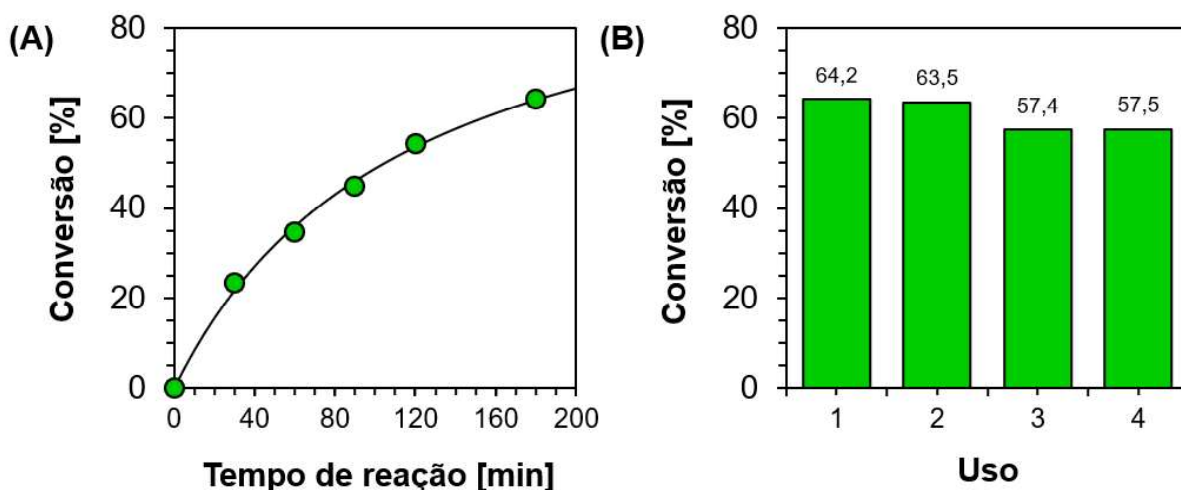
O nitrogênio da propilamina ancorada também possui propriedades básicas, sendo, portanto, sítios extras adicionados na estrutura dos aluminossilicatos [8,76]. Conseqüentemente, aqueles materiais que possuíam maior quantidade de amorfo que de fase cristalina, tiveram, após a funcionalização, atividade catalítica maior que os materiais originais (Figura 22A). À medida que se forma a estrutura LTA (tempo de síntese maior que 90 min), menores conversões de benzaldeído são alcançadas, caindo para 2,9% na zeólita completamente formada quando comparada com o precursor amorfo (23,5%). Essa queda mais acentuada de atividade ocorre no momento em que se inicia a cristalização, devido à menor quantidade de nitrogênio que é inserido nos materiais, uma vez que os silanóis usados na ancoragem da propilamina são consumidos durante a formação da zeólita 4A. Além disso, para as amostras NH-0 até NH-60, os sítios de nitrogênio foram ancorados em materiais com maior área externa (Tabela 2), e, portanto, com maior exposição dos sítios para catálise.

As atividades dos materiais com maior percentual de fase cristalina tratados com APTMS (NH-100, NH-110 e NH-120) foram menores que a observada para seus

precursores não tratados. Esse resultado pode ser explicado pelo entupimento dos poros provocado pelo material orgânico, o que pode ser comprovado pela comparação das isotermas de fisissorção de CO₂ das amostras Na-120 e NH-120 (Figura 22B), que mostram o desaparecimento da elevada adsorção em baixas pressões, relativa aos microporos, além de uma diminuição de 36% na capacidade total de adsorção de dióxido quando a amostra Na-120 foi tratada com APTMS. Aplicando-se o método de Dubinin-Radushchevich na isoterma da amostra NH-120, o volume de microporos encontrado é de 0,153 cm³.g⁻¹, 26% menor que o da amostra Na-120 (0,206 cm³.g⁻¹), confirmando a oclusão parcial dos microporos pelo tratamento com APTMS.

A avaliação da cinética da reação bem como de reuso do catalisador foi realizada com a amostra NH-0 (Figura 23). Após 180 min de reação uma conversão de 64,2% foi alcançada (Figura 23A). No quarto uso consecutivo a conversão de benzaldeído foi de 57,5% (Figura 23B), mantendo-se, portanto, 90% da atividade do primeiro uso. Esses resultados mostram que o catalisador NH-0 é estável e promissor para aplicações em catálise básica heterogênea, uma vez que pode ser recuperado e reutilizado. A utilização desse material seria limitada pela estabilidade térmica da amina ancorada.

Figura 23. (A) Cinética da condensação de Knoevenagel catalisada pela amostra NH-0. (B) Teste de estabilidade catalítica da amostra NH-0.



5.2 ZEÓLITA H-MFI E SEUS PRECURSORES AMORFOS E SEMICRISTALINOS FUNCIONALIZADOS COM APTMS PARA CATÁLISE ÁCIDO-BÁSICA

O surgimento dos picos de difração referentes à estrutura MFI podem ser vistos no difratograma de raios-X da amostra H-7 (Figura 24A e B). Os refinamentos de Rietveld confirmaram a evolução da cristalinidade das amostras com o aumento do tempo de síntese hidrotérmica (Tabela 5), indicando também que não houve fase contaminante na amostra H-100, composta de um aluminossilicato com 100% de cristalinidade correspondente à estrutura MFI de simetria ortorrômbica (Pnma).

Figura 24. (A) Difratogramas de raios-X experimentais e refinados das amostras H-x e (B) ampliação do difratograma da amostra H-7 com asteriscos indicando o início da cristalização da MFI.

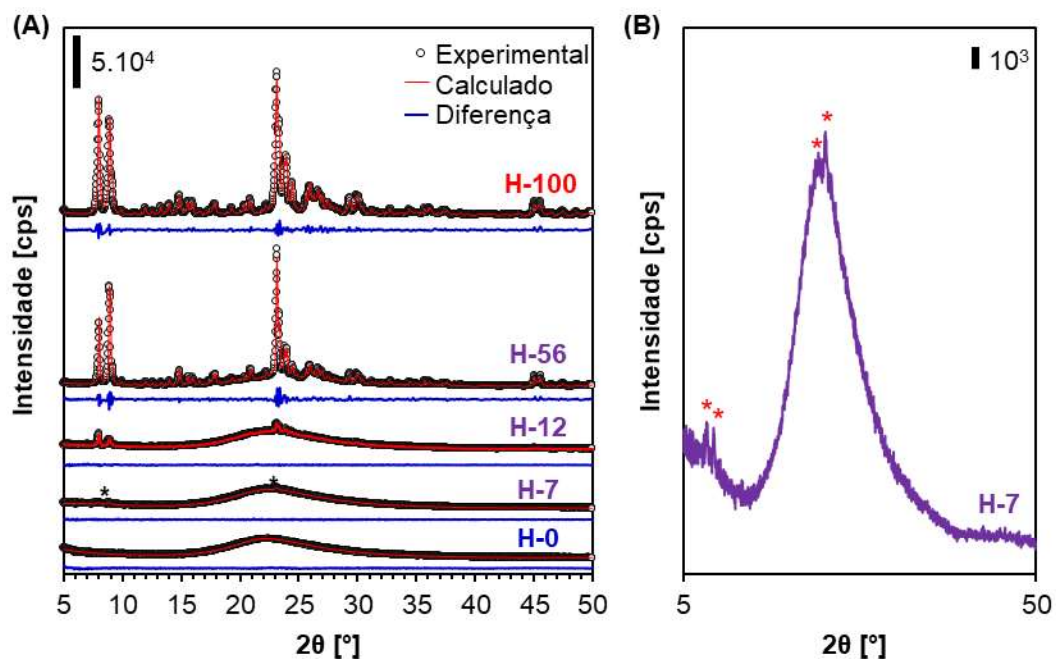


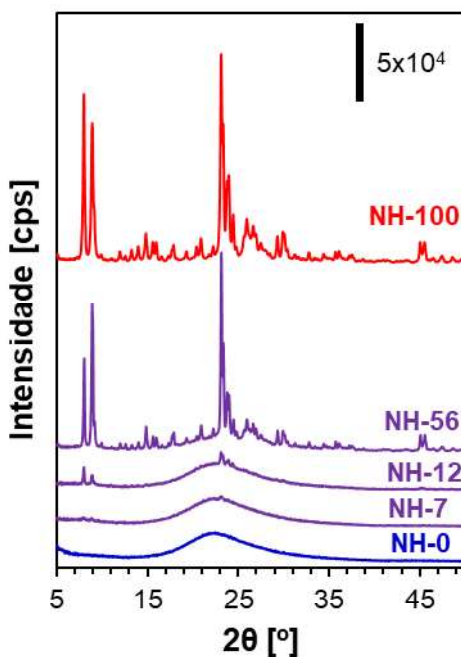
Tabela 5. Quantificação de fase nas amostras H-x obtidas por refinamento de Rietveld.

Amostra	Dias de síntese hidrotérmica	Teor de MFI [%] ^a	Teor de amorfo [%]
H-0	0	0	100
H-7	1	7	93
H-12	2	12	88
H-56	3	56	44
H-100	4	100	0

^a Define-se por cristalinidade da amostra o seu teor de MFI.

Os difratogramas de raios-X após o tratamento com APTMS (Figura 25) também mostram que não houve modificação da estrutura cristalina dos sólidos, uma vez que não há diferença importante entre os difratogramas antes e depois desse tratamento, similarmente ao observado no estudo da seção anterior e também ao relatado na funcionalização da zeólita ZSM-5 mesoporosa com o mesmo silano [7].

Figura 25. Difratogramas de raios-X das amostras NH-x (amostras H-X após o tratamento com APTMS).



A formação da estrutura cristalina foi também acompanhada pela evolução da microporosidade nos sólidos, a qual foi monitorada pelas isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77K (Figura 26). O sólido inicial H-0, preparado sem etapa de tratamento hidrotérmico, apresenta isoterma do tipo II, tipicamente obtida com sólidos não porosos nos quais não há interação forte com o adsorvato [60]. A elevada capacidade de adsorção em pressões próximas à pressão de liquefação do nitrogênio ($p/p^0 \approx 1$) e a histerese no ramo de dessorção da isoterma estão provavelmente relacionadas à presença de mesoporosidade interparticular, gerada pelo empacotamento das nanopartículas que compõe essa amostra. De fato, o aluminossilicato H-0 é formado por aglomerados de nanopartículas, conforme mostrado nas micrografias de varredura (Figura 27) e de transmissão (Figura A3). Com o aumento da cristalinidade, as isotermas são gradualmente convertidas ao tipo I, agora com elevada adsorção em

$p/p^0 \approx 0$, indicando grande interação do N_2 com o sólido, o que é característico de sólidos microporosos.

Figura 26. Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77K sobre as amostras H-x.

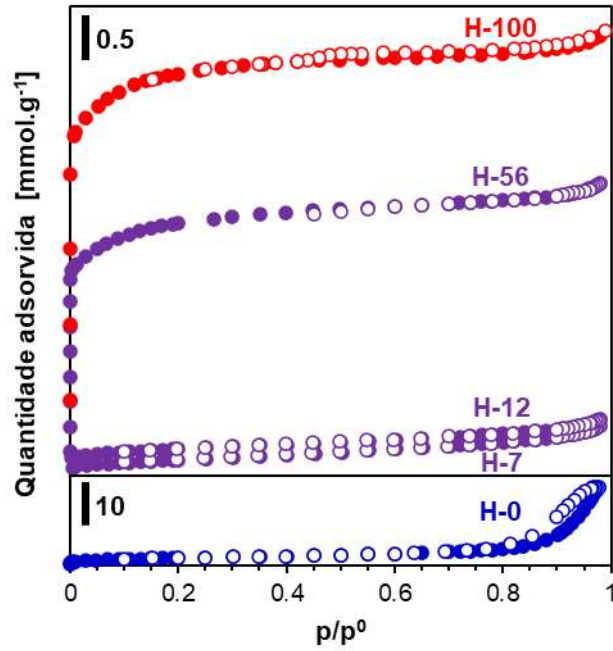
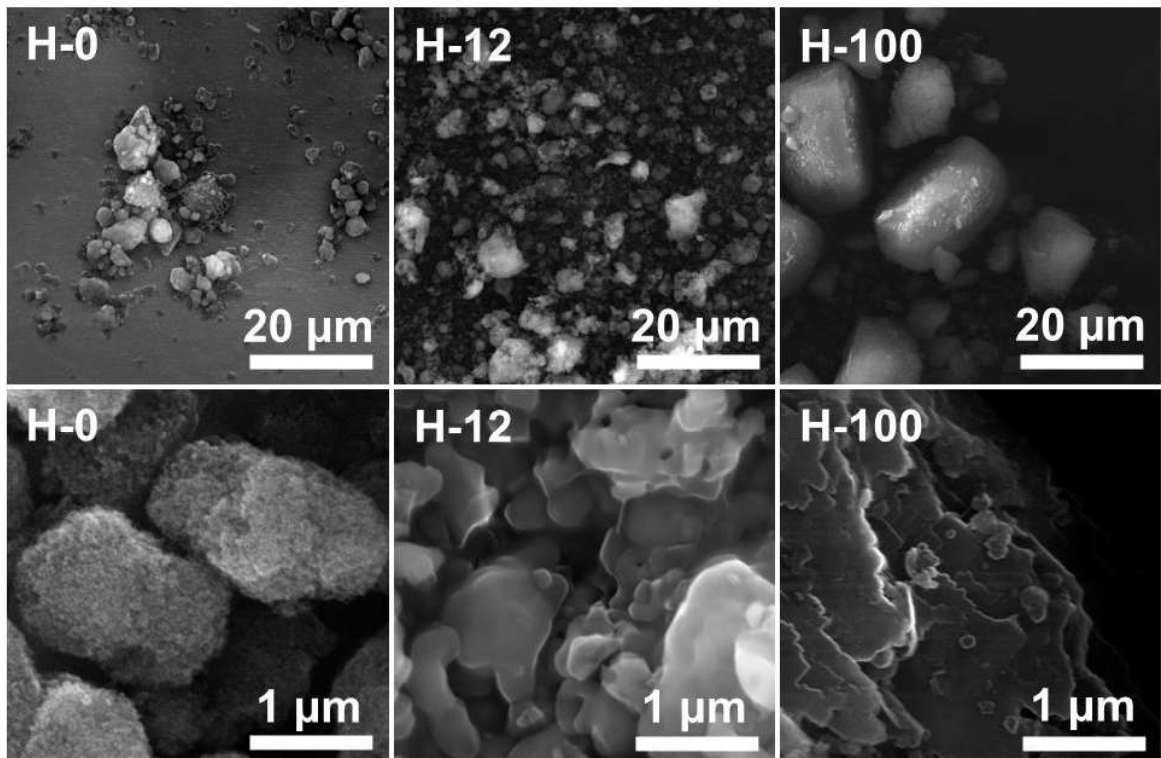


Figura 27. Micrografias de varredura das amostras H-x.



A formação dos microporos nos aluminossilicatos foi acompanhada por uma drástica redução da mesoporosidade interparticular. Aplicando-se o método de *t-plot* (Figura A4), o aumento do volume de microporos e a redução da área específica interna foi confirmada (Tabela 6). O desaparecimento da mesoporosidade interparticular, evidenciada pela redução da adsorção em altas pressões relativas ($p/p^\circ \approx 1$) nas isotermas (Figura 26), e a abrupta redução da superfície externa específica (Tabela 6) pode ser explicada pelo crescimento das partículas durante a cristalização. Essa hipótese é sustentada pelas micrografias de varredura (Figura 27), que mostra que a amostra H-0 é formada pela aglomeração de nanopartículas bastante pequenas, que são convertidas em partículas sem forma definida com aspecto de vítreo denso (H-12), e finalmente constituem-se de partículas de hábito de prisma hexagonal, porém com arestas mais arredondadas (H-100), formadas pelas junção de cristais de MFI.

Tabela 6. Volumes de microporos (V_{micro}) e superfícies externas (S_{ext}) das amostras H-x derivadas de suas isotermas de fisissorção de nitrogênio à 77K aplicando o método t-plot.

Amostra	$V_{\text{micro}} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]^a$	$S_{\text{ext}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]^a$
H-0	0,000	133,8
H-7	0,003	9,4
H-12	0,007	8,7
H-56	0,095	6,3
H-100	0,150	5,8

A acidez dos aluminossilicatos protônicos H-x foi determinada pela quimissorção de piridina seguida de dessorção à 150 °C. Os espectros de infravermelho (Figura 28A) contendo piridina quimissorvida apresentam dois sinais importantes: uma banda em torno de 1455 cm^{-1} , referente à piridina coordenada com sítios ácidos de Lewis (LAS) [77] e outra em torno de 1545 cm^{-1} que surge devido à vibração do anel piridínico protonado (Py-H^+) nos sítios ácidos de Brønsted (BAS) [78]. É interessante notar que os sítios de Brønsted já estão presentes na amostra amorfa H-0 e que sua concentração aumenta com a cristalização da amostra (Tabela 7), o que é devido à incorporação de alumínio em coordenação tetraédrica nos sólidos. O aumento da fração global de alumínio nos sólidos é revelado pela redução das razões Si/Al com o aumento da cristalinidade (Tabela 7), e o aumento da população de átomos de Al(IV) foi confirmada pelo aumento da intensidade do sinal de ressonância

em torno de 55 ppm nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (Figura 29).

Figura 28. (a) Espectros de infravermelho das amostras H-X após a dessorção de piridina quimissorvida a 150 °C e 350 °C e (b) curvas de sítios de Brønsted (Py-H⁺) remanescentes após a dessorção em diferentes temperaturas.

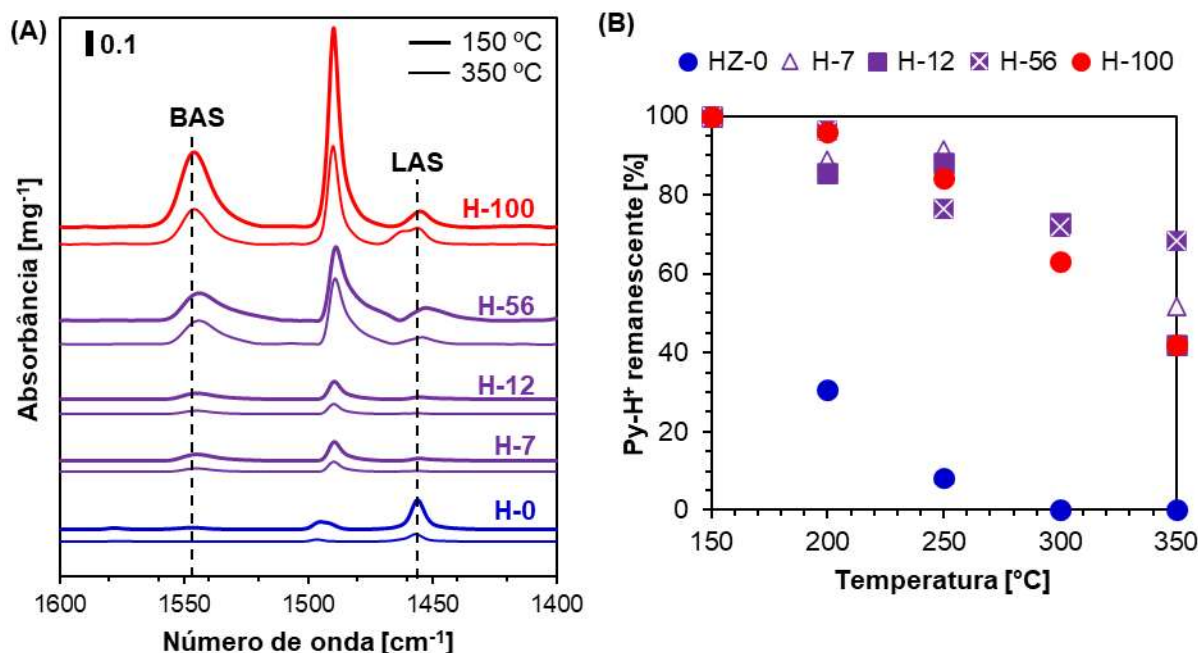


Tabela 7. Composição química e acidez de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS) das amostras H-x.

Amostra	Si/Al ^a	BAS [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] ^b	LAS [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] ^b
H-0	22	7,0	52,2
H-7	19	8,0	5,8
H-12	19	31,2	6,5
H-56	19	154,1	42,1
H-100	16	439,3	43,8

^a Determinada por ICP-MS.

^b Determinada pela integração dos espectros de infravermelho com piridina quimissorvida após a dessorção a 150 °C.

Devido à elevada basicidade da piridina, a avaliação da força dos sítios ácidos baseada no deslocamento da frequência de vibração do anel piridínico protonado em sítios de diferentes forças não é possível, mesmo em espectros de elevada resolução [1]. Nesse sentido, a estratégia adotada para se obter uma medida indireta da força dos sítios de Brønsted foi aquecer a amostra contendo piridina quimissorvida em

temperaturas variando entre 150 °C e 350 °C. O percentual de sítios de Brønsted, isto é, a quantidade de piridina na forma Py-H⁺ permite então distinguir sítios mais fortes de sítios mais fracos, uma vez que em sítios mais fortes a quantidade remanescente de BAS será maior.

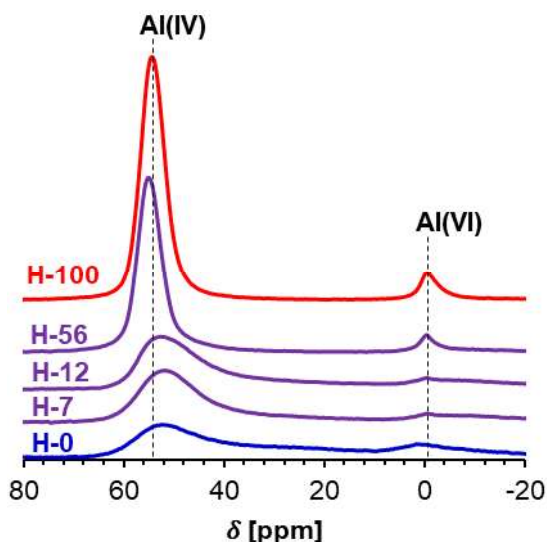
Uma grande diferença entre a força dos sítios de Brønsted foi observada entre a amostra amorfa (H-0) e as demais. A amostra H-0 desorve completamente a piridina quimissorvida após aquecida acima de 250 °C, enquanto que as amostras H-7 até H-100 retêm boa parte da quantidade de pares Py-H⁺, não sendo observada uma clara tendência em função da cristalinidade (Figura 28B). De fato, pode-se dividir o conjunto de amostras em dois: um contendo apenas a amostra H-0, onde os sítios são mais fracos, e outro contendo as amostras parcialmente cristalizadas (H-7, H-12 e H-56) e a amostra completamente cristalizada (H-100), cujos sítios são mais fortes e de força semelhante. Resultados equivalentes foram observados por Silva e colaboradores (2020) com amostras precursoras da H-MFI utilizando o mesmo protocolo de síntese deste trabalho [1].

A semelhança da acidez das amostras semicristalinas e totalmente cristalina pode ser explicada pela rápida modificação na ordem local e no ambiente químico dos átomos de alumínio tetraédricos durante o crescimento da rede zeolítica. Conforme os espectros de ²⁷Al RMN das amostras (Figura 29), a amostra H-0 apresenta um sinal bastante alargado em torno de 55 ppm, correspondente à unidades de alumínio tetraédrico com baixíssima organização, o que é esperado em um aluminossilicato amorfo [79]. Um aumento na intensidade desse sinal, bem como a redução de seu alargamento, é acompanhado por um deslocamento para menores deslocamentos químicos, o que é atribuído à redução dos ângulos T-O-T dada a formação da estrutura zeolítica mais rígida e organizada [3,80]. Além disso, observa-se que com o aumento da cristalinidade há uma maior fração de sítios de alumínio tetraédrico em comparação com a quantidade de alumínio fora da rede, Al (VI), cujo sinal é presente em todas as amostras em torno de 0 ppm.

Em resumo, com relação às propriedades ácidas dos aluminossilicatos com diferentes cristalinidades, constatou-se que os sólidos mais cristalinos são mais ácidos em termos de quantidade de sítios de Brønsted e sua força, e que exceto a amostra completamente amorfa, a força dos BAS é semelhante e maior. Além disso,

deve-se lembrar que a maior parte dos sítios de Brønsted deve estar confinada nos microporos à medida em que a rede zeolítica é formada, e portanto, menos acessíveis.

Figura 29. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al das amostras H-x.



Com relação às propriedades básicas dos sólidos funcionalizados (NH-x), os resultados de análise química elemental CHN (Tabela 8) confirmaram a presença de material orgânico (carbono e nitrogênio) após o tratamento com APTMS.

Tabela 8. Teores de carbono e nitrogênio nas amostras NH-x determinados por análise química elemental (CHN).

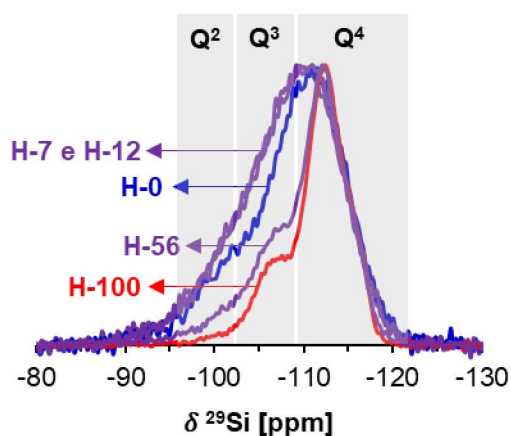
Amostra	C [mmol.g ⁻¹]	N [mmol.g ⁻¹]	C/N
NH-0	2,51	0,84	2,99
NH-7	0,91	0,45	2,02
NH-12	1,09	0,26	4,19
NH-56	0,92	0,21	4,38
NH-100	0,74	0,19	3,89

A quantidade de nitrogênio nas amostras diminui com o aumento da cristalinidade, mostrando que a ancoragem do APTMS ocorre preferencialmente nos sólidos com maior teor de amorfo. Uma queda substancial na quantidade de carbono e nitrogênio é observada da amostra NH-0 para NH-7, sendo a quantidade de nitrogênio na amostra NH-7 praticamente a metade daquela encontrada na amostra NH-0, o que é um resultado, à primeira vista, inesperado uma vez que a cristalinidade da amostra NH-7 é ainda muito pequena. Inicialmente, pode-se inferir que essa

diminuição da capacidade de funcionalização está relacionada à redução da fração de silanóis presentes no aluminossilicato no início da cristalização. Nesse sentido, foram analisados os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si dos precursores protônicos H-x, isto é, antes do tratamento com APTMS (Figura 30).

Nos espectros das amostras H-0, H-7 e H-56 é difícil distinguir diferentes ambientes químicos, entretanto o espectro compreende regiões de silício do tipo Q^4 (Si-OT_4 , T = Si ou Al), e também de espécies Q^2 [$\text{Si-OT}_2\text{-(OH)}_2$] e Q^3 [$\text{Si-OT}_3\text{-(OH)}$], denominadas de defeitos [6]. A fração de espécies Q^2 e Q^3 reduz gradativamente nas amostras H-56 e H-100, resultado da cristalização da rede zeolítica. Entretanto, ao se analisar a evolução das espécies silanóis da amostra H-0 para H-7 (e similarmente H-12), observa-se um incremento da população de Q^2 e Q^3 , indicando que nos sólidos intermediários a fração de defeitos é ligeiramente maior. Nesse sentido, a quantidade de silanóis não é o fator que determina a drástica redução na quantidade de nitrogênio presente nas amostras semicristalinas.

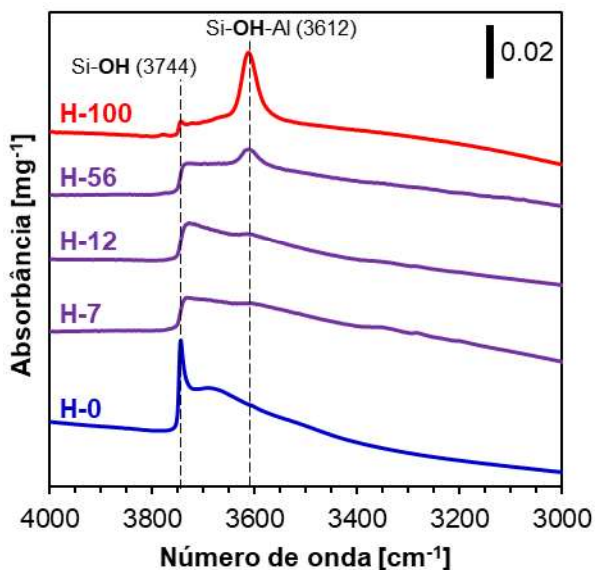
Figura 30. Espectros ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras H-x normalizados.



A caracterização complementar dos grupos silanóis presentes nos sólidos H-X utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho revelou uma drástica mudança na distribuição dos grupos hidroxilas nos primeiros estágios da cristalização (Figura 31). A amostra H-0 apresenta uma banda de absorção bastante intensa e estreita em 3744 cm^{-1} relativa aos silanóis externos [81], os quais provavelmente estão presentes na superfície das nanopartículas que compõem essa amostra (Figura A3), enquanto que no espectro da amostra H-7 esse sinal é reduzido e silanóis com maior interação por ligações de hidrogênio [82] se tornam predominantes, similar às

amostras H-12 até H-100, nas quais também é possível identificar o sinal das hidroxilas em ponte dos sítios de Brønsted em 3612 cm^{-1} [83], cujo sinal cresce em intensidade em concordância com os resultados de caracterização de acidez. Essas hidroxilas que interagem entre si por pontes de hidrogênio estão localizadas mais provavelmente no interior das partículas, formando em cristais maiores os chamados ninhos de silanóis [82,84], e portanto, são menos acessíveis às moléculas de APTMS que aquelas hidroxilas localizadas na superfície externa. Esses resultados mostram a importância dos silanóis externos na capacidade de reação com o APTMS, e por consequência, na ancoragem de propilamina [51]. Resultados recentes mostraram uma forte correlação entre a quantidade de molibdênio incorporado por tratamento pós-síntese na zeólita Silicalita-1 e a quantidade de silanóis externos presentes em diferentes tamanhos de partícula [84].

Figura 31. Espectros de infravermelho na região dos grupos hidroxila das amostras H-x desidratadas a 350 °C por 12 h em vácuo secundário.

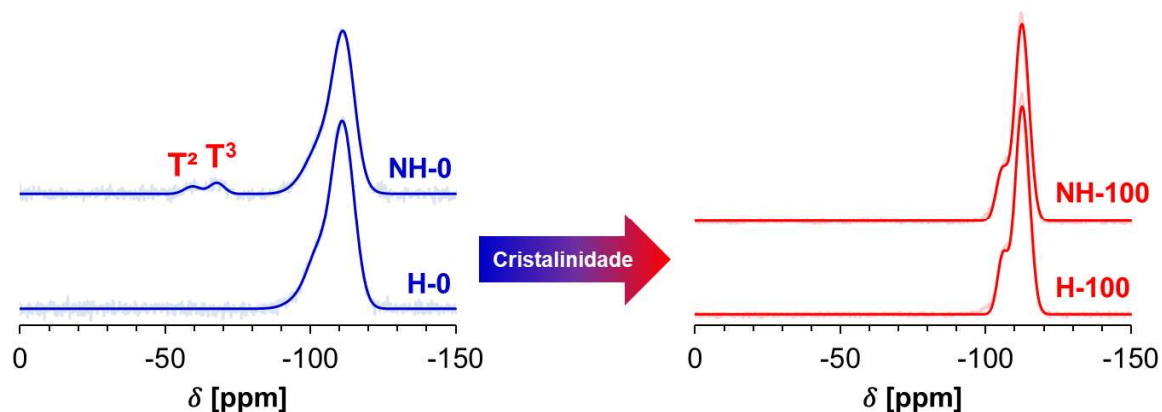


A ressonância magnética nuclear de ^{29}Si também foi utilizada para comprovar a formação de ligações Si-C entre os aluminossilicatos e o silano. A amostra H-0 apresenta um sinal de ressonância bastante alargado, relativo às espécies do tipo Q (Si-O-T, T = Al ou Si) não ordenadas no aluminossilicato polimérico (Figura 32). Esse resultado, aliado ao difratogramas de raios-X mostra que a superfície da amostra H-0 é bastante desconectada e flexível, o que se deve à grande quantidade de silanóis presentes nesse sólido (espécies Q^2 e Q^3). Após o tratamento com APTMS, dois picos

adicionais são visíveis no espectro da amostra NH-0: um ao redor de -68 ppm, relativo à presença de sítios T^3 , da forma $[H_2N-C_3H_6-Si-(OSi)_3]$, e outro em torno de -57 ppm, devido à formação de sítios do tipo T^2 , da forma $[H_2N-C_3H_6-Si(OSi)_2OH]$, comprovando a condensação entre os silanóis do precursor H-0 com o o APTMS [75]. O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (Figura A5) também prova a existência dos átomos de carbono da propilamina ancorada, dada a presença dos picos de ressonância em 10,6, 23,3 e 43 ppm.

Em contrapartida, no caso da amostra completamente cristalina, não foram observados os picos do tipo T após o tratamento com APTMS, indicando que nesse caso a funcionalização da superfície foi muito pequena, dados os resultados de CHN apresentados anteriormente (Tabela 8). Esses resultados são similares ao encontrado na funcionalização da Na-LTA e seus precursores (seção 5.1). A não existência dos sinais T nessa amostra também é um indicativo de que não há extensa condensação intermolecular do APTMS na fase líquida durante o tratamento em tolueno, o que é uma preocupação importante no uso de alcóxidos de silício em atmosfera úmida [85].

Figura 32. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras protônicas amorfa e completamente cristalizada antes e depois do tratamento com APTMS.



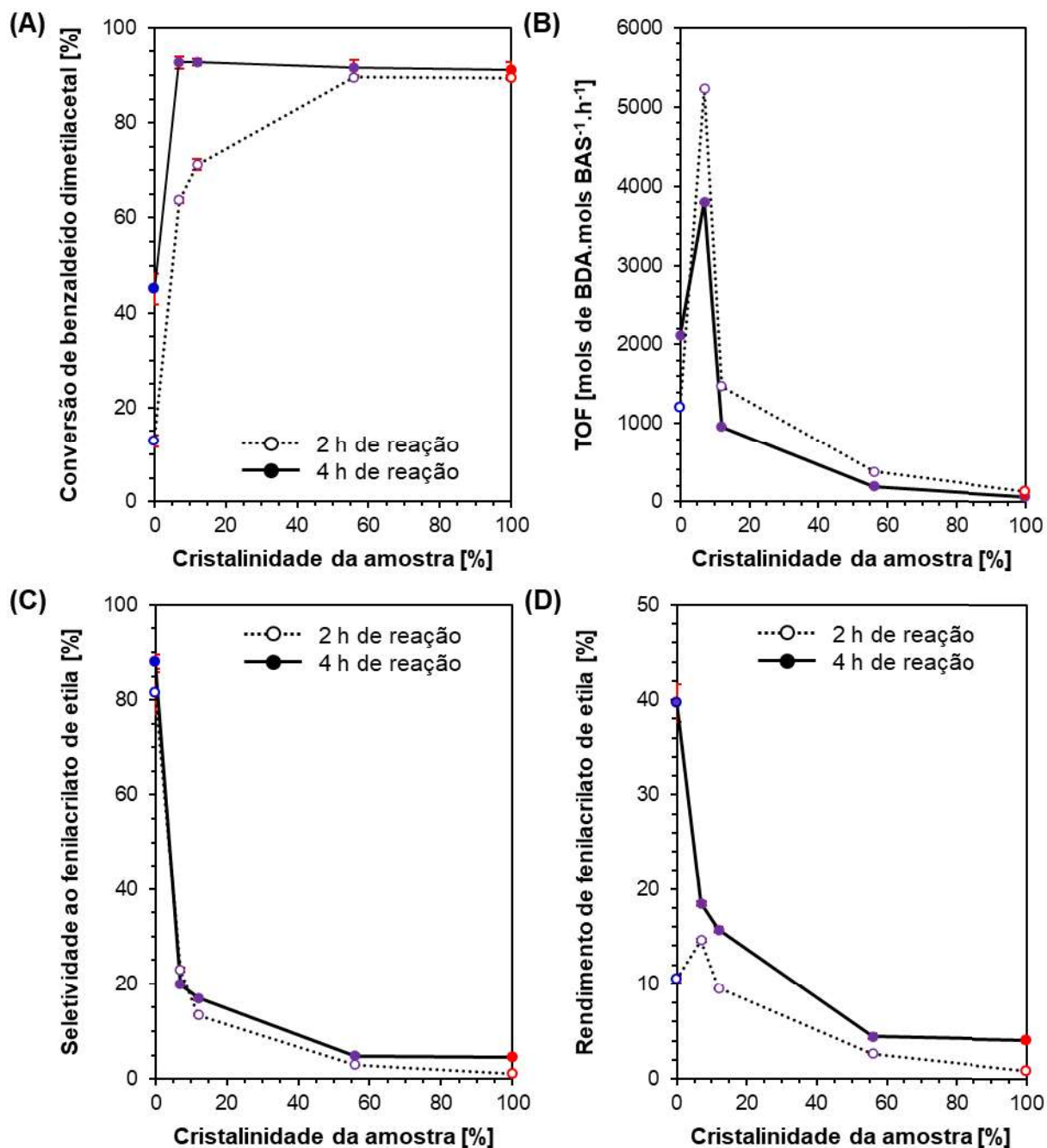
O desempenho catalítico das amostras NH-x é mostrado na Figura 33. Com relação às conversões de benzaldeído dimetilacetal (A), que é catalisada pelos sítios ácidos de Brønsted presentes no sólido, é possível observar no teste catalítico de 2 h que a atividade aumenta em função da cristalinidade da amostra (Figura 33A). Isso pode ser explicado pelo aumento da quantidade de BAS e também da força desses sítios, conforme os resultados de quimissorção de piridina (Figura 28). O aumento do tempo de reação para 4 h reforça o aspecto da força descrito anteriormente: as

amostras NH-7, NH-12, NH-56 e NH-100 apresentam a mesma conversão na etapa ácida, corroborando a equivalência entre a força de seus sítios de Brønsted.

Conversões específicas (mols de BDA reagidas por BAS por tempo), isto é, frequências de reação (TOF) foram usadas para se analisar o efeito de acessibilidade dos sítios ácidos nessas amostras. Foi encontrado um máximo pronunciado na curva de TOF em função da cristalinidade com a amostra NH-7 (Figura 33B). O aumento na atividade específica da amostra NH-0 para a amostra NH-7 pode ser atribuído ao drástico aumento na força dos sítios de Brønsted. Por outro lado, a partir da amostra NH-7, os valores de TOF diminuem com a cristalinidade. Neste caso, uma vez que a força ácida é semelhante nessas amostras, a redução da frequência de reação pode ser explicada pelo aumento do volume de microporos nos sólidos, isto é, o fechamento da estrutura zeolítica e o confinamento dos sítios ácidos no interior da rede, o que os torna cada vez menos acessíveis. Resultados semelhantes foram relatados para diferentes estruturas zeolíticas e diferentes reações catalíticas [1–3,86]. Analogamente ao que foi descrito na seção 5.1, esses resultados mostram que a cinética de cristalização do aluminossilicato é uma estratégia eficiente para ajustar a atividade catalítica, neste caso, a frequência de reação, em reações catalisadas por zeólitas.

Com relação à atividade dos sítios de nitrogênio da propilamina, que é descrita pelas seletividades ao produto acrilato (C), há uma queda expressiva na seletividade já para as amostras com baixa cristalinidade (Figura 33C), de cerca de 82% com a amostra NH-0, para cerca de 24% com a amostra NH-7. Esse comportamento é consistente com a quantidade de nitrogênio (Tabela 8) presente nas amostras, sendo as seletividades linearmente correlacionadas com o teor de nitrogênio (Figura A6). Um comportamento similar foi observado no rendimento de fenil acrilato de etila (Figura 33D), exceto no caso da amostra NH-7 testada em 2 h de reação, que apresentou também um rendimento máximo de acrilato dentre as amostras. Isso se deve à sua elevada conversão na etapa ácida, que compensa sua baixa seletividade ao acrilato. Vale ainda salientar que não foram observadas reações paralelas nos experimentos, e, portanto, a seletividade ao produto intermediário benzaldeído (B) complementar à seletividade a C.

Figura 33. Conversões de benzaldeído dimetilacetil (A), TOFs da etapa de desacetilização ácida (B), seletividades (C) e rendimentos (D) de fenilacrilato de etila após 2 h e 4 h de reação.

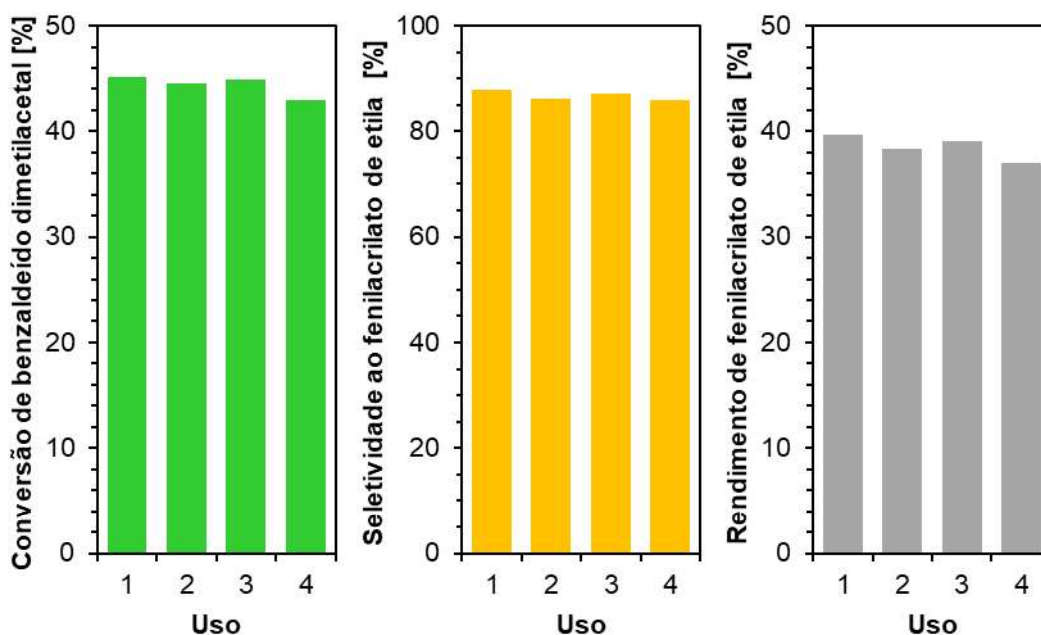


Considerando todas essas observações, fica demonstrado que a amostra NH-7, isto é, o precursor semicristalino da amostra H-MFI é o melhor catalisador para a reação em série de desacetilização do benzaldeído dimetilacetil seguida de condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila, se consideramos como variável de decisão o rendimento de produto acrilato. Entretanto, se considerarmos a composição da mistura de produtos ao final da reação, o uso da amostra

completamente amorfa NH-0 é a estratégia mais promissora, uma vez que esse sólido alcança em 2 h de reação um rendimento de acrilato não muito inferior à amostra NH-7 (10,5% contra 14,6%), porém com 81,4% de seletividade a C. A composição do produto final é um parâmetro importante ao se empregar catalisadores bifuncionais. O rendimento da amostra NH-0 pode ser melhorado pelo simples incremento do tempo de reacional, que como mostrado na Figura 33D se torna superior à todas as amostras, com seletividade ao acrilato ainda maior (88%).

Diante dessas considerações, a amostra NH-0 foi avaliada com relação à sua estabilidade catalítica em 4 ciclos sucessivos de reação durante 4 h Figura 34. Os resultados mostraram que a amostra não sofre desativação durante o reuso, o que a torna um catalisador promissor para uso em catálise heterogênea da reação de desacetilização ácida do benzaldeído dimetilacetil a benzaldeído, seguida de condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila.

Figura 34. Estabilidade catalítica da amostra NH-0 em 4 sucessivos usos na reação de desacetilização seguida de condensação de Knoevenagel.



5.3 ALUMINOSSILICATOS PROTÔNICOS AMORFOS DE DIFERENTES RAZÕES Si/Al FUNCIONALIZADOS COM APTMS PARA CATÁLISE ÁCIDO-BÁSICA

Os resultados catalíticos da seção anterior mostram uma oposição entre dois efeitos importantes na atividade catalítica ácido-base de aluminossilicatos protônicos

funcionalizados com APTMS. Por um lado, o aluminossilicato cristalino tem maior acidez de Brønsted do que seus precursores amorfos ou parcialmente cristalizados, o que lhes confere maior atividade catalítica na etapa de desacetilização do benzaldeído dimetil acetal no sítio ácido. Por outro lado, sólidos amorfos e parcialmente cristalizados têm maior capacidade de ancorar a propilamina por meio da reação com APTMS, o que lhes confere maior seletividade ao produto de condensação Knoevenagel, ou seja, maior capacidade de converter benzaldeído em fenilacrilato de etila. O equilíbrio entre essas duas propriedades mostrou que sólidos amorfos podem proporcionar maior rendimento do produto acrilato em condições reacionais ajustadas, mesmo com um número menor de sítios ácidos.

Ao analisar os resultados de rendimento da Figura 33D, nota-se que ainda há espaço para melhorias do catalisador NH-0. O rendimento máximo é limitado a 39,7% devido à baixa conversão na etapa de desacetilização ácida. Diante desse problema, a estratégia adotada neste capítulo foi diminuir a relação Si/Al do sólido amorfo, a fim de aumentar a fração de alumínio em sua estrutura e, conseqüentemente, sua acidez de Brønsted. Com esta abordagem, pretendeu-se aumentar a atividade do sólido amorfo na etapa de desacetilização ácida, mantendo uma boa capacidade de ancoragem para a propilamina, uma vez que sólidos amorfos possuem grande quantidade de silanóis superficiais.

As análises de ICP (Tabela 9) confirmaram o aumento da fração de alumínio à medida em que se reduziu a razão Si/Al na mistura reacional de preparação dos aluminossilicatos amorfos. Além disso, os resultados de quimissorção de piridina monitorada por infravermelho (Tabela 9) mostraram uma tendência geral de aumento da quantidade de sítios ácidos de Brønsted em função do teor de alumínio, exceto pela amostra H-0-15, a qual apresentou a maior acidez dentre as amostras. Quando aquecidas a 200 °C, a amostra H-0-25 perde a maior quantidade de piridina quimissorvida em BAS, enquanto que as demais amostras retêm cerca de 40% da molécula sonda quimissorvida nesses sítios. A força dos sítios não aumentou de forma considerável como no caso das amostras tratadas hidrotermicamente na seção anterior, mostrando que a simples variação da razão Si/Al não é tão efetiva para aumentar a força dos BAS.

Tabela 9. Composição química e acidez de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS) das amostras H-0-y.

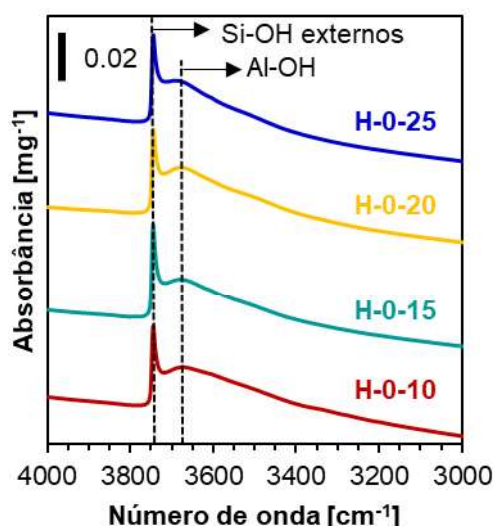
Amostra	Si/Al ^a	BAS [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] ^b	LAS [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] ^b	Py desorvida dos BAS a 200 °C
H-0-25	22	7,0 (11,8%)	52,2 (88,2%)	69%
H-0-20	13	11,1 (20,3%)	43,6 (79,3%)	57%
H-0-15	9	17,3 (22,8%)	58,7 (77,2%)	59%
H-0-10	6	13,3 (20,2%)	52,6 (79,8%)	54%

^a Determinada por ICP-MS.

^b Determinada pela integração dos espectros de infravermelho com piridina quimissorvida após a desorção a 150 °C (Figura A10).

Considerando que a funcionalização ocorre pela reação do APTMS com os silanóis do material, essencialmente os silanóis na superfície das partículas, os sólidos H-0-y também foram caracterizados por FTIR na região dos grupos hidroxila (Figura 35). Os espectros das amostras são praticamente idênticos, indicando que a mudança na razão Si/Al não altera os ambientes das hidroxilas nem sua distribuição. Em todos eles a banda mais intensa está localizada em 3744 cm^{-1} , a qual é atribuída a vibrações de estiramento dos grupos Si-OH isolados localizados na superfície externa do aluminossilicato [83].

Figura 35. Espectros de FTIR na região das hidroxilas obtidos in situ após desidratação a 350 °C por 12 h sob vácuo secundário.



Outra banda é bastante clara nos espectros desses sólidos, em 3670 cm^{-1} atribuída a vibrações de grupos Al-OH de átomos de alumínio extra-rede [83,87], ou ainda a grupos OH de espécies de Al parcialmente inseridos na estrutura [88]. Estudos

mais recentes têm ainda sugerido que essa banda está associada a espécies de Al perturbadas que podem ser precursoras de sítios ácidos de Lewis [89]. O sinal relativo às hidroxilas em ponte deve estar convoluído com os demais sinais que compõem o envelope da curva, o que é esperado no caso de sólidos amorfos onde a distribuição das espécies é mais aleatória devido à baixa organização da rede polimérica.

Dada a similaridade entre a quantidade e distribuição de hidroxilas nesses aluminossilicatos, conforme esperado, a quantidade de nitrogênio ancorado nos mesmos foi muito próxima, em torno de 0,80 mmol.g⁻¹, não havendo uma tendência de aumento ou diminuição em função da razão Si/Al. Além disso, em todas as amostras foram encontrados os sinais do tipo T referentes à funcionalização por meio de ligações Si-C entre o silano e a superfície (Figura A8). Nesse sentido, considerando que a fração de sítios básicos é praticamente a mesma em todas as amostras, foi possível avaliar o efeito da variação da acidez no sólido protônico na atividade catalítica na reação de desacetalação de benzaldeído dimetilacetal seguida da condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila.

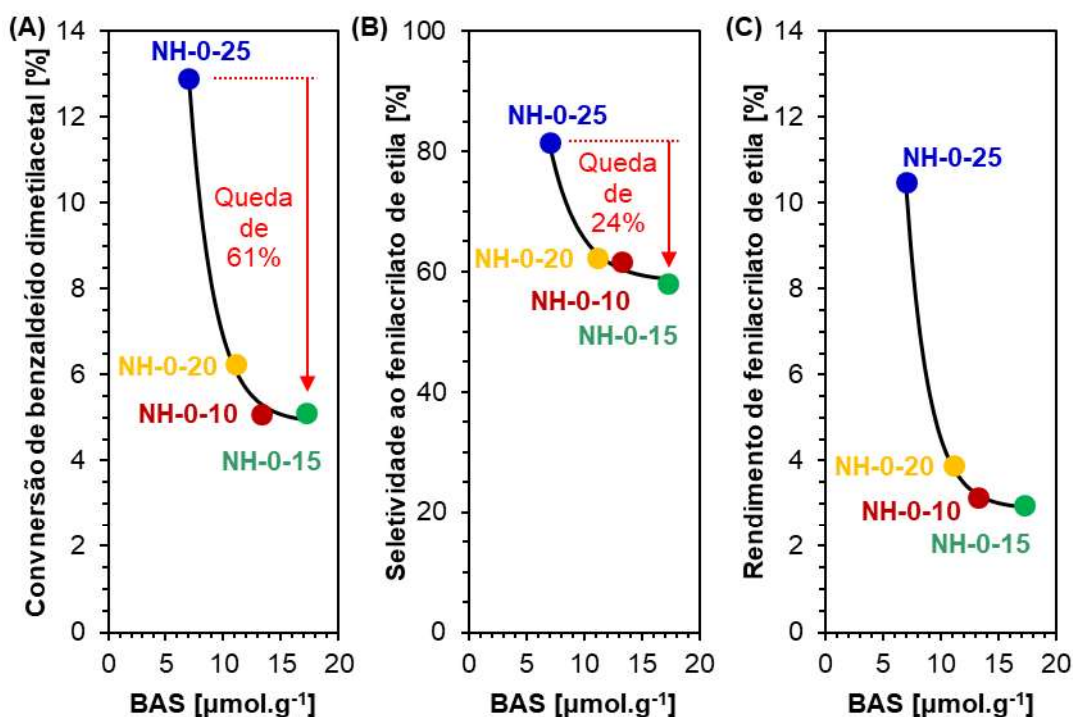
Tabela 10. Teores de nitrogênio nas amostras NH-0-y determinados por análise química elementar CHN.

Amostra	N [mmol.g ⁻¹]
NH-0-25	0,84
NH-0-20	0,74
NH-0-15	0,83
NH-0-10	0,76

Os resultados de avaliação catalítica durante 2 h de reação com as amostras NH-0-y são apresentados na Figura 36. Curiosamente, ao se elevar a quantidade de sítios de Brønsted das amostras houve uma queda exponencial da conversão na etapa ácida (Figura 36A), havendo uma redução de 61% na conversão de benzaldeído dimetilacetal da amostra NH-0-25 (com maior teor de BAS) para a amostra NH-0-15 (com maior teor de BAS). Essa tendência não era a esperada para a conversão de BDA uma vez que o aumento da quantidade de sítios de Brønsted, bem como da força (as amostras NH-0-10, NH-0-15 e NH-0-20 possuem BAS ligeiramente mais fortes que a amostra NH-0-25 segundo a Tabela 9), deveriam favorecer a etapa de desacetalação ácida.

Esse comportamento de queda exponencial também foi observado no caso da seletividade ao produto final acrilato (Figura 36B), porém com menor intensidade, havendo uma redução de 24% na seletividade da amostra NH-0-25 para a amostra NH-0-15. Novamente esse resultado é contrário à tendência esperada uma vez que as amostras possuem quantidades de nitrogênio muito próximas (Tabela 10).

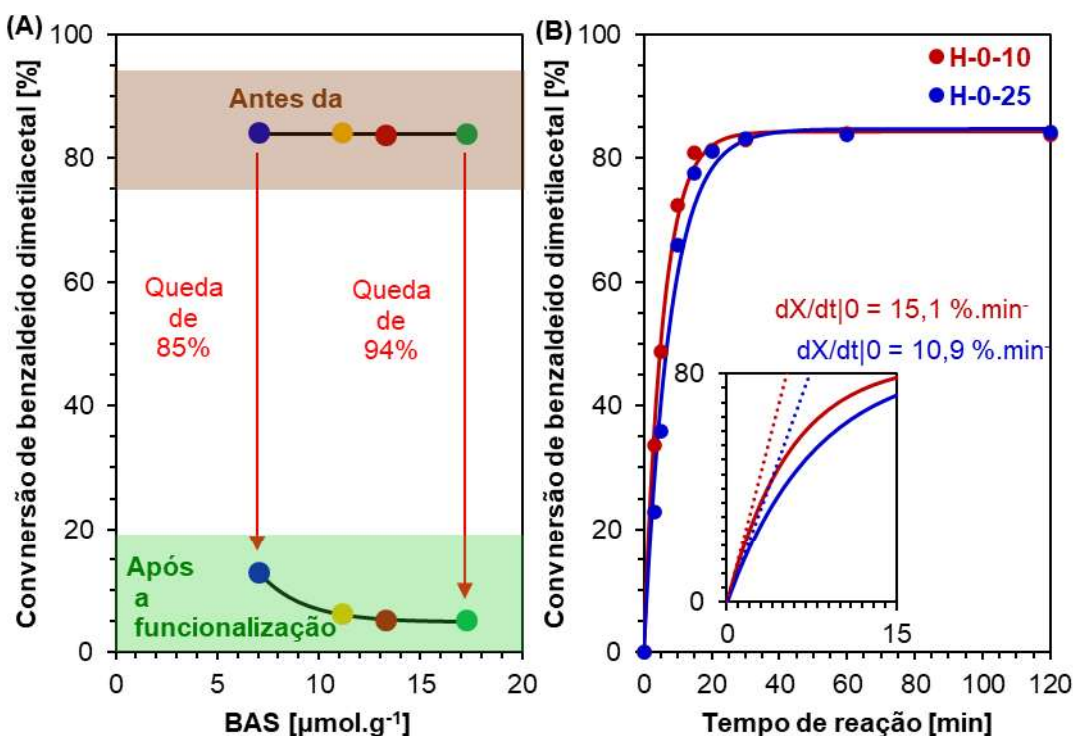
Figura 36. Conversões de benzaldeído dimetilacetil (A), seletividades (B) e rendimentos (C) de fenilacrilato de etila após 2 h das amostras NH-0-y em função da quantidade de sítios de Brønsted no precursor protônico.



De forma a identificar a causa essa tendência nas atividades das amostras NH-0-y, foi realizada uma comparação do desempenho catalítico com as amostras antes da funcionalização (H-0-y) na mesma reação em série, cujo resultado é mostrado na Figura 41. As conversões das amostras H-0-y foram muito mais elevadas que as suas análogas funcionalizadas, mostrando que a inserção da propilamina no sólido causa a redução da atividade dos sítios ácidos. Todas as amostras apresentaram conversões iguais à 84% em 2 h de teste catalítico, o que se deve ao fato de ser mais difícil diferenciar catalisadores em conversões elevadas (próximas ao equilíbrio). Entretanto, reduzir as condições de avaliação catalítica (temperatura e tempo) não seria viável pois as conversões das amostras NH-0-y são bastante baixas, o que

também dificultaria a comparação. Para se comprovar o efeito da acidez do sólido na etapa de desacetilização ácida foi realizado um teste cinético nas amostras H-0-25 e H-0-10, que mostrou que a amostra mais ácida apresenta maior taxa de reação nos tempos iniciais ($dX/dt|_0 = 15,1 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$ para a amostra H-0-10 e $dX/dt|_0 = 10,9 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$ para amostra H-0-25), e que rapidamente as conversões atingem valores altos, onde já não é possível diferenciar o desempenho desses catalisadores.

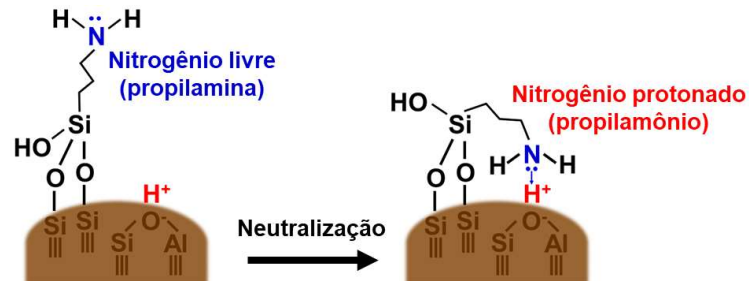
Figura 37. (A) Comparação entre as conversões das amostras H-0-y e H-0-x na etapa de desacetilização ácida durante 2 h de reação. (B) Cinética da conversão de benzaldeído dimetilacetal catalisada pelas amostras H-0-10 e H-0-25 a 80 °C.



Sabendo que a atividade é reduzida após a inserção do APTMS, e que isso ocorre com maior intensidade na amostra com maior fração de BAS, a explicação para tal fenômeno se dá pela reação de neutralização dos sítios de nitrogênio pelos sítios protônicos contidos na superfície do aluminossilicato [90]. Essa reação deve ser facilitada em uma superfície flexível onde o silano é ancorado sem haver separação de compartimentos, isto é, os sítios ácidos e básicos estão muito próximos no sólido. Para comprovar essa hipótese, foram realizadas medidas de XPS N1s (Figura 39), em cujos sinais é possível encontrar, por deconvolução, duas espécies distintas de nitrogênio: em 401,5 eV o nitrogênio quaternário resultante da protonação do grupo

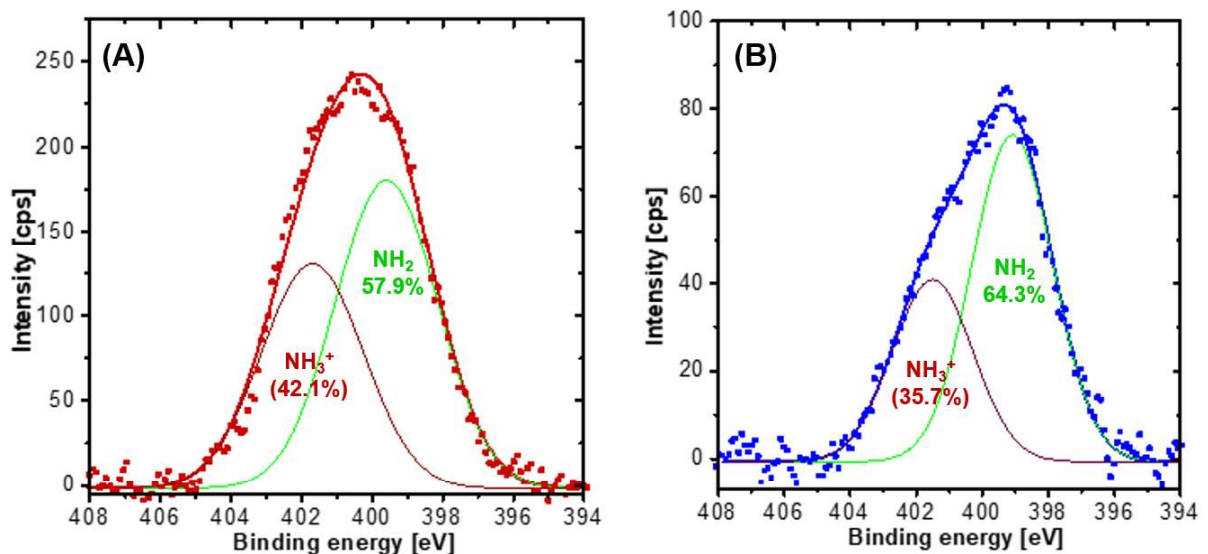
amino pelos sítios de Brønsted e em 399,1 eV o nitrogênio livre do grupo amino (não protonado) [91].

Figura 38. Esquema da interação entre o nitrogênio da propilamina e o sítio ácido de Brønsted.



Os resultados de deconvolução ($R^2 > 0,99$) mostraram uma fração de 35,7% (Figura 39B) de átomos de nitrogênio protonados na amostra NH-0-25 contra 49,8% na amostra NH-0-10 (Figura 39A), confirmando a hipótese de que a maior queda na atividade se dá pela maior interação dos grupos propilamina com os sítios protônicos das amostras mais ácidas. Com esses dados também pode-se explicar o motivo da maior interferência da funcionalização na atividade do sítio ácido (queda de 61%, Figura 36A) que na do sítio básico (queda de 24%, Figura 36B): como a quantidade de nitrogênio é muito superior à quantidade de sítios de Brønsted, há sítios básicos suficientes para neutralizar a maior parte dos sítios ácidos, restando ainda uma grande quantidade de sítios de nitrogênio livre, conforme mostrado pelos resultados de deconvolução.

Figura 39. Espectros de XPS N1s das amostras (A) NH-0-10 e (B) NH-0-25.

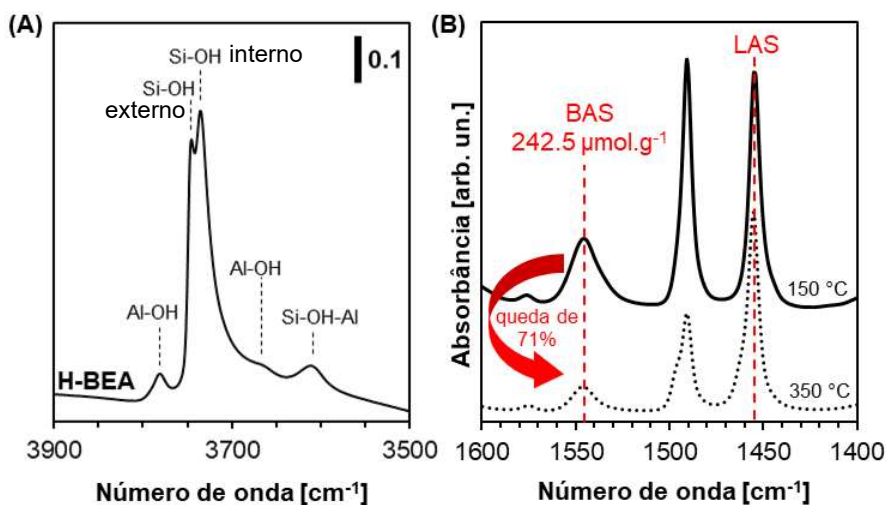


Os resultados desta seção mostram que o uso de aluminossilicatos amorfos com maior acidez não é uma estratégia interessante para preparação de catalisadores ácido-base através da ancoragem de APTMS devido à forte interação dos grupos amino com os sítios protônicos na superfície completamente livre e flexível do sólido. Esse fenômeno poderia ser evitado se utilizamos a funcionalização de um sólido em um compartimento separado daquela onde se encontram os sítios ácidos, por exemplo, sítios ácidos no interior dos poros do sólido e sítios básicos na superfície externa. Nesse sentido, é necessário utilizar uma zeólita que contenha uma grande quantidade de silanóis externos, o que não é caso da zeólita H-MFI, como mostrado na seção 5.2 (Figura 19), que não possui grande capacidade de funcionalização (Tabela 8). Afim de solucionar este problema, optou-se por utilizar a zeólita H-BEA, conhecida por ter uma grande quantidade de silanóis externos, que será descrita na seção seguinte.

5.4 ZEÓLITA H-BEA FUNCIONALIZADA COM APTMS COMO CATALISADOR ÁCIDO-BASE NA DESACETALIZAÇÃO SEGUIDA DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

Dados os resultados das seções anteriores que mostram que a presença de silanóis externos no aluminossilicato é importante pra a ancoragem de APTMS e que a acidez do sólido é um fator importante na atividade catalítica ácido-base, nesta seção foi utilizada a zeólita H-BEA, conhecida por ter uma grande quantidade de silanóis externos, porém com acidez consideravelmente maior que aluminossilicatos amorfos. Inicialmente, o sólido puramente protônico foi caracterizado para se confirmar essas duas características. De fato, a amostra H-BEA apresenta uma grande quantidade de silanóis externos, caracterizados pela intensa e estreita banda de absorção no infravermelho em 3744 cm^{-1} (Figura 40A). Além disso, sinais de espécies Al-OH são bastante visíveis nessa amostra, o que são também provenientes do crescimento desordenado dos polimorfos.

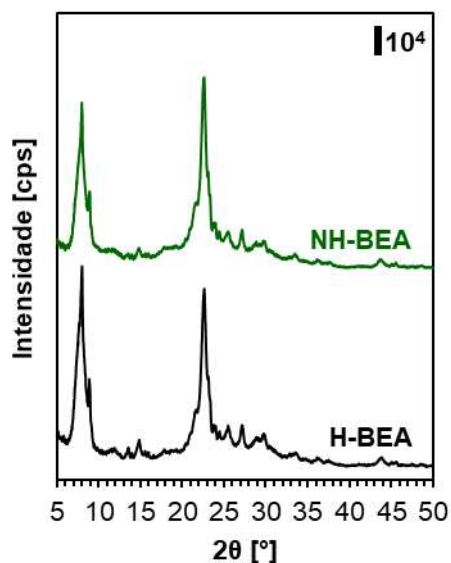
Figura 40. (A) Espectro de infravermelho na região das hidroxilas da amostra H-BEA desidratada a 350 °C por 12 h sob vácuo secundário. (B) Espectros de infravermelho com piridina quimissorvida sobre a amostra H-BEA após a dessorção a 150 °C e 350 °C.



Com relação às suas propriedades ácidas, a amostra H-BEA apresenta quantidade de BAS igual a 242,5 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, os quais dessorvem uma fração de 71% da piridina quimissorvida após o aquecimento à 350 °C (Figura 40B), sendo portanto mais fortes que os sítios da amostra NH-0 e mais fracos que os sítios das amostras NH-7 até NH-100.

Novamente, os resultados de difração de raios-X da zeólita antes e depois do tratamento com APTMS mostraram que não ocorrem mudanças nas intensidades dos picos de difração (Figura 41), confirmando que, como nos casos anteriores, o tratamento com o silano não altera a estrutura cristalina do sólido, o que é mais um indício de que a funcionalização ocorre na superfície externa das partículas de aluminossilicato. A funcionalização da amostra foi comparada pela presença dos sinais do tipo T² e T³ no espectro de RMN de ²⁹Si da amostra NH-BEA (Figura A9), com teor de nitrogênio determinado por CHN igual a 0,69 mmol.g⁻¹.

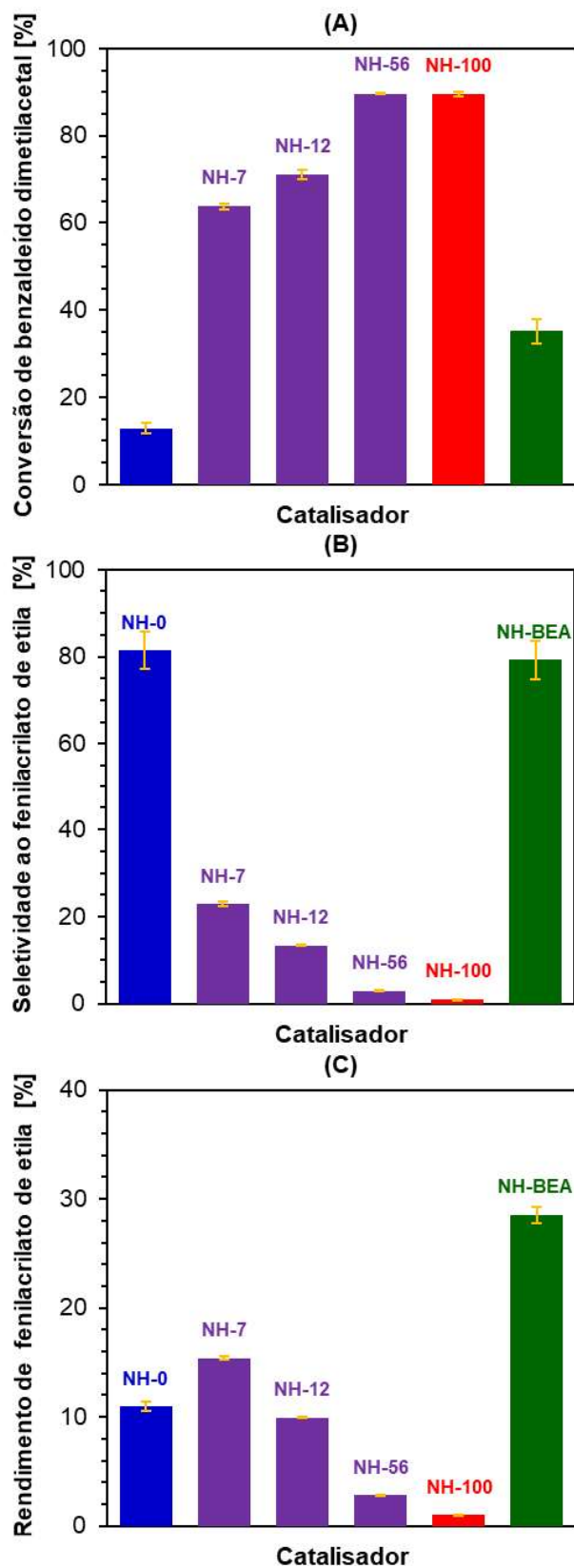
Figura 41. Difratogramas de raios-X da amostra H-BEA antes e depois do tratamento com APTMS.



O desempenho catalítico da amostra NH-BEA em 2 h de reação é mostrado na Figura 42 em comparação com as amostras NH-x da seção 5.2. A conversão na etapa de desacetilação ácida da amostra NH-BEA foi superior à da amostra NH-0 (Figura 42A). Esse comportamento pode ser resultado da maior quantidade de BAS nessa amostra, que é bem maior, além da sua força mais intensa, conforme os resultados de dessorção de piridina (Figura 28B e Figura 40B).

Por outro lado, as amostras NH-x mais cristalinas foram todas mais ativas nessa etapa. Curiosamente, as amostras NH-7, NH-12 e NH-56 foram mais ativas apesar de possuírem menor quantidade de sítios de Brønsted. Novamente, o efeito da força dos sítios é responsável pela maior atividade no caso das amostras NH-x, uma vez que amostra NH-BEA dessorve cerca de 71% da piridina quimissorvida em BAS após ser aquecida a 350 °C. Além disso, no caso das NH-7 e NH-12 pode-se ainda destacar o fato de que por se tratarem de amostras com menor porção cristalizada, os sítios catalíticos encontram-se bastante acessíveis, o que não é o caso da zeólita NH-BEA, onde há grande parte de sítios no interior dos microporos.

Figura 42. Conversões de benzaldeído dimetilacetil (A), seletividades (B) e rendimentos (C) de fenilacrilato de etila após 2 h das amostras NH-x comparadas com a amostra NH-BEA.



A amostra NH-BEA apresentou seletividade ao fenilacrilato de etila equivalente à amostra NH-0 (Figura 42B), o que se deve ao fato de as quantidades de sua grande quantidade de nitrogênio ($0,69 \text{ mmol.g}^{-1}$ contra $0,84 \text{ mmol.g}^{-1}$ na amostra NH-0). Aqui pode-se considerar que a seletividade na segunda etapa é influenciada pela conversão na etapa de desacetilização ácida, isto é, a amostra NH-BEA, apesar de possuir menor quantidade de sítios básicos de nitrogênio, apresenta seletividade ao fenilacrilato igual à amostra NH-0 devido à grande quantidade de benzaldeído que é formada na primeira etapa, estado disponível para condensação com o cianoacetato de etila.

5.4.1 O efeito da presença de água durante a funcionalização da H-BEA com APTMS

Considerando que a funcionalização da zeólita H-BEA (e também dos outros aluminossilicatos avaliados neste trabalho) foi realizada sem o controle da atmosfera durante a reação com o APTMS, e que este se trata de um alcóxido de silício, o qual sofre reações de hidrólise e condensação, deve-se levar em conta a presença de água no meio reacional durante a funcionalização, pois a mesma pode favorecer as reações de condensação intramolecular do silano, gerando uma fase amorfa separada de sílica (APTMS precipitado), ou ainda à formação de uma película de silano recobrando as partículas do aluminossilicato [85].

De maneira geral a funcionalização da zeólita foi menor na ausência de água. Os resultados de análise química de ICP-MS e de CHN mostram que a incorporação de silício e nitrogênio na zeólita funcionalizada na linha Schlenk foi menor (Tabela 11). De igual maneira, através da deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si (Figura A9), observou-se que o teor de silício do tipo T, relativo às ligações Si-C foi menor nessa amostra. Resultados similares foram relatados na funcionalização da SAPO-5 com mercaptopropil-silano [85]. Além disso, esses resultados permitem constatar que a funcionalização se dá majoritariamente pelo consumo dos silanóis em sítios de silício do tipo Q^3 , uma vez que o consumo de espécies Q^2 é menos expressivo, especialmente na amostra funcionalizada livre da presença de água.

Tabela 11. Teores de Si, Al e N e resultados das deconvoluções dos espectros de ^{29}Si RMN das amostras BEA antes e depois da funcionalização com APTMS.

Amostra	Si/Al ^a	N [mmol.g ⁻¹] ^b	Sinal no ^{29}Si RMN [%]										
			Q ⁴	Q ³	Q ²	T ³	T ²	T ¹	T _{total} ^c	T ^{3'} ^d	T ^{2'} ^d	T ^{1'} ^d	
H-BEA	9,1	-	75,8	16,8	7,4	-	-	-	-	-	-	-	-
NH-BEA/H ₂ O	9,8	0,69	74,5	10,7	5,8	2,8	4,7	1,4	8,9	31,9	52,4	15,7	
NH-BEA/Vac	9,3	0,58	76,2	9,6	7,2	2,1	3,6	1,5	7,1	29,0	50,3	20,7	

^a Determinado por ICP-MS

^b Determinado por CHN

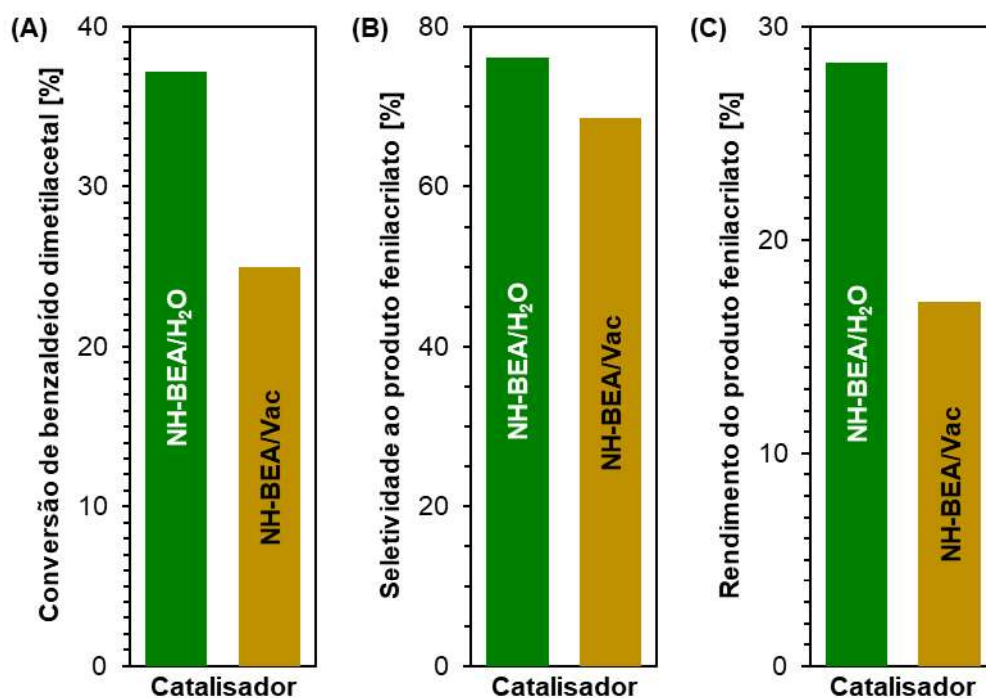
^c $T_{\text{total}} = T^1 + T^2 + T^3$

^d $T^i = T^i / (T_{\text{total}})$

Em ambas amostras a população de sítios de silício provenientes do silano foi majoritariamente do tipo T², porém na amostra NH-BEA/Vac a fração de sítios T¹ foi maior que na amostra funcionalizada na presença de água (20,7% contra 15,7% respectivamente). Esse resultado mostra que a presença de umidade leva à formação de maior população de sítios mais condensados, embora no caso em estudo não haver extensa polimerização do silano na superfície, da a menor fração de sítios T³ em ambos casos.

O desempenho catalítico das amostras funcionalizadas em diferentes condições é mostrado na Figura 43. A amostra NH-BEA/Vac foi menos ativa na etapa ácida (Figura 43A) e também apresentou menor seletividade ao produto fenilacrilato de etila (Figura 43B). A redução da seletividade ao produto final pode ser atribuída à menor quantidade de amina ancorada nessa amostra. Nesse sentido, e ainda considerando os resultados de rendimento de fenilacrilato de etila (Figura 43C), conclui-se que a funcionalização na presença de uma pequena quantidade de água, isto é, aquela naturalmente presente no meio é a mais adequada para a preparação do catalisador em questão.

Figura 43. Conversões de benzaldeído dimetilacetil (A), seletividades (B) e rendimentos (C) de fenilacrilato de etila após 2 h de reação das amostras NH-BEA funcionalizadas na ausência (NH-BEA/Vac) e presença (NH-BEA/H₂O) de água.

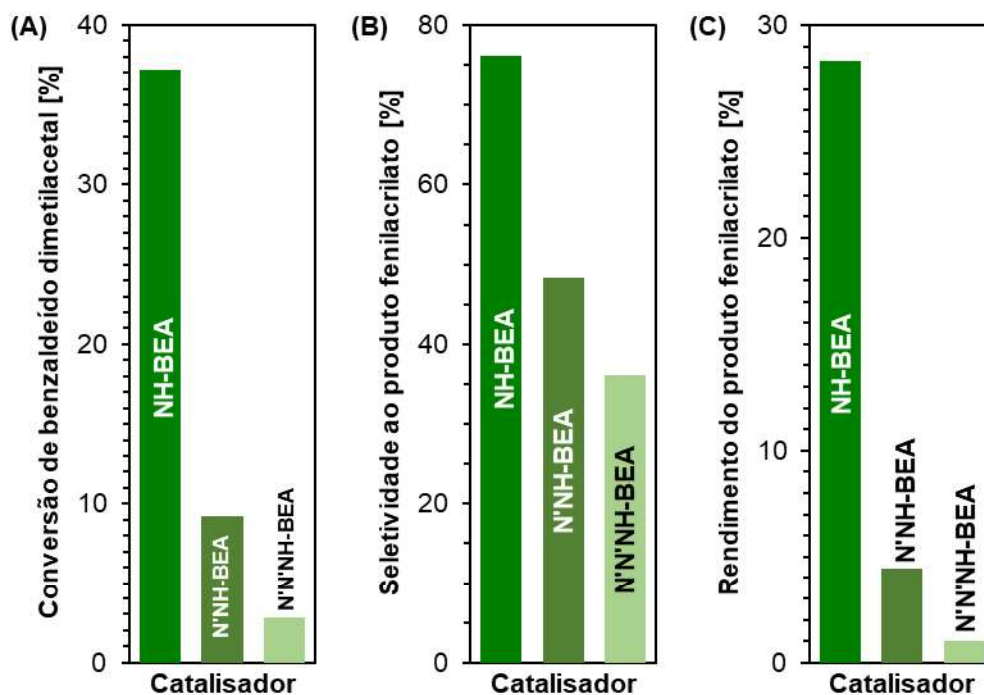


5.4.2 Zeólita H-BEA funcionalizada com silanos contendo diferentes grupos propilamina

Finalmente, foi avaliado o efeito do grupo propilamina do silano ancorado na atividade catalítica na desacetilização seguida de condensação de Knoevenagel, para tanto, propilaminas com uma e duas metilas substituintes no nitrogênio foram testadas. Os resultados catalíticos mostraram uma tendência de elevada queda na conversão da etapa ácida da reação à medida que se aumentou o número de metilas substituintes (Figura 44A). Novamente, a hipótese que pode ser colocada para explicar esse efeito é a interação do sítio básico da propilamina com os sítios ácidos da zeólita. De fato, ao se analisar as basicidades dos grupos propilamina na forma livre, encontra-se uma série com força básica cada vez maior à medida em que se aumenta o número de grupos metila, isto é, a basicidade aumenta no seguinte sentido: propilamina < N-metilpropilamina, N,N-dimetilpropilamina [93]. Nesse sentido, a maior força básica dos sítios de nitrogênio nas aminas substituídas leva à maior interação e redução da atividade catalítica dos BAS. Essa hipótese é reforçada pela queda na seletividade ao fenilacrilato, mais uma vez menos acentuada que dos sítios ácidos, o

que se deve provavelmente à porção de átomos de nitrogênio livres. Outra possível explicação seria o impedimento estérico causado pelos grupos aminos mais substituídos, e, portanto, mais volumosos.

Figura 44. Conversões de benzaldeído dimetilacetil (A), seletividades (B) e rendimentos (C) de fenilacrilato de etila após 2 h de reação catalisada por zeólita H-BEA funcionalizada com diferentes grupos propilamina.



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentada uma estratégia simples para potencializar a atividade catalítica de aluminossilicatos básicos, pela variação do tempo de tratamento hidrotérmico e ancoragem de aminas. Aluminossilicatos amorfos possuem maior capacidade de ancoragem de propilamina e conseqüentemente maior atividade catalítica na condensação de Knoevenagel. Aluminossilicatos cristalinos, com estrutura LTA, ao contrário, possuem menor capacidade de ancoragem e conseqüentemente, menor atividade catalítica nessa reação. Os materiais cristalinos submetidos à ancoragem possuem atividade menor que os materiais não ancorados, provavelmente devido ao entupimento parcial dos poros.

Além disso, o uso de aluminossilicatos precursores de zeólitas, na sua forma protônica e funcionalizados com propilamina pelo método de ancoragem mostrou-se uma estratégia eficiente para preparação de catalisadores bifuncionais contendo sítios ácidos e básicos.

Na reação estudada o fator determinante para a formação do produto final de condensação foi a quantidade de amina ancorada, que foi maior nos aluminossilicatos amorfos que naqueles contendo zeólita H-MFI. A variação da razão Si/Al nos sólidos amorfos não foi uma estratégia eficiente para melhorar a atividade desses catalisadores, pois embora seja possível aumentar ligeiramente a acidez dos sólidos, ocorre concomitantemente a protonação dos grupos propilamina, o que resulta em menor atividade catalítica.

Ainda com relação à preparação de catalisadores bifuncionais ácido-base, a funcionalização da zeólita H-BEA foi a melhor estratégia encontrada neste trabalho, pois aliou a grande quantidade de amina ancorada em um sólido com acidez elevada, porém com sítios catalíticos antagônicos localizados em diferentes compartimentos, proporcionando a melhoria da atividade em ambas etapas da reação de desacetilização seguida de condensação de Knoevenagel. A remoção de água do meio durante o tratamento com APTMS reduziu o grau de ancoragem do APTMS, resultando em menor atividade catalítica do sólido preparado. Além disso, o uso de grupos propilamina com uma ou duas metilas substituintes no nitrogênio da propilamina levou a grande perda da atividade catalítica na desacetilização seguida de condensação de Knoevenagel.

REFERÊNCIAS

- [1] L.L. Silva, D. Cardoso, C. Sievers, L. Martins, Evolution of Structure and Active Sites during the Synthesis of ZSM-5: From Amorphous to Fully Grown Structure, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 2439–2449. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09438>.
- [2] S. Inagaki, K. Thomas, V. Ruaux, G. Clet, T. Wakihara, S. Shinoda, S. Okamura, Y. Kubota, V. Valtchev, Crystal growth kinetics as a tool for controlling the catalytic performance of a FAU-type basic catalyst, *ACS Catal.* 4 (2014) 2333–2341. <https://doi.org/10.1021/cs500153e>.
- [3] K.G. Haw, J.M. Goupil, J.P. Gilson, N. Nesterenko, D. Minoux, J.P. Dath, V. Valtchev, Embryonic ZSM-5 zeolites: Zeolitic materials with superior catalytic activity in 1,3,5-triisopropylbenzene dealkylation, *New J. Chem.* 40 (2016) 4307–4313. <https://doi.org/10.1039/c5nj03310a>.
- [4] K.G. Haw, J.P. Gilson, N. Nesterenko, M. Akouche, H. El Siblani, J.M. Goupil, B. Rigaud, D. Minoux, J.P. Dath, V. Valtchev, Supported Embryonic Zeolites and their Use to Process Bulky Molecules, *ACS Catal.* 8 (2018) 8199–9212. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01936>.
- [5] M. Akouche, J.P. Gilson, N. Nesterenko, S. Moldovan, D. Chateigner, H. El Siblani, D. Minoux, J.P. Dath, V. Valtchev, Synthesis of Embryonic Zeolites with Controlled Physicochemical Properties, *Chem. Mater.* (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05258>.
- [6] C.D. Chang, A.T. Bell, Studies on the mechanism of ZSM-5 formation, *Catal. Letters.* 8 (1991) 305–316. <https://doi.org/10.1007/BF00764192>.
- [7] T. Ge, Z. Hua, Y. Zhu, Y. Song, G. Tao, X. Zhou, L. Chen, W. Ren, H. Yao, J. Shi, Amine-modified hierarchically structured zeolites as acid-base bi-functional catalysts for one-pot deacetalization-Knoevenagel cascade reaction, *RSC Adv.* 4 (2014) 64871–64876. <https://doi.org/10.1039/c4ra11865k>.
- [8] T. Yutthalekha, D. Suttipat, S. Salakhum, A. Thivasasith, S. Nokbin, J. Limtrakul, C. Wattanakit, Aldol condensation of biomass-derived platform molecules over amine-grafted hierarchical FAU-type zeolite nanosheets (Zeolean) featuring basic sites, *Chem. Commun.* 53 (2017) 12185–12188. <https://doi.org/10.1039/c7cc06375j>.

- [9] H. Hattori, Solid base catalysts: Fundamentals and their applications in organic reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 504 (2015) 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.060>.
- [10] M.L. Deb, P.J. Bhuyan, Uncatalysed Knoevenagel condensation in aqueous medium at room temperature, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 6453–6456. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.07.111>.
- [11] B. Siebenhaar, B. Casagrande, M. Studer, H.U. Blaser, An easy-to-use heterogeneous catalyst for the Knoevenagel condensation, *Can. J. Chem.* 79 (2001) 566–569. <https://doi.org/10.1139/v01-072>.
- [12] Y. Ono, Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals, *J. Catal.* 216 (2003) 406–415. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00120-3).
- [13] L. Martins, D. Cardoso, Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas, *Quim. Nova.* 29 (2006) 358–364. <https://doi.org/10.2174/157017806776611962>.
- [14] W. Loewenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates., *Am. Mineral.* (1954).
- [15] G. Busca, Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach, *Microporous Mesoporous Mater.* 254 (2017) 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.007>.
- [16] M. Teresa, O. Gutiérrez, Zeolitas Características Y Propiedades, *Inst. Nac. Investig. Nucl.* (2004).
- [17] C.T. O'Connor, E. Van Steen, M.E. Dry, New catalytic applications of zeolites for petrochemicals, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1996). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81407-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81407-2).
- [18] Y. Li, L. Li, J. Yu, Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry, *Chem.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009>.
- [19] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics.* (2000). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9).
- [20] D.W. Breck. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, *Anal. Chim. Acta.* (1975). [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)85391-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)85391-5).
- [21] S. Shirazian, S.N. Ashrafzadeh, LTA and ion-exchanged LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas, *J. Ind. Eng. Chem.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.034>.

- [22] Z. Xue, Z. Li, J. Ma, X. Bai, Y. Kang, W. Hao, R. Li, Effective removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ ions by mesoporous LTA zeolite, *Desalination*. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.025>.
- [23] T. Nakano, Y. Nozue, Orbital degeneracy and magnetic properties of potassium clusters incorporated into nanoporous crystals of zeolite A, *J. Comput. Methods Sci. Eng.* (2007). <https://doi.org/10.3233/jcm-2007-75-610>.
- [24] W.M. Meier, *Atlas of Zeolite Structure Types: Past - Present - Future*, Stud. Surf. Sci. Catal. (1991). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62910-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62910-9).
- [25] A.A. Ismail, R.M. Mohamed, O.A. Fouad, I.A. Ibrahim, Synthesis of nanosized ZSM-5 using different alumina sources, *Cryst. Res. Technol.* (2006). <https://doi.org/10.1002/crat.200510546>.
- [26] M.A. Den Hollander, M. Wissink, M. Makkee, J.A. Moulijn, Gasoline conversion: Reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* (2002). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00745-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00745-1).
- [27] P.S. Bárcia, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* (2005). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.10.037>.
- [28] M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth, *Nature*. (1988). <https://doi.org/10.1038/332249a0>.
- [29] F. Yi, Y. Chen, Z. Tao, C. Hu, X. Yi, A. Zheng, X. Wen, Y. Yun, Y. Yang, Y. Li, Origin of weak Lewis acids on silanol nests in dealuminated zeolite Beta, *J. Catal.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.008>.
- [30] S. Dzwigaj, P. Massiani, A. Davidson, M. Che, Role of silanol groups in the incorporation of V in β zeolite, *J. Mol. Catal. A Chem.* (2000). [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00332-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00332-5).
- [31] D. il Kwon, J.C. Kim, H. Lee, W. Lee, C. Jo, Engineering micropore walls of beta zeolites by post-functionalization for CO₂ adsorption performance screening under humid conditions, *Chem. Eng. J.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131461>.
- [32] D. Barthomeuf, Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* (1996). <https://doi.org/10.1080/01614949608006465>.

- [33] D. Barthomeuf, Acidity and Basicity in Zeolites, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62904-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62904-3).
- [34] D. Barthomeuf, Conjugate acid-base pairs in zeolites, *J. Phys. Chem.* (1984). <https://doi.org/10.1021/j150645a010>.
- [35] L. Martins, R.T. Boldo, D. Cardoso, Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 98 (2007) 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.08.023>.
- [36] J.G.P. Vicente, P.M. Lima, D. Cardoso, Nanosized Particles of X Zeolite Containing Ammonium Cations as Basic Catalysts, *Catal. Letters.* 147 (2017) 880–892. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-1969-9>.
- [37] K.A. Almeida, P. Hammer, D. Cardoso, Faujasites exchanged with alkylammonium cations applied to basic catalysis, *Microporous Mesoporous Mater.* 282 (2019) 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.024>.
- [38] K. Motokura, Development of multiactive site catalysts for surface concerted catalysis aimed at one-pot synthesis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 90 (2017) 137–147. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20160291>.
- [39] MADDEN e CURTIN, 2016 - Carbon dioxide capture with amino-functionalised zeolite- β A temperature programmed desorption study under dry and humid conditions.pdf, (n.d.).
- [40] S. Aishah, M. Hanim, N. Ahmad, N. Nik, Z. Ibrahim, Amine-functionalized, silver-exchanged zeolite NaY: Preparation, characterization and antibacterial activity, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.010>.
- [41] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M.J. Sabater, Heterogeneous catalysis for tandem reactions, *ACS Catal.* 4 (2014) 870–891. <https://doi.org/10.1021/cs401052k>.
- [42] A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, Large pore bifunctional titanium-aluminosilicates: The inorganic non-enzymatic version of the epoxidase conversion of linalool to cyclic ethers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995). <https://doi.org/10.1039/C39950001635>.
- [43] L. Bui, H. Luo, W.R. Gunther, Y. Román-Leshkov, Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural, *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2013).

- <https://doi.org/10.1002/anie.201302575>.
- [44] E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M.E. Davis, “One-pot” synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite, *ACS Catal.* (2011). <https://doi.org/10.1021/cs2000544>.
- [45] J.M. Fraile, R. Mallada, J.A. Mayoral, M. Menéndez, Shift of Multiple Incompatible Equilibria by a Combination of, (2010) 3296–3299. <https://doi.org/10.1002/chem.200902759>.
- [46] A.C. Brooks, L. France, C. Gayot, J.P.H. Li, R. Sault, A. Stafford, J.D. Wallis, M. Stockenhuber, A designed organic-zeolite hybrid acid-base catalyst, *J. Catal.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.004>.
- [47] T. Ge, Z. Hua, Y. Zhu, Y. Song, G. Tao, X. Zhou, L. Chen, W. Ren, H. Yao, J. Shi, Amine-modified hierarchically structured zeolites as acid-base bi-functional catalysts for one-pot deacetalization-Knoevenagel cascade reaction, *RSC Adv.* 4 (2014) 64871–64876. <https://doi.org/10.1039/c4ra11865k>.
- [48] J.F. Silva, E.D. Ferracine, D. Cardoso, Effects of different variables on the formation of mesopores in Y zeolite by the action of CTA+ surfactant, *Appl. Sci.* (2018). <https://doi.org/10.3390/app8081299>.
- [49] P. Peng, D. Stosic, X. Liu, Z. Yan, S. Mintova, Strategy towards enhanced performance of zeolite catalysts : Raising effective diffusion coefficient versus reducing diffusion length, 385 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123800>.
- [50] X. Jia, W. Khan, Z. Wu, J. Choi, A.C.K. Yip, Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 467–484. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.12.014>.
- [51] A. Talebian-Kiakalaieh, S. Tarighi, Hierarchical faujasite zeolite-supported heteropoly acid catalyst for acetalization of crude-glycerol to fuel additives, *J. Ind. Eng. Chem.* 79 (2019) 452–464. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.021>.
- [52] I.L. Motta, J.G.P. Vicente, D. Cardoso, Properties and catalytic evaluation of nanometric X zeolites containing linear alkylammonium cations, *Mol. Catal.* 458 (2018) 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.02.025>.
- [53] S. Mintova, N. Barrier, Ssz-13, 2016. http://www.iza-online.org/synthesis/VS_3rdEd.pdf.
- [54] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel,

- T.J. Osinga, The t-curve of multimolecular N₂-adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405–414. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7).
- [55] R. Ghezini, M. Sassi, A. Bengueddach, Adsorption of carbon dioxide at high pressure over H-ZSM-5 type zeolite. Micropore volume determinations by using the Dubinin-Raduskevich equation and the “t-plot” method, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.034>.
- [56] L. Lakiss, A. Vicente, J.P. Gilson, V. Valtchev, S. Mintova, A. Vimont, R. Bedard, S. Abdo, J. Bricker, Probing the Brønsted Acidity of the External Surface of Faujasite-Type Zeolites, *ChemPhysChem.* (2020). <https://doi.org/10.1002/cphc.202000062>.
- [57] J. Datka, A.M. Turek, J.M. Jehng, I.E. Wachs, Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation, *J. Catal.* (1992). [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90279-Q](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90279-Q).
- [58] P.R. Young, R.C. Bogseth, E.G. Rietz, Evidence for a Solvent-Induced Change in Rate-Limiting Step in the Hydrolysis of Benzaldehyde Dimethyl Acetal, *J. Am. Chem. Soc.* (1980). <https://doi.org/10.1021/ja00540a015>.
- [59] VERBOEKEND et al., 2012 - Hierarchical FAU- and LTA-type zeolites by post-synthetic design - a new generation of highly efficient base catalysts.pdf, (n.d.).
- [60] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [61] T.X. Nguyen, S.K. Bhatia, Pore accessibility of N₂ and Ar in disordered nanoporous solids: Theory and experiment, *Adsorption.* 13 (2007) 307–314. <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9061-1>.
- [62] P.K. Dutta, D.C. Shieh, Crystallization of zeolite A: A spectroscopic study, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2331–2334. <https://doi.org/10.1021/j100402a017>.
- [63] W. Mozgawa, M. Król, K. Barczyk, FT-IR studies of zeolites from different structural groups, *Chemik.* 65 (2011) 671–674.
- [64] T.F. Chaves, F.L.F. Soares, D. Cardoso, R.L. Carneiro, Monitoring of the crystallization of zeolite LTA using Raman and chemometric tools, *Analyst.* 140 (2015) 854–859. <https://doi.org/10.1039/c4an00913d>.

- [65] Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F.S. Xiao, Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater.* 46 (2001) 23–34. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00271-2).
- [66] W. Mozgawa, W. Jastrzębski, M. Handke, Vibrational spectra of D4R and D6R structural units, *J. Mol. Struct.* 744–747 (2005) 663–670. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.12.051>.
- [67] M.B. Park, Y. Lee, A. Zheng, F.S. Xiao, C.P. Nicholas, G.J. Lewis, S.B. Hong, Formation pathway for LTA zeolite crystals synthesized via a charge density mismatch approach, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2248–2255. <https://doi.org/10.1021/ja309831e>.
- [68] S.R. Stojkovic, B. Adnadjevic, Investigation of the NaA zeolite crystallization mechanism by i.r. spectroscopy, *Zeolites.* 8 (1988) 523–525. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(88\)80230-6](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(88)80230-6).
- [69] V. Valtchev, S. Rigolet, K.N. Bozhilov, Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90 °C, *Microporous Mesoporous Mater.* 101 (2007) 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.016>.
- [70] L. Kubelková, V. Seidl, G. Borbély, H.K. Beyer, Correlations between wavenumbers of skeletal vibrations, unit-cell size and molar fraction of aluminium of Y zeolites. Removal of non-skeletal Al species with H₂Na₂EDTA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 84 (1988) 1447–1454. <https://doi.org/10.1039/F19888401447>.
- [71] Flanigen, Molecular sieve zeolites, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 36 (1977) 99–123. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1977.10840649>.
- [72] Y.K. Ma, S. Rigolet, L. Michelin, J.L. Paillaud, S. Mintova, F. Khoerunnisa, T.J. Daou, E.P. Ng, Facile and fast determination of Si/Al ratio of zeolites using FTIR spectroscopy technique, *Microporous Mesoporous Mater.* 311 (2021) 110683. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110683>.
- [73] V. Smaïhi, Monique; Barida, Olivier; Valtchev, SMAIHI et al., 2003 - Investigation of the crystallization stages of LTA-type zeolite by complementary characterization techniques.pdf, (2003) 4370–4377.
- [74] M. Ogura, Y. Kawazu, H. Takahashi, T. Okubo, Aluminosilicate species in the hydrogel phase formed during the aging process for the crystallization of FAU zeolite, *Chem. Mater.* (2003). <https://doi.org/10.1021/cm0218209>.

- [75] E.S. Sanz-Pérez, A. Fernández, A. Arencibia, G. Calleja, R. Sanz, Hybrid amine-silica materials: Determination of N content by ^{29}Si NMR and application to direct CO_2 capture from air, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 1286–1294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.117>.
- [76] X. Zhang, E.S.M. Lai, R. Martin-Aranda, K.L. Yeung, An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 261 (2004) 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.045>.
- [77] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today.* (1996). [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00163-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00163-8).
- [78] T.K. Phung, L. Proietti Hernández, A. Lagazzo, G. Busca, Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects, *Appl. Catal. A Gen.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.047>.
- [79] R.W. Thompson, Comments on the autocatalytic nucleation of (Na, TPA)-ZSM-5, *Zeolites.* (1992). [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(92\)90058-W](https://doi.org/10.1016/0144-2449(92)90058-W).
- [80] E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi, High-Resolution ^{27}Al NMR of Aluminosilicates, *J. Am. Chem. Soc.* (1986). <https://doi.org/10.1021/ja00268a002>.
- [81] L. Treps, C. Demaret, D. Wisser, B. Harbuzaru, A. Méthivier, E. Guillon, D.V. Benedis, A. Gomez, T. De Bruin, M. Rivallan, L. Catita, A. Lesage, C. Chizallet, Spectroscopic Expression of the External Surface Sites of H-ZSM-5, *J. Phys. Chem. C.* (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10200>.
- [82] E. Dib, I.M. Costa, G.N. Vayssilov, H.A. Aleksandrov, S. Mintova, Complex H-bonded silanol network in zeolites revealed by IR and NMR spectroscopy combined with DFT calculations, *J. Mater. Chem. A.* (2021). <https://doi.org/10.1039/d1ta06908j>.
- [83] K. Barbera, F. Bonino, S. Bordiga, T.V.W. Janssens, P. Beato, Structure-deactivation relationship for ZSM-5 catalysts governed by framework defects, *J. Catal.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.016>.
- [84] I.C. Medeiros-Costa, E. Dib, F. Dubray, S. Moldovan, J.P. Gilson, J.P. Dath, N.

- Nesterenko, H.A. Aleksandrov, G.N. Vayssilov, S. Mintova, Unraveling the Effect of Silanol Defects on the Insertion of Single-Site Mo in the MFI Zeolite Framework, *Inorg. Chem.* 61 (2022) 1418–1425. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03076>.
- [85] E.T.L. Lima, M. V. Rodrigues, L.A.S. do Nascimento, J.R. Zamian, C.E.F. da Costa, H.O. Pastore, G.N. da Rocha Filho, Effect of water on the organofunctionalization of SAPO-5 to form an efficient oleic acid esterification catalyst, *Microporous Mesoporous Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111774>.
- [86] I.W. Zapelini, D. Cardoso, Amine-grafted Na-LTA zeolite precursors as basic catalysts for Knoevenagel condensation, *Microporous Mesoporous Mater.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111270>.
- [87] S. Zheng, H.R. Heydenrych, A. Jentys, J.A. Lercher, Influence of surface modification on the acid site distribution of HZSM-5, *J. Phys. Chem. B.* (2002). <https://doi.org/10.1021/jp014091d>.
- [88] S. Svelle, L. Sommer, K. Barbera, P.N.R. Vennestrøm, U. Olsbye, K.P. Lillerud, S. Bordiga, Y.H. Pan, P. Beato, How defects and crystal morphology control the effects of desilication, *Catal. Today.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.013>.
- [89] J. Brus, L. Kobera, W. Schoefberger, M. Urbanová, P. Klein, P. Sazama, E. Tabor, S. Sklenak, A. V. Fishchuk, J. Dědeček, Structure of framework aluminum lewis sites and perturbed aluminum atoms in zeolites as determined by $^{27}\text{Al}\{1\text{H}\}$ REDOR (3Q) MAS NMR spectroscopy and DFT/molecular mechanics, *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2015). <https://doi.org/10.1002/anie.201409635>.
- [90] K. Motokura, M. Tada, Y. Iwasawa, Layered materials with coexisting acidic and basic sites for catalytic one-pot reaction sequences, *J. Am. Chem. Soc.* (2009). <https://doi.org/10.1021/ja9012003>.
- [91] A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials, *J. Phys. Chem. B.* (2003). <https://doi.org/10.1021/jp035877+>.
- [93] Nucleophilicity of Amines. Disponível em <<https://www.masterorganicchemistry.com/2018/05/07/nucleophilicity-of-amines/>> Acesso em 02/03/2022.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – FIGURAS E TABELAS SUPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.1

Figura A1. Resultados do refinamento de Rietveld para as amostras preparadas durante a síntese da zeólita 4A.

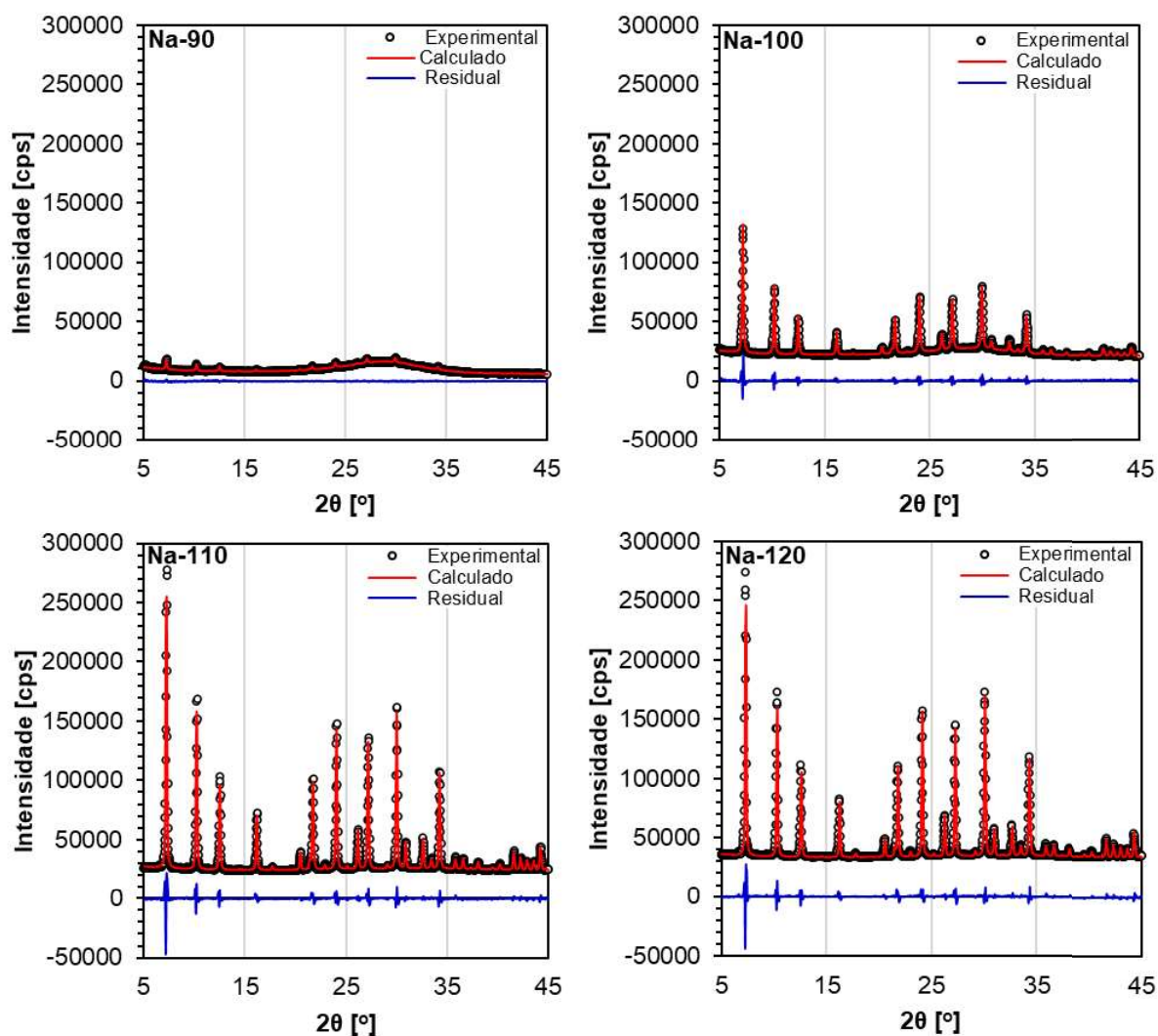
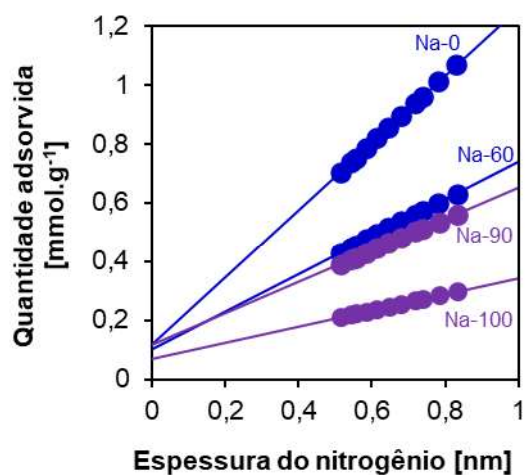


Tabela A1. Quantificação de fases nas amostras Na-t obtida pelo refinamento Rietveld.

Amostra	Fase LTA [%]	Amorfo [%]
Na-0	0	100
Na-30	0	100
Na-60	0	100
Na-90	9,00	91,0
Na-100	55,7	44,3
Na-110	100	0
Na-120	100	0

Figura A2. Curvas t-plot dos aluminossilicatos preparados na síntese da zeólita 4A não tratados com APTMS.



APÊNDICE 2 – FIGURAS SUPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.2

Figura A3. Micrografias de transmissão das amostras H-0 e H-12 (escala = 100 nm).

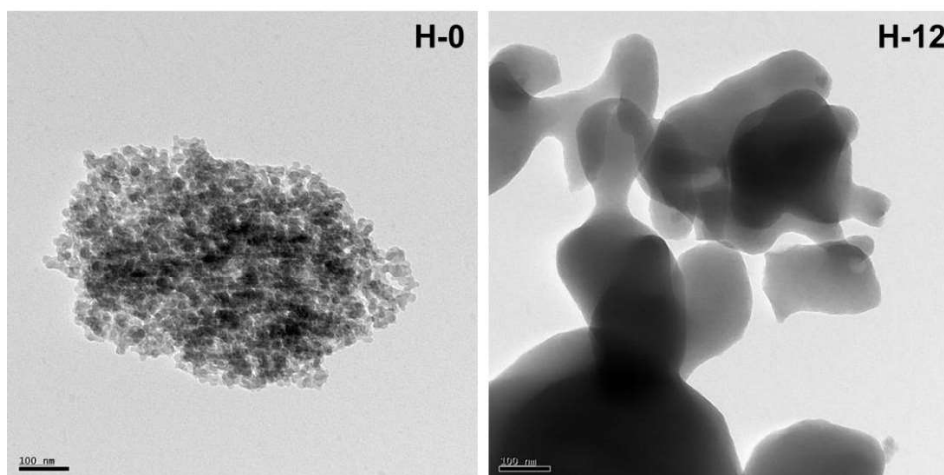


Figura A4. Curvas t-plot aplicadas às isotermas de fisissorção de N₂ a 77K obtidas com as amostras H-x.

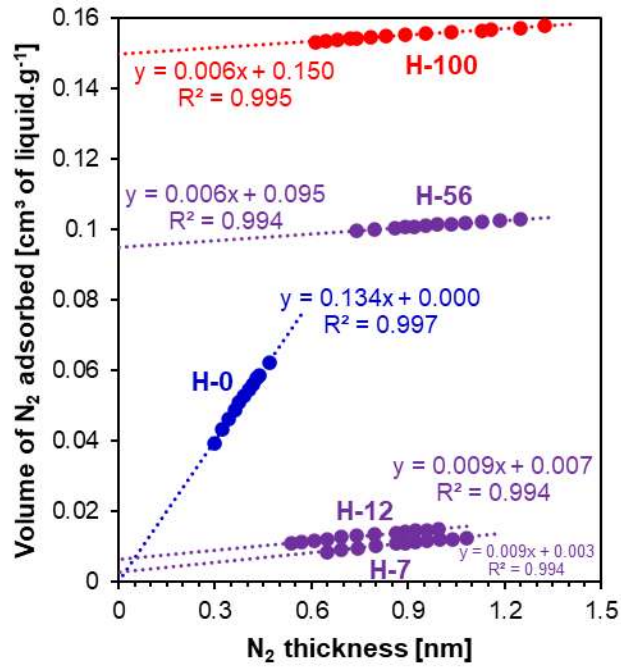


Figura A5. Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C da amostra NH-0.

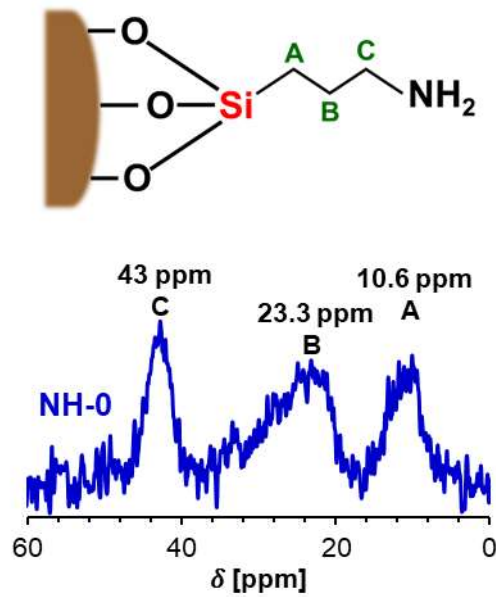
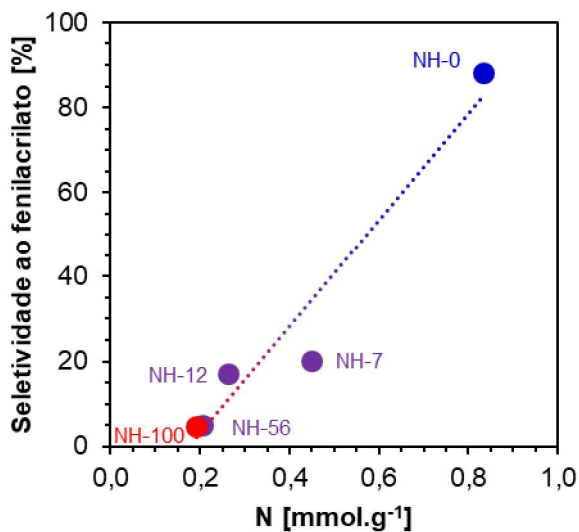


Figura A6. Correlação entre os teores de nitrogênio nas amostras NH-x e as seletividades ao produto acrilato no teste catalítico de 4 h de reação.



APÊNDICE 3 – FIGURAS SUPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.3

Figura A7. Espectros de infravermelho com piridina quimissorvida sobre amostras H-0-y medidos após a dessorção a 150 °C.

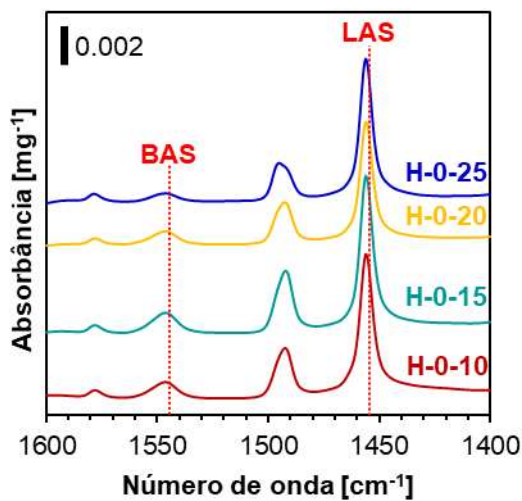
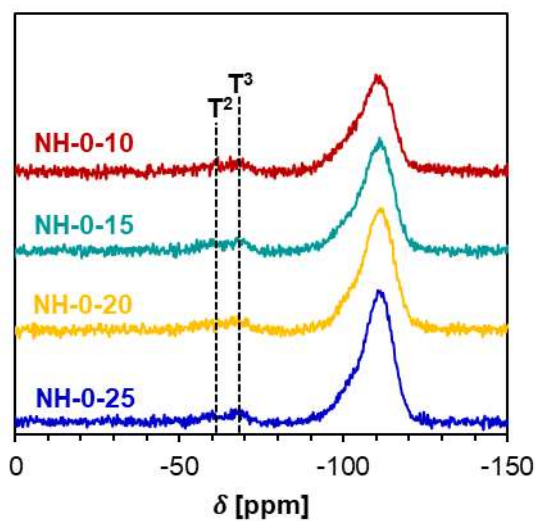
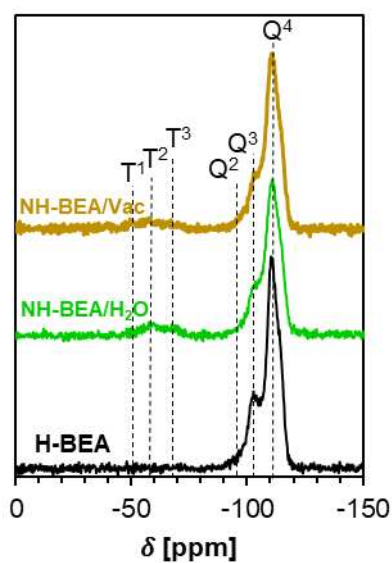


Figura A8. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras NH-0-y.



APÊNDICE 4 – FIGURAS SUPLEMENTARES DA SEÇÃO 5.4

Figura A9. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das amostras H-BEA, NH-BEA/ H_2O e NH-BEA/Vac.



APÊNDICE 4 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Figura A10. Curvas de calibração para cromatografia a gás usadas na quantificação de espécies químicas na condensação de Knoevenagel.

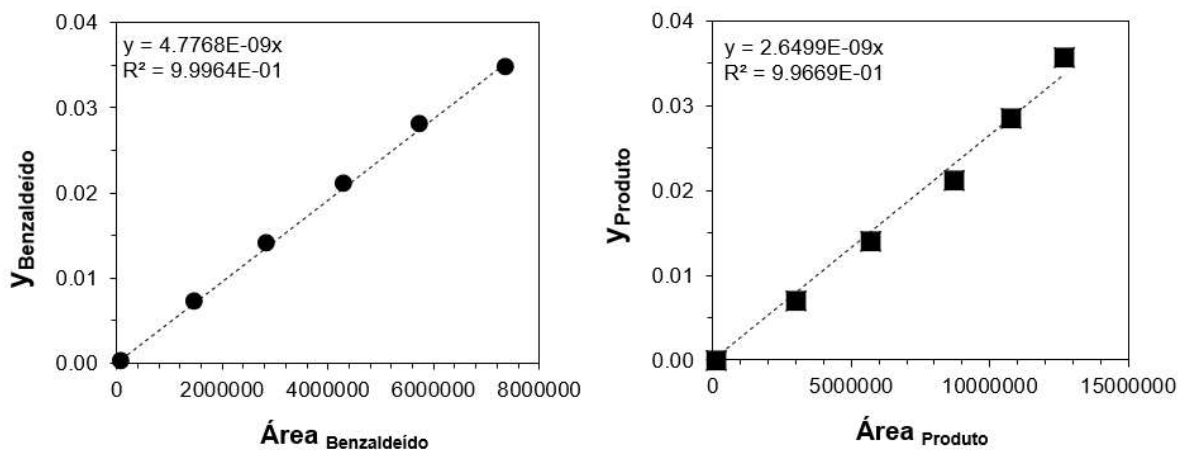


Figura A11. Curvas de calibração para cromatografia a gás usadas na quantificação de espécies químicas na reação de desacetilização seguida de condensação de Knoevenagel.

