

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

**INGRID LOPES MOTTA**

**PROPRIEDADES DE ZEÓLITAS X FORMADAS POR PARTÍCULAS**  
**MICRO- E NANOMÉTRICAS CONTENDO CÁTIONS**  
**ALQUILAMÔNIO LINEARES**

SÃO CARLOS

2016

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

**INGRID LOPES MOTTA**

**PROPRIEDADES DE ZEÓLITAS X FORMADAS POR PARTÍCULAS  
MICRO- E NANOMÉTRICAS CONTENDO CÁTIONS  
ALQUILAMÔNIO LINEARES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso.

SÃO CARLOS

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M921p Motta, Ingrid Lopes  
Propriedades de zeólitas x formadas por partículas  
micro- e nanométricas contendo cátions alquilamônio  
lineares / Ingrid Lopes Motta. -- São Carlos :  
UFSCar, 2016.  
178 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Zeólita. 2. Faujasita. 3. Propriedades básicas.  
4. Cátions alquilamônio lineares. 5. Condensação de  
Knoevenagel. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE INGRID LOPES MOTTA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 15 DE FEVEREIRO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:



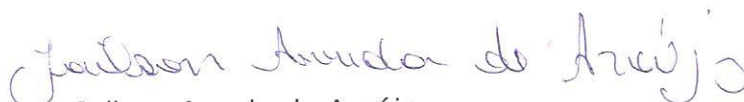
Dilson Cardoso  
**Orientador, UFSCar**



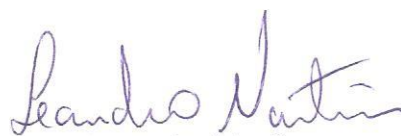
Karina Arruda Almeida  
**UNIFEI**



Heloise de Oliveira Pastore  
**UNICAMP**



Jailson Arruda de Araújo  
**UFSCar**



Leandro Martins  
**UNESP**

*À minha querida família: Nilton, Sherly, Thalita,  
Darcy e Lucas.*

## AGRADECIMENTOS

À minha família que, ao longo desta curta porém enriquecedora jornada de dois anos, entendeu meus objetivos, apoiou-me incondicionalmente e me deu palavras de estímulo nos momentos em que eu achava que não tinha mais forças para trabalhar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Dilson Cardoso, não apenas pela orientação incansável e pelos ensinamentos, mas pela humildade, jovialidade e preocupação com o bem-estar de seus alunos, qualidades que em muito contribuem para a formação de seus orientandos.

Ao meu namorado Lucas Leal, pelo companheirismo, incentivo constante e compreensão nos momentos em que não pude estar presente. A sua companhia tornou este percurso muito mais leve, agradável e feliz.

Ao Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva e à Profa. Dra. Maritza Montoya Urbina da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) pela oportunidade de estágio no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCAT).

Ao Prof. Dr. Richard Landers do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelas análises de XPS.

Ao Prof. Dr. Tiago Venâncio do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelas análises de RMN  $^{27}\text{Al}$  e RMN  $^{29}\text{Si}$ .

Ao técnico Paulo Lambertucci pelas análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Ao colega e amigo João Guilherme Pereira Vicente, pelo acompanhamento de minhas atividades no laboratório e conselhos ao longo do trabalho.

À Profa. Dra. Karina Arruda Almeida por se dispor a ajudar em quaisquer dúvidas referentes à metodologia deste trabalho.

Ao Dr. Jailson Araújo pelas análises de difratometria de raios X.

Aos colegas de LabCat pela amizade e companhia dentro e fora dos laboratórios, em especial, Laura, Stefanie, Isabella, Ananda, Aline, Adriana, Alisson, Alexandre, André, Gabriella, Jailson, Iago, Pedro Paulo, Janete, Marília, Ananda, Paula, Aurélia, Ana Flávia e Hérica.

Às minhas colegas de república Martha, Letícia, Paula, Aurélia e Adriana pelas risadas, rodízios de pizza, conversas e conselhos.

Aos colegas do LSCAT/UFAL Livia, Ramiro, Bruno, Tiago, Rosângela e David, os quais não apenas me ajudaram com as técnicas analíticas mas também foram responsáveis por tornar

meu período de estágio em Maceió muito mais agradável através de suas qualidades como gentileza, generosidade e bom humor.

Ao técnico Rômulo pelas análises de fisissorção de nitrogênio.

À técnica Alexandra pelo suporte no Laboratório de Reações Especiais.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa-UFSCar) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia.

À banca de qualificação, por aceitar avaliar este trabalho.

A todos aqueles que não foram aqui mencionados mas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

Ingrid Lopes Motta nasceu na cidade de Manaus, estado do Amazonas, no dia 29 de agosto de 1991.

Ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade do Estado do Amazonas no primeiro semestre de 2009. Iniciou seu primeiro trabalho de iniciação científica em agosto de 2010 sob a orientação da Profa. Dra. Cláudia Cândida Silva no tema de caracterização de amostras de solos através dos métodos de Fluorescência e Difractometria de Raios X. Em agosto de 2011, iniciou sua segunda iniciação científica sob a orientação do Prof. Dr. Bayardo Andres Dupotey Ribas no tema de dimensionamento de trocadores de calor. De fevereiro de 2012 a agosto de 2013, estagiou na empresa P&G Gillette no setor de Lâminas e Metais para barbeadores. Obteve o título de bacharel em Engenharia Química em 30/01/2014, após a defesa do trabalho de conclusão de curso intitulado “Estudo cinético de reação química homogênea de saponificação de óleo de soja em reator batelada em escala laboratorial” sob orientação do Prof. Dr. Bayardo Andres Dupotey Ribas e co-orientação do Prof. Dr. Sergio Duvoisin Jr..

Em março de 2014, ingressou no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, onde iniciou seu trabalho de mestrado na área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise. Em abril de 2015, participou de um estágio de duração de 1 mês no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCAT) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) coordenado pela Profa. Dra. Maritza Montoya Urbina. Em 15 de fevereiro de 2016, a autora se submete ao exame de defesa do trabalho intitulado: “Propriedades de zeólitas X formadas por partículas micro- e nanométricas contendo cátions alquilamônio lineares”.



## ATIVIDADES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO

### 1. PUBLICAÇÕES:

- 1.1 MOTTA, I. L.; VICENTE, J. G. P.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de zeólitas X nanométricas trocadas com alquilamônio lineares. 67<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC, 2015, São Carlos – São Paulo.
- 1.2 MOTTA, I. L.; VICENTE, J. G. P.; CARDOSO, D. Síntese e avaliação catalítica de faujasitas com partículas nanométricas contendo cátions alquilamônio lineares. 18<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial d’Ajuda – Bahia.
- 1.3 MOTTA, I. L.; VICENTE, J. G. P.; CARDOSO, D. Synthesis and catalytic evaluation of nanosized faujasites containing alkyl-substituted ammonium cations. 18th International Zeolite Conference, 2016, Rio de Janeiro – RJ.

### 2. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS:

- 2.1 67<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC. São Carlos, Julho, 2015.  
**Pôster:** Preparação e propriedades de zeólitas X nanométricas trocadas com alquilamônio lineares.
- 2.2 18<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Catálise. Arraial D’Ajuda, Setembro, 2015.  
**Pôster:** Síntese e avaliação catalítica de faujasitas com partículas nanométricas contendo cátions alquilamônio lineares
- 2.3 3<sup>o</sup> Ciclo de Palestras sobre Peneiras Moleculares. Campinas, Novembro, 2015.

## RESUMO

Zeólitas NaX (FAU) de cristais nanométricos (diâmetro de cristalito de 16 nm; razão molar Si/Al de 1,5) foram sintetizadas e modificadas através de troca iônica com cátions alquilamônio lineares de um a seis carbonos para a ativação de sítios básicos. No trabalho, efetuou-se também a troca iônica com zeólitas de cristais micrométricos (Aldrich) para fins de comparação, caracterizando-se todas as amostras. Por MEV, observou-se que as zeólitas sódicas micro- e nanométricas possuem partículas policristalinas, apresentando as primeiras hábito octaédrico e diâmetro de partícula de 2952 nm e, as últimas, hábito indefinido e diâmetro de 426 nm. Dentre as zeólitas trocadas, nenhuma apresentou troca completa dos cátions  $\text{Na}^+$  devido a impedimentos estéricos. As zeólitas nanométricas apresentaram graus de troca superiores aos das micrométricas devido à maior acessibilidade aos sítios de troca. Tais fatores também justificam a redução do grau de troca com o aumento do comprimento do cátion de compensação, sendo essa redução muito mais suave entre as amostras nanométricas. Isto ocorre devido à maior porosidade interparticular das zeólitas nanométricas, a qual permitiu que os volumes de microporos dessas zeólitas fossem sempre decrescentes, diferentemente das amostras micrométricas que atingiram um valor mínimo com o cátion butilamônio. Aumentando-se o comprimento do cátion, observa-se a expansão da cela unitária em comparação às zeólitas com cátion sódio pois cátions mais volumosos provocam variações no comprimento e nos ângulos das ligações O-Si-O e O-Al-O. Por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante, observou-se que as zeólitas nanométricas exibem perfis de decomposição muito mais suaves, evidenciando as menores limitações difusionais. O mesmo foi observado em atmosfera inerte, indicando que a presença do  $\text{O}_2$  não influencia os eventos térmicos. Os materiais zeolíticos foram avaliados cataliticamente através da reação de condensação de Knoevenagel entre butiraldeído e cianoacetato de etila (3% m/m de catalisador) por 1 h. As zeólitas nanométricas apresentaram maiores conversões e maiores velocidades de reação no tempo zero que as microcristalinas, confirmando-se as vantagens de materiais com dimensões nanométricas.

**Palavras-chave:** zeólita; faujasita; propriedades básicas; cátions alquilamônio lineares; condensação de Knoevenagel; cristal nanométrico.

## ABSTRACT

Nanosized NaX zeolites (FAU) (crystallite size = 16 nm; Si/Al ratio = 1,5) were synthesized and modified through ion exchange with linear alkylammonium cations containing from one to six carbons, with the intent to activate basic sites. In this work, commercial microsized zeolites (Aldrich) were also ion exchanged for comparison matters and all samples were characterized. Scanning electron microscopy analysis showed that both micro- and nanosized zeolites containing sodium portray polycrystalline particles: the former presents octahedral habit and particle size of 2952 nm and the latter presents an indefinite habit and particle size of 426 nm. Among the ion exchanged samples, none presented complete exchange of the Na<sup>+</sup> cations due to steric hindrance. Nanosized zeolites presented higher exchange degrees than the microsized ones, which is due to higher accessibility to the exchange sites. Such factors also explain the exchange degrees' reduction with the cations' chain length, which is less abrupt among the nanosized samples. This happens due to the nanosized samples' higher interparticular porosity, which has also allowed their micropore volumes' constant decrease, differently from the microsized samples, which faced a minimum value with butylammonium. When the cations' length is increased, the unit cell expands in comparison to the zeolites containing sodium since bulkier cations cause variations in the length and angle of the of the O-Si-O and O-Al-O bonds. Through thermogravimetric analysis in oxidant atmosphere, it was observed that the longer the carbon chain length, the lower is the mass loss, which evidences the lower diffusional limitations. The same was observed in inert atmosphere, which indicates that the presence of O<sub>2</sub> does not influence the thermal events. Nanosized zeolites illustrate smoother mass loss profiles, which marks smaller diffusional limitations. The zeolitic materials were catalytically evaluated along the Knoevenagel condensation between butyraldehyde and ethyl cyanoacetate (3% m/m catalyst) during 1 h. The nanometric zeolites presented higher conversions and higher reaction rates when t = 0 than the microcrystalline ones, confirming the advantages of nanosized materials.

**Keywords:** zeolite; faujasite; basic properties; linear alkylammonium cations; Knoevenagel condensation; nanometric particle.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>BREVE CURRÍCULO DA AUTORA</b> .....	vii
<b>ATIVIDADES REFERENTES A ESTA DISSERTAÇÃO</b> .....	viii
<b>RESUMO</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	x
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
2.1 ZEÓLITAS .....	18
2.1.1 Histórico .....	18
2.1.2 Definição, estrutura e propriedades .....	19
2.1.3 Principais empregos .....	24
2.1.4 Propriedades básicas .....	25
2.2 ZEÓLITAS FAUJASITA .....	29
2.3 MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA OBTENÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS .....	32
2.3.1 Impregnação .....	32
2.3.2 Troca iônica .....	33
2.4 REAÇÕES MODELO PARA CARACTERIZAÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS .....	44
2.4.1 Reação de condensação aldólica .....	44
2.4.2 Reação de condensação de Knoevenagel .....	47
2.4.3 Reação de transesterificação catalítica .....	49
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	52
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	52
3.1.1 Síntese das zeólitas X nanométricas .....	52
3.1.2 Troca iônica para obtenção de zeólitas X com cátions alquilamônio lineares .....	54
3.2 CARACTERIZAÇÃO .....	57
3.2.1 Difractometria de raios X (DRX) .....	57
3.2.2 Rendimentos de síntese .....	59
3.2.3 Análise química elementar .....	59
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	60
3.2.5 Ressonância magnética nuclear de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$ (RMN $^{27}\text{Al}$ e RMN $^{29}\text{Si}$ ) .....	60
3.2.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	61
3.2.7 Fisissorção de nitrogênio .....	62

3.2.8	Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (DTA)	63
3.2.9	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	64
3.2.10	Reação de condensação de Knoevenagel	64
3.2.11	Cálculos de conversão e seletividade	66
3.2.12	Cálculos de TOF <sub>0</sub>	66
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>68</b>
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS NaX NANOMÉTRICAS	68
4.1.1	Difratometria de raios X	68
4.1.2	Cristalinidade relativa e $d_{hkl}$	70
4.1.3	Rendimento de síntese	71
4.1.4	Razão molar Si/Al	72
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	73
4.1.6	RMN <sup>27</sup> Al	75
4.1.7	RMN <sup>29</sup> Si	77
4.1.8	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	79
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	81
4.2.1	Graus de troca (EDS)	81
4.2.2	Difratometria de raios X - parâmetros de cela unitária	88
4.2.3	Fisissorção de nitrogênio	91
4.2.4	Análise termogravimétrica	100
4.2.5	Análise térmica diferencial	112
4.2.6	XPS	114
4.3	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	116
4.3.1	Testes catalíticos no meio reacional I	116
4.3.2	Testes catalíticos no meio reacional II – cinética da reação	120
4.3.3	Influência do tempo de síntese sobre a atividade catalítica	123
4.3.4	Frequências de reação (TOF)	125
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>128</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>130</b>
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
	LISTA DE FIGURAS	142
	LISTA DE TABELAS	145
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	147
	ANEXO A	150

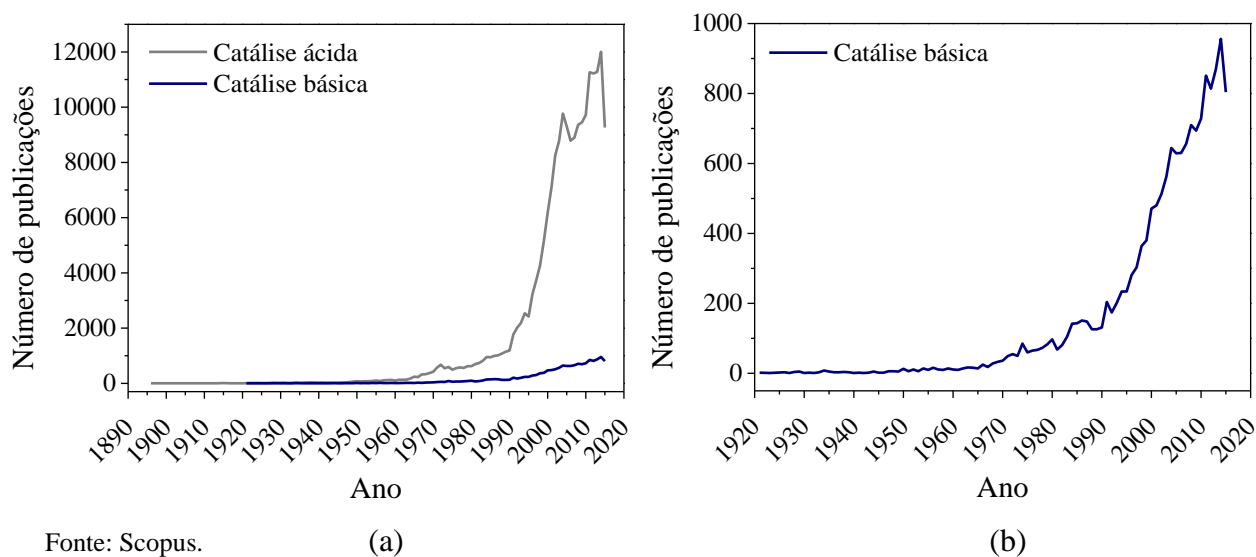
<b>ANEXO B</b> .....	152
<b>ANEXO C</b> .....	153
<b>ANEXO D</b> .....	154
<b>APÊNDICE A</b> .....	156
<b>APÊNDICE B</b> .....	157
<b>APÊNDICE C</b> .....	164
<b>APÊNDICE D</b> .....	167
<b>APÊNDICE E</b> .....	171
<b>APÊNDICE F</b> .....	177
<b>APÊNDICE G</b> .....	178

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente e com o impacto que as atividades humanas produzem sobre ele teve início nos anos 1960 e se consolidou na década de 1970, influenciando as formas de organização do homem (SANSEVERINO, 1999). A indústria química foi um dos pilares da economia que teve de se adaptar às exigências ambientais, procurando adotar uma postura de eliminação, prevenção ou redução dos resíduos dos processos, preferencialmente nessa ordem, os quais são os pilares da chamada química verde. Dentre os principais efeitos do ramo químico industrial sobre o ambiente, pode-se citar o uso de solventes e catalisadores homogêneos, os quais, em geral, implicam problemas como etapas adicionais de separação dos componentes do processo; dificuldades na recuperação dos catalisadores; maiores custos de energia e tratamento de efluentes; desperdício de materiais que poderiam ser reaproveitados além de questões como toxicidade e inflamabilidade (DUNN, 2012; BIGI et al., 2012; SHELDON, 2012; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ et al., 2011; SANSEVERINO, 1999; ONO, 1997).

O panorama apresentado pode ser minimizado através da utilização de catalisadores sólidos, visto que esses são geralmente não-corrosivos, seletivos e produzem uma quantidade inferior de rejeitos (JIMÉNEZ-GONZÁLEZ et al., 2011; SANSEVERINO, 1999). Os catalisadores sólidos podem ser classificados como ácidos ou básicos, a depender da presença de sítios ativos com propriedades ácidas ou alcalinas, respectivamente. A Figura 1 (a) traz um levantamento do número de trabalhos publicados em catálise ácida e básica.

Figura 1 – (a) Comparação entre o número de publicações em catálise ácida e básica e; (b) destaque para o crescente interesse em trabalhos de catálise básica.



Analisando-se a Figura 1 (a), observa-se que as pesquisas em catálise ácida são muito mais numerosas que as pesquisas em catálise básica. Isto ocorre por dois motivos principais: primeiramente, devido ao fato de que importantes processos industriais como o refino do petróleo e o craqueamento catalítico requerem a ocorrência de sítios ativos ácidos em catalisadores (HATTORI, 1995); finalmente, enquanto estes mesmos processos catalíticos ácidos já estavam bem implementados na indústria em meados da década de 1950, os primeiros catalisadores básicos começavam a ser estudados à mesma época, demorando décadas para que os últimos encontrassem aplicação industrial (HATTORI, 2015).

Apesar de a maior parte dos esforços ainda ser concentrada à catálise ácida, a catálise básica mostra um crescente interesse, conforme se observa na Figura 1 (b), havendo processos industriais bem estabelecidos que utilizam catalisadores sólidos básicos tais como a alquilação de fenol com metanol utilizando MgO; a isomerização de 2,3-dimetil-1-butenos empregando Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a desidratação de 1-ciclohexilanol sob a presença de ZrO<sub>2</sub>; a transesterificação de triglicerídeos empregando ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e; a ciclização de iminas com dióxido de enxofre utilizando zeólitas césicas (HATTORI, 2015).

Nesse contexto, as zeólitas consistem numa importante classe de materiais a ser empregada na catálise básica heterogênea, protagonizando cerca de 15% de todos os estudos nesta área (SCOPUS, 2015). As zeólitas são definidas como aluminossilicatos hidratados com estrutura cristalina e microporosa definida, compostas por tetraedros de AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> e SiO<sub>4</sub> (LUNA, 2001; WEITKAMP, 2000; BARTHOMEUF, 1996). As zeólitas são promissoras como catalisadores básicos pois sua estrutura permite a criação e modificação de sítios ativos com propriedades ácidas ou básicas (LUNA, 2001), seja através da impregnação de grupos básicos ou por meio de troca iônica, na qual os cátions de compensação da zeólita são substituídos por outros de uma solução (HATTORI, 2015; COLELLA, 1996). A troca iônica é uma reação reversível entre duas ou mais fases que trocam íons entre si. No caso das zeólitas, uma solução eletrolítica entra em contato com o material zeolítico, havendo a substituição dos cátions de compensação por outros da solução (COLELLA, 1996). Os estudos na literatura envolvendo troca iônica se dividem de acordo com a natureza dos cátions, podendo esses serem inorgânicos – em sua grande maioria – ou orgânicos. Além da possível geração de basicidade, as zeólitas apresentam outras propriedades interessantes tais como: alta área superficial; alta capacidade de adsorção; tamanho de canais e cavidades compatíveis com boa parte das moléculas empregadas na indústria e; complexa rede de canais que proporciona diferentes tipos de seletividade (LUNA, 2001).



Os primeiros trabalhos de troca iônica com cátions orgânicos foram de Barrer et al. (1967), que estudaram a cinética da conversão da Na-clinoptilolita a clinoptilolitas com íons sódio e alquilamônio lineares e ramificados. Dentre os cátions utilizados, houve aqueles que conseguiram substituir todos os cátions sódio, alguns que substituíram parcialmente os íons  $\text{Na}^+$  e outros que não o conseguiram. Nos três casos, a troca iônica foi limitada por impedimentos estéricos do tipo peneira molecular. As trocas parciais também foram verificadas nos estudos de Theng et al. (1968). Os pesquisadores investigaram a troca iônica nas zeólitas NaX e NaY com cátions alquilamônio lineares e substituídos, verificando que os máximos graus de troca nas zeólitas diminuem com o aumento de massa molecular, polarizabilidade e quantidade de ramificações dos cátions orgânicos. Além disso, sugeriu-se que os cátions se distribuem uniformemente sobre os diferentes sítios cristalográficos e que esta distribuição é governada pelas propriedades dos cátions alquilamônio e sódio.

Após esses trabalhos, as pesquisas sobre troca iônica de zeólitas com cátions orgânicos prosseguiu com outros enfoques, tais como: o estudo da termodinâmica da reação de troca iônica (VANSANT et al., 1971), estudo da cinética de troca iônica de outras estruturas zeolíticas (VANSANT et al., 1977; IKEDA et al., 1983) e uso de cátions orgânicos para a geração de hidrofobicidade em zeólitas (RENSCHLER et al., 1986; MOZGAWA et al., 2011; ZAHARRI et al., 2013; BARCZYK et al., 2014). Dessa forma, até o final dos anos 2000, zeólitas trocadas com cátions orgânicos não foram exploradas como catalisadores.

Martins et al. (2007) foram os primeiros autores a apostar que zeólitas contendo cátions orgânicos volumosos poderiam ser empregadas como catalisadores básicos. Os autores estudaram a troca iônica da zeólita NaY (FAU) com cátions metilamônio ramificados (metil-, trimetil- e tetrametilamônio), verificando que todas as zeólitas submetidas a troca iônica apresentaram maiores atividades catalíticas na reação de condensação de Knoevenagel em comparação a zeólitas trocadas com cério – materiais tidos, até então, como aqueles que apresentavam as propriedades básicas mais fortes – em razão do aumento da basicidade de Lewis nas primeiras. Em seu trabalho seguinte, Martins et al. (2008A) confirmaram a maior basicidade das zeólitas trocadas, dessa vez através de análises de XPS da região do O1s e de outras reações que requerem a presença de sítios ativos básicos: as reações de Claisen-Schmidt e alcoólise do propileno.

Outras modificações na estrutura FAU também demonstraram o aumento da atividade catalítica dessas zeólitas na mesma reação: Martins et al. (2008B) estudaram a troca iônica da zeólita NaY com cátions alquilamônio lineares de comprimentos de cadeia variáveis, verificando, novamente, que cátions orgânicos proporcionam uma maior basicidade global às

zeólitas Y. Verificou-se também que, quanto maior o comprimento da cadeia, menor é a atividade catalítica na condensação de Knoevenagel; Almeida et al. (2012) constataram que a redução da razão molar Si/Al de estruturas FAU trocadas com cátions metilamônio ramificados, ou seja, a utilização de zeólitas X em vez de zeólitas Y, proporciona um significativo aumento na atividade catalítica na condensação de Knoevenagel, o que também está relacionado às suas basicidades de Lewis; Vicente (2015), otimizou os parâmetros de síntese de zeólitas NaX em escala nanométrica proposto por Chaves et al. (2012) efetuando, em seguida, a troca das zeólitas sintetizadas com cátions metilamônio ramificados. Vicente (2015) observou que zeólitas X com cristais nanométricos produzem maiores conversões que suas equivalentes micrométricas em razão de maiores acessibilidades aos sítios catalíticos e menores limitações difusionais.

Diante do exposto acima, reunindo-se o viés de química verde apresentado e o conhecimento dos fatores que proporcionam uma melhor atividade catalítica na condensação de Knoevenagel em zeólitas de estrutura FAU, o presente trabalho possui como objetivo geral o estudo do efeito de cátions alquilamônio lineares como compensadores de cargas em zeólitas X com partículas micro- e nanométricas, sendo as últimas obtidas pelo método de síntese de Vicente (2015). Como objetivos específicos, elencam-se:

- Estudar a influência dos cátions alquilamônio lineares sobre as características estruturais das zeólitas e sobre a basicidade dos ânions aluminato ( $\text{AlO}_4^-$ ) em zeólitas de partículas micro- e nanométricas. Para isso, as últimas foram sintetizadas segundo o método de Vicente (2015), trocadas ionicamente com cátions alquilamônio (metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- e hexilamônio) e caracterizadas através de diferentes técnicas tais como difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio, termogravimetria e espectroscopia fotoeletrônica de raios X;
- Investigar a influência dos cátions alquilamônio lineares sobre a atividade catalítica das zeólitas na condensação de Knoevenagel, que tem como produto principal neste trabalho o composto 2-ciano-3-butilacrilato de etila;
- Avaliar a correlação existente entre propriedades zeolíticas e parâmetros reacionais como conversão, seletividade e *turnover frequency*;
- Finalmente, averiguar as vantagens de um menor tamanho de partícula com relação às propriedades da zeólita X e à ocorrência de ganhos catalíticos, comparando os resultados entre zeólitas com partículas nano- e micrométricas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ZEÓLITAS

#### 2.1.1 Histórico

As zeólitas são materiais que sempre impressionaram o homem. Inicialmente, em 1756, quando o sueco Axel Cronstedt descobriu o mineral estilbita, uma espécie de pedra que “fervia” quando exposta à chama, fato que deu origem ao termo “zeólita”: *zein* (pedra), *lithos* (ferver) (FLANIGEN, 1991; TSCHERNICH, 1992; LUNA, 2001; MAESEN, 2001; MASTERS, 2011). Posteriormente, outras propriedades das zeólitas foram elucidadas: em 1840, Damour observou que a hidratação intrínseca das zeólitas poderia ser contornada: os cristais poderiam ser reversivelmente desidratados sem alterar suas morfologia e aparência; em 1858, Eichhorn demonstrou a reversibilidade de troca iônica de minerais zeolíticos (FLANIGEN, 1991; MASTERS, 2011); Friedel, em 1896, e Granjean, em 1909, relataram que diferentes moléculas de baixo peso molecular eram ocluídas em zeólitas desidratadas, tendo sido proposta a primeira descrição de uma estrutura zeolítica (FLANIGEN, 1991); em 1925, o efeito de peneira molecular fora proposto por Weigel e Steinhoff, sendo formalizado em 1932 por McBain (FLANIGEN, 1991; LUNA, 2001; MASTERS, 2011).

Algumas sínteses de zeólitas de origem natural foram efetuadas até meados de 1930, como a síntese hidrotérmica da levinita em 1862 por St. Claire Deville. A obtenção inédita de uma zeólita sintética não-natural foi realizada por Barrer em 1948, sintetizando uma zeólita com propriedades semelhantes à da zeólita chabazita (MASTERS, 2011). Em seguida, inspirado neste trabalho, Milton, da Linde Division of Union Carbide Corporation, iniciou estudos na síntese de zeólitas, culminando na comercialização de zeólitas sintéticas como uma nova classe de materiais industriais para separação e purificação.

Apenas em 1959, uma zeólita foi empregada como catalisador de uma reação de isomerização: a zeólita Y. A partir de então, o campo da catálise foi aberto para essa classe de materiais (FLANIGEN, 1991). Em 1962, pela primeira vez, zeólitas sintéticas de estrutura FAU (X e Y) foram empregadas em escala industrial no processo de craqueamento catalítico de frações pesadas do petróleo e, a partir dessa data, as zeólitas ganharam espaço em vários outros processos de refino de petróleo e petroquímica (LUNA, 2001; WEITKAMP, 2000). Desde então, vários outros marcos podem ser citados como a descoberta da seletividade de forma

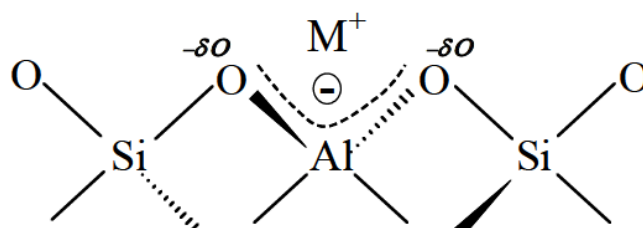
(1968), síntese de aluminofosfatos (1982) e desenvolvimento de métodos de modificação de zeólitas (LUNA, 2001).

A sexta edição do Atlas of Zeolite Framework Types (2007) apresenta 176 tipos de redes tridimensionais zeolíticas até então catalogadas pela IZA (*International Zeolite Association*). Atualmente, o banco de dados da IZA contabiliza 229 estruturas catalogadas (IZA-A).

### 2.1.2 Definição, estrutura e propriedades

Desde a definição da estilbita de Cronstedt como “pedra de ferve”, a conceituação de zeólitas foi muito estudada e debatida havendo, até os dias atuais, mais de uma definição possível (BAERLOCHER, 2007; LOBO, 2003; WEITKAMP, 2000). A definição clássica indica que zeólitas são aluminossilicatos hidratados microporosos com estrutura cristalina definida (MAESEN, 2001), composta por tetraedros de  $TO_4$  – sendo T, em geral, Si ou Al – conectados entre si por átomos de oxigênio. Assim, os centros dos tetraedros contêm os átomos T e, os vértices, os átomos de oxigênio (BHATIA, 1990; FLANIGEN, 1991; TSCHERNICH, 1992; BARTHOMEUF, 1996; LUNA, 2001; MAESEN, 2001; McCUSKER, 2001; WEITKAMP, 2000; LOBO, 2003; PAYRA, 2003), constituindo uma macromolécula inorgânica com uma extensa rede tridimensional (WEITKAMP, 2000). É necessário destacar que, em razão de o alumínio ser trivalente, cada tetraedro  $AlO_4^-$  apresenta uma carga negativa residual que é neutralizada por cátions de compensação (BHATIA, 1990; FLANIGEN, 1991; TSCHERNICH, 1992; BARTHOMEUF, 1996; MAESEN, 2001; WEITKAMP, 2000; PAYRA, 2003; NIWA et al., 2010), fenômeno que confere às zeólitas a propriedade de troca iônica (PAYRA, 2003). A Figura 2 ilustra a rede tridimensional de uma zeólita.

Figura 2 – Esquema de formação de uma estrutura zeolítica.



Fonte: MARTINS, 2006.

A estrutura zeolítica também contém moléculas de água, sais e outros adsorbatos ao longo de seus canais e cavidades (BHATIA, 1990; FLANIGEN, 1991) os quais, na maioria das

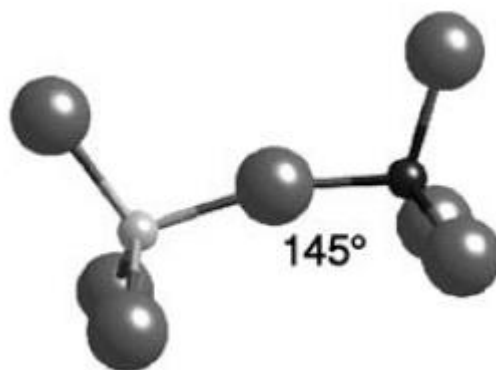
zeólitas, podem ser removidos ou trocados sem afetar a estrutura da rede (TSCHERNICH, 1992; PAYRA, 2003).

A quantidade de sílcio e alumínio presente na rede é representada pela razão molar Si/Al, a qual pode variar de 1 a  $\infty$  (LUNA, 2001; PAYRA, 2003). O valor mínimo para a razão molar Si/Al é justificado pelo princípio de Lowenstein, que afirma que o posicionamento de tetraedros adjacentes de  $\text{AlO}_4^-$  não é favorecido devido às repulsões eletrostáticas entre as cargas negativas (LOBO, 2003; PAYRA, 2003).

O tipo de rede de uma zeólita descreve a conectividade (topologia) dos átomos dos tetraedros na maior simetria possível. A estrutura de rede, por sua vez, define o tamanho e o formato dos poros, a dimensionalidade do sistema de canais, o volume, o arranjo das cavidades e o tipo de sítios catiônicos disponíveis (McCUSKER, 2001).

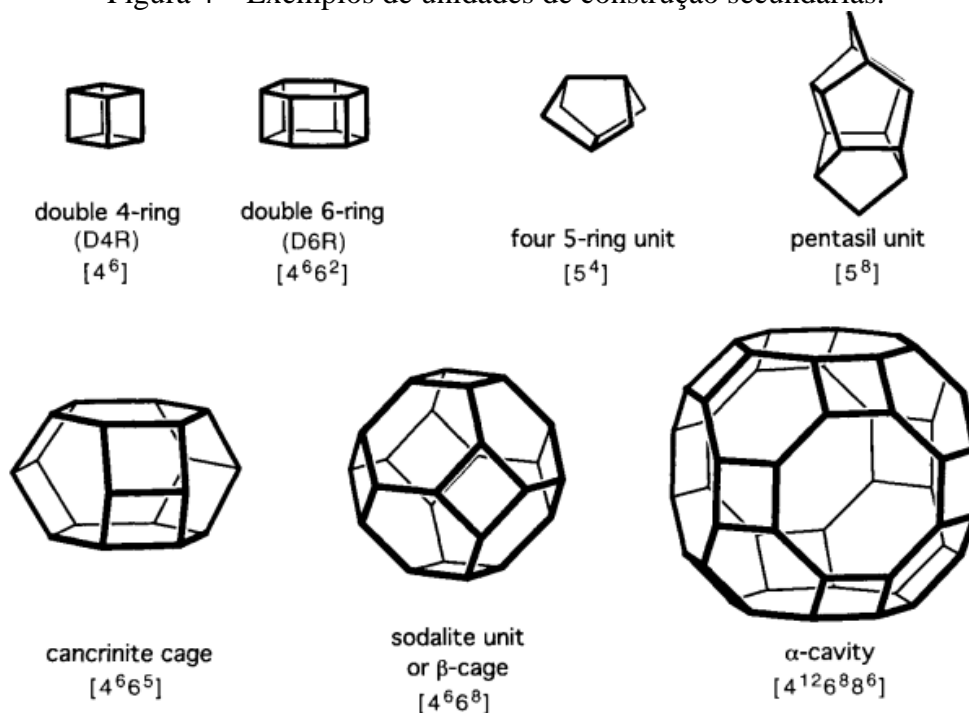
A maioria das estruturas zeolíticas contem unidades de construção primárias, que são os tetraedros de Si e Al, os quais são “montados” em unidades de construção secundárias, que podem ser poliedros simples como cubos, prismas hexagonais e cubo-octaedrais (FLANIGEN, 1991; LOBO, 2003). As unidades de construção primárias e secundárias são apresentadas na Figura 3 e na Figura 4, respectivamente.

Figura 3 – Unidade de construção primária.



Fonte: LOBO, 2003 (adaptado).

Figura 4 – Exemplos de unidades de construção secundárias.



Fonte: McCUSKER, 2001.

Um fator importante para a existência de uma grande variedade de unidades secundárias e, conseqüentemente, topologias de zeólitas, são as diferenças entre as ligações O-T-O e T-O-T. Enquanto as primeiras são rígidas, com ângulos aproximados de 109°28', as últimas são flexíveis, com ângulos entre 140-165°. Assim, tal grau de liberdade propicia a formação de várias estruturas sem um grande esforço termodinâmico (LOBO, 2003).

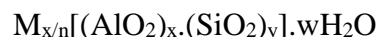
O diâmetro de poro de uma zeólita é determinado pela abertura livre resultante de anéis de oxigênio (BHATIA, 1990; FLANIGEN, 1991; LOBO, 2003; NIWA et al., 2010). Exemplos de estruturas zeolíticas e diâmetros de poros são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Zeólitas e diâmetros de poros.

Número de tetraedros no anel	Diâmetro livre máximo (nm)	Exemplo de zeólita
6	0,28	-
8	0,43	Erionita, A (BHATIA, 1990)
10	0,63	ZSM-5, Ferrierita (BHATIA, 1990)
12	0,80	L, Y, Mordenita (BHATIA, 1990)
18	1,22	ITQ-33 (CORMA et al., 2006)
30	> 2,0	ITQ-37 (SUN et al., 2009)

Fonte: BHATIA, 1990; CORMA et al., 2006; SUN et al., 2009 (adaptado).

As zeólitas são representadas, quimicamente, pela fórmula empírica:

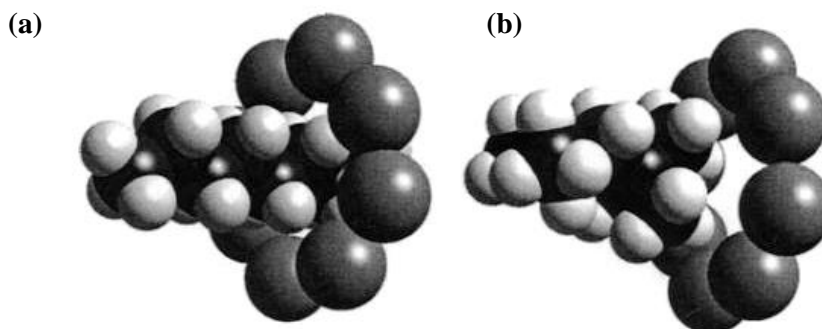


Na qual,  $n$  é a valência do cátion,  $x$  e  $y$  correspondem ao número de tetraedros por cela unitária de Al e Si, respectivamente e;  $w$  indica a água presente nas cavidades da zeólita (BHATIA, 1990; FLANIGEN, 1991).

Vários autores (FLANIGEN, 1991; LUNA, 2001; MAESEN, 2001; McCUSKER, 2001; WEITKAMP, 2000; PAYRA, 2003) elencam as diversas características que tornam as zeólitas extremamente interessantes para diversas aplicações:

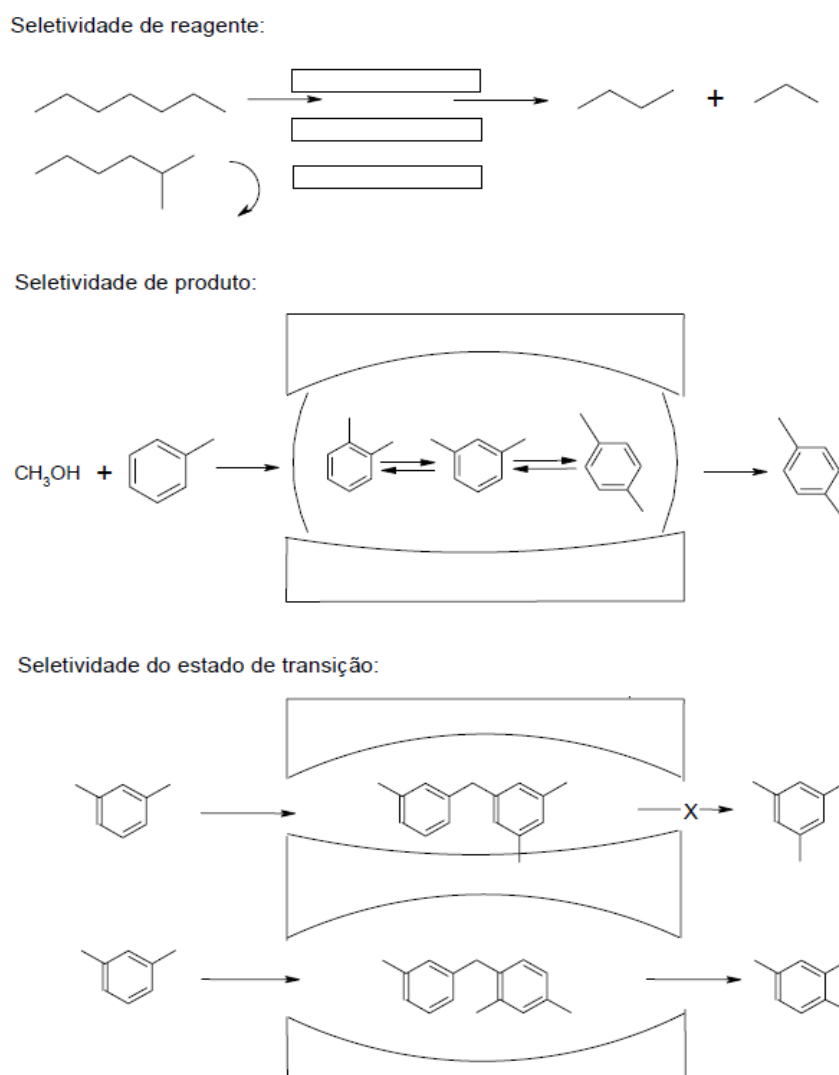
- Alta área superficial, devido à estrutura da rede ser aberta;
- Grande capacidade de adsorção, que varia desde altamente hidrofóbica a altamente hidrofílica;
- Estabilidade térmica que varia de acordo com a razão molar Si/Al, de 700 a 1300°C;
- Estrutura que permite a criação de sítios ativos ácidos ou básicos;
- Capacidade de troca iônica, pois as cargas negativas resultantes da presença de alumínio na estrutura são compensadas por cátions trocáveis;
- Efeito de peneira molecular, com dimensão de canais e cavidades compatível com o de muitas moléculas de uso na indústria, com diâmetros de poro uniformes, ilustrada pela Figura 5;
- Complexa rede de canais que lhes confere seletividade de forma, como apresentado na Figura 6.

Figura 5 – Efeito de peneira molecular em anel de 0,5 nm (CaA): (a) passagem da molécula de n-octano; (b) molécula de isooctano presa no anel.



Fonte: FLANIGEN, 2001 (adaptado).

Figura 6 – Tipos de seletividade em zeólitas.



Fonte: LUNA, 2001.

É necessário frisar que as propriedades recém-apresentadas são dependentes de fatores como: topologia da rede; tamanho, formato e acessibilidade aos canais e cavidades; localização da carga; tamanho dos cátions de compensação presentes na rede; presença de defeitos e materiais ocluídos e ordenação dos átomos T (BHATIA, 1990).

As estruturas das zeólitas são nomeadas de acordo com um código de três letras designado pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA, *International Zeolite Association*) e reconhecido pela IUPAC (BAERLOCHER et al., 2007). Por exemplo, a estrutura faujasita recebe o nome FAU e, a estrutura  $\beta$ , a designação BEA (WEITKAMP, 2000).



### 2.1.3 Principais empregos

A capacidade de troca catiônica intrínseca das zeólitas, juntamente com outras propriedades como poder de adsorção, hidratação, reidratação e efeito de peneira molecular são responsáveis pelos vários empregos desses materiais. Algumas das características desejáveis a uma zeólita para aplicações industriais são: alto conteúdo de sílica resistente a ácidos e químicos; um sistema de poros tridimensional resistente a possíveis oclusões e; diâmetro de poro que permita a passagem de moléculas de interesse (TSCHERNICH, 1992). Dessa forma, zeólitas são muito utilizadas como adsorventes para purificação de gases, como trocadores iônicos, detergentes (FLANIGEN, 1991; LUNA, 2001, WEITKAMP, 2000), agentes liberadores de nutrientes e condicionador de solos nas áreas de agricultura e horticultura (TSCHERNICH, 1992; MAESEN, 2001).

Entretanto, é de conhecimento da comunidade acadêmica que as zeólitas tem seu maior valor de mercado quando aplicadas como catalisadores (MAESEN, 2001) tanto por suas propriedades promissoras quanto pelo seu histórico de emprego em processos petroquímicos (WEITKAMP, 2000). Na petroquímica, citam-se como exemplos: craqueamento catalítico e hidrocrackeamento de destilados pesados de petróleo (BHATIA, 1990; HEINEMANN, 1981); síntese de etilbenzeno a partir de benzeno e eteno no processo Mobil-Badger; octanagem da gasolina através de isomerização e; isomerização de xilenos. A indústria de química fina ainda apresenta uma atuação limitada das zeólitas, porém com grandes perspectivas (WEITKAMP, 2000).

Dentre as várias aplicações catalíticas, sempre houve uma maior ênfase aos catalisadores ácidos devido ao fato de serem os mais recorrentes na indústria química (BARTHOMEUF, 1984) e também ao fato de que os estudos sobre catalisadores básicos terem se iniciado muito depois das pesquisas com catalisadores ácidos (HATTORI, 2015). No entanto, zeólitas com propriedades básicas tem sido mais estudadas na atualidade em razão do grande potencial para aplicação em reações de escala industrial, tais como isomerização de olefinas (STEKROVA et al., 2015); alquilação lateral do tolueno (ZHANG et al., 2015A; CHEN et al., 2015; WANG et al., 2014; ALABI et al., 2014; SONG et al., 2014); condensação aldólica (ZHANG et al., 2015B; KIKHTYANIN et al., 2015; KIKHTYANIN et al., 2014) e condensação de Knoevenagel (CHAVES et al., 2015; INAGAKI et al., 2014; REN et al., 2014).

### 2.1.4 Propriedades básicas

Conforme anteriormente mencionado, dentre as propriedades das zeólitas, cita-se a existência de sítios ácidos e/ou básicos na estrutura. Os conceitos de acidez e basicidade de Brønsted e Lewis podem ser utilizados para descrever os sítios existentes nestes materiais.

Os sítios ácidos de Brønsted correspondem aos átomos de Al tetracoordenados ou outras espécies catiônicas (BARTHOMEUF, 1991; BARTHOMEUF, 2003). A quantidade de sítios de Brønsted, por conseguinte, será igual ao número de tetraedros  $AlO_4^-$  que precisam ser neutralizados (BARTHOMEUF, 1991). Já os sítios ácidos de Lewis são originados pelos cátions e átomos de alumínio extra-estruturais de coordenação octaédrica fora da rede (BARTHOMEUF, 2003).

Os sítios básicos de Brønsted consistem nos grupos  $OH^-$  (BARTHOMEUF, 1996). Os sítios básicos de Lewis, por sua vez, são os sítios intrínsecos – ou estruturais – formados pelos átomos de oxigênio, resultantes da presença de átomos de alumínio trivalente na estrutura que geram uma carga negativa residual. Os oxigênios são fixos na rede, porém suas cargas são móveis (BARTHOMEUF, 1996; BARTHOMEUF, 2003). A basicidade de Lewis recebe a maior atenção do que a de Brønsted devido à possível ocorrência de um caráter anfótero dos grupos  $OH^-$  (BARTHOMEUF, 1991).

Ácidos e bases de Brønsted formam pares conjugados ácido-base de modo que ácidos fortes possuem bases conjugadas fracas e, reciprocamente, ácidos fracos são acompanhados por bases conjugadas fortes (BARTHOMEUF, 1991).

Os principais fatores que afetam a acidez e a basicidade de uma zeólita são:

- Concentração de Al: quanto maior o teor de Al na rede, maior será a quantidade de ânions aluminato portadores de cargas negativas e, por extensão, maior a basicidade de Lewis (BARTHOMEUF, 1996; BARTHOMEUF, 2003);
- Distribuição das cargas negativas e positivas de acordo com a conectividade entre os átomos T, ou seja, o número de ligações SiO localizadas entre dois átomos de Al (BARTHOMEUF, 2003).
- Comprimentos e ângulos das ligações O-T-O e T-O-T: quanto menor o ângulo de ligação, maior será seu comprimento e, conseqüentemente, maior será a carga do oxigênio;
- Caráter iônico das ligações;

- Tipos de pares conjugados ácido-base existentes na rede (BARTHOMEUF, 1996; BARTHOMEUF, 2003);
- Raio iônico e eletronegatividade: em geral, quanto maior o raio iônico de um cátion de compensação, menor será sua eletronegatividade, fazendo com que o oxigênio possua um maior caráter básico (MORTIER, 1978; BARTHOMEUF, 1996);
- Potencial de ionização (MORTIER, 1978).

Os dois primeiros fatores apresentados abrem espaço para uma simples classificação do caráter predominante ácido ou básico de uma zeólita. Esta classificação é bastante útil quando se deseja estabelecer uma comparação entre zeólitas de diferentes estruturas. Considerando um aluminossilicato de ligações  $\text{AlO}(\text{SiO})_a\text{AlO}$ , sendo o índice  $a$  correspondente à quantidade de ligações SiO presentes em sequência, este índice denotará a característica básica ou ácida da rede, conforme expõe a Tabela 2.

Tabela 2 – Caráter ácido ou básico de um aluminossilicato a depender da quantidade de ligações SiO em sequência.

Valor de $a$	$\geq 3$	2	1
Caráter ácido	Forte	Médio	Fraco
Caráter básico	Fraco	Médio	Forte

Fonte: BARTHOMEUF, 2003.

Analisando a Tabela 2, observa-se que os caracteres ácido e básico são inversamente proporcionais: quanto maior a acidez, menor a basicidade e vice-versa. Pode-se verificar que, quanto maior o número de ligações SiO em sequência – maior valor de  $a$  –, mais isolados e menos frequentes serão os sítios de Al, resultando em uma basicidade de Brønsted menor e uma acidez de Brønsted maior. Em contrapartida, quanto menor o número de ligações Si-O consecutivas – menor valor de  $a$  –, haverá mais sítios de Al e  $\text{O}^-$ , havendo um caráter básico mais acentuado (BARTHOMEUF, 2003).

Apesar de a classificação da Tabela 2 apresentar uma boa correlação com várias zeólitas, em algumas situações, é possível que ela não descreva perfeitamente o caráter ácido-base de uma zeólita devido a fatores como: existência de regiões da rede zeolítica com altos ou baixos

teores de alumínio; influência de cátions mono ou polivalentes remanescentes e; preferência dos átomos de Al a posições cristalográficas específicas (BARTHOMEUF, 2003).

As cargas dos oxigênios constituintes dos sítios básicos podem ser estimadas a partir do Princípio da Eletronegatividade de Sanderson (BARTHOMEUF, 2003). Este modelo é uma ótima ferramenta para a classificação de aluminossilicatos a partir e somente de sua composição química (MORTIER, 1978). O Princípio da Eletronegatividade de Sanderson enuncia que quando dois ou mais átomos de eletronegatividades inicialmente diferentes se combinam quimicamente, esses se ajustam para a mesma eletronegatividade dentro do composto, chamada de eletronegatividade intermediária,  $S_{int}$ . Assim, em uma molécula de átomos com diferentes eletronegatividades, os elétrons se redistribuirão para que eles se tornem igualmente atraídos na ligação química (MORTIER, 1978).

A eletronegatividade intermediária é calculada pela média geométrica dos átomos do composto. Desse modo, para um composto de fórmula  $P_pQ_qR_r$ ,  $S_{int}$  será:

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

Sendo  $S_P^p$ ,  $S_Q^q$  e  $S_R^r$  as eletronegatividades dos átomos P, Q e R elevados aos índices da fórmula química, respectivamente.

Uma vez que o objetivo é obter a carga dos oxigênios dos sítios básicos, essa carga parcial pode ser estimada pela razão entre a variação de eletronegatividade que o átomo sofreu ao fazer parte do composto e a variação de eletronegatividade que ocorreria se esse átomo adquirisse ou perdesse um elétron. Este quociente é representado por:

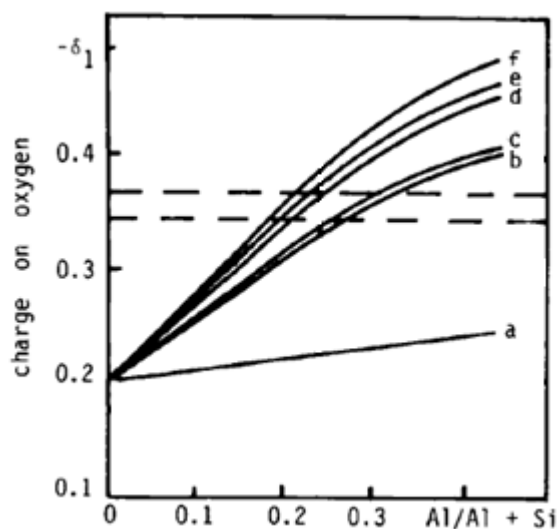
$$-\delta_i = \frac{S_{int} - S_i}{\Delta S_i} \quad (2)$$

Sendo  $-\delta_i$  a eletronegatividade parcial do átomo  $i$ ;  $S_{int}$ , a eletronegatividade intermediária do composto;  $S_i$ , a eletronegatividade do átomo  $i$  sozinho e;  $\Delta S_i$  a variação de eletronegatividade que ocorreria se esse átomo adquirisse ou perdesse um elétron, sendo expressa pela equação (MORTIER, 1978):

$$\Delta S_i = 2,08(S_i)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

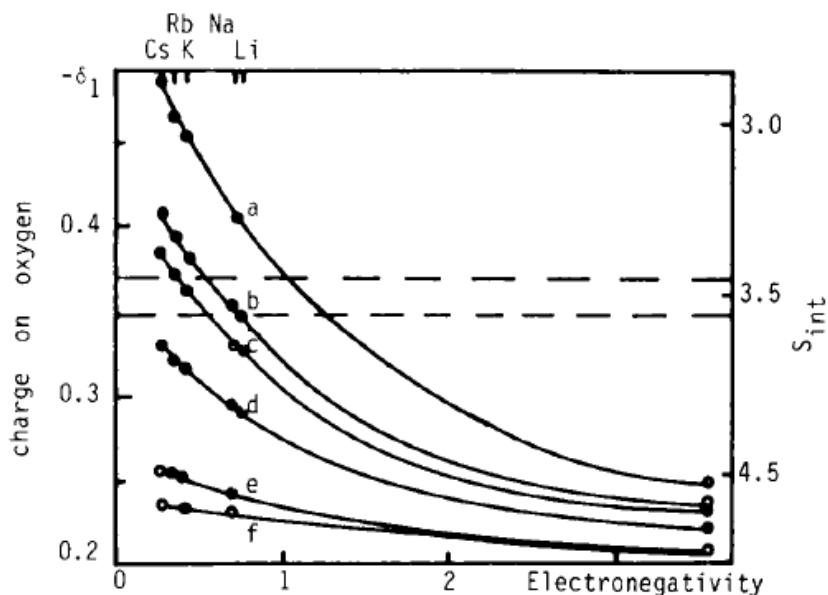
Tendo exposto a aplicação do Princípio de Eletronegatividade de Sanderson para a determinação da carga parcial de um determinado átomo, convém ilustrar a variação da carga do oxigênio com alguns dos fatores que a influenciam como teor de Al e eletronegatividade.

Figura 7 – Carga do oxigênio como função do conteúdo de Al de zeólitas contendo os cátions: (a)  $H^+$ ; (b)  $Li^+$ ; (c)  $Na^+$ ; (d)  $K^+$ ; (e)  $Rb^+$ ; (f)  $Cs^+$ .



Fonte: BARTHOMEUF, 1991.

Figura 8 - Relação da carga do oxigênio e eletronegatividade intermediária com a eletronegatividade de componentes usuais de zeólitas (a) X, (b) Y, (c) L, (d) MOR, (e), BEA, (f) ZSM-5.



Fonte: BARTHOMEUF, 1991.

Analisando a Figura 7, verifica-se que, para todos os cátions, aumentando-se o teor de Al, aumenta-se a carga do oxigênio. Esta relação é lógica pois, quanto maior o teor de Al na forma tetraédrica, maior será a quantidade de sítios básicos de Lewis (potenciais doadores de

um par eletrônico). Na Figura 8, visualiza-se que, ao se aumentar a eletronegatividade intermediária de uma zeólita, aumenta-se a carga geral do oxigênio, destacando-se o fato de que ambos variam quase linearmente com o raio iônico:  $Cs > Rb > K > Na > Li$ .

É necessário mencionar que o modelo de Sanderson fornece uma estimativa do valor médio de eletronegatividade para um determinado elemento. Assim, o modelo não considera que, por exemplo, somente os oxigênios pertencentes a um tetraedro de Al são potencialmente básicos (BARTHOMEUF, 2003) ou que determinados oxigênios podem ser mais básicos que outros devido a diferenças de comprimentos e ângulos de ligação (BARTHOMEUF, 1991). Um exemplo é a diferença de carga entre os quatro tipos de oxigênio existentes na rede de uma faujasita: quanto menor for o ângulo T-O-T, maior será o comprimento de ligação e, conseqüentemente, maior a carga negativa do oxigênio (MORTIER, 1978). Quando necessário, é possível estimar a eletronegatividade intermediária local para um determinado sítio através da aplicação do Princípio da Eletronegatividade de Sanderson para uma composição local definida (HUANG, 1992).

Alguns trabalhos da literatura mostram que o Princípio da Eletronegatividade de Sanderson apresenta uma boa estimativa da acidez ou basicidade de um determinado composto ou átomo (SOOKNOI et al., 2008; JOSHI et al., 2003; BARTHOMEUF, 1984) porém há também registros de desvios deste modelo: (i) redes zeolíticas como a MOR, BEA e FAU apresentam basicidade superior à calculada (BARTHOMEUF, 1991; BARTHOMEUF, 2003); (ii) a peneira molecular microporosa MCM-22 apresenta propriedades básicas apesar do baixo teor de Al (BARTHOMEUF, 2003). Tais exemplos ilustram a importância de também se considerar todos os outros fatores que afetam o caráter ácido ou básico de um aluminossilicato e não apenas a composição química (MORTIER, 1978).

## 2.2 ZEÓLITAS FAUJASITA

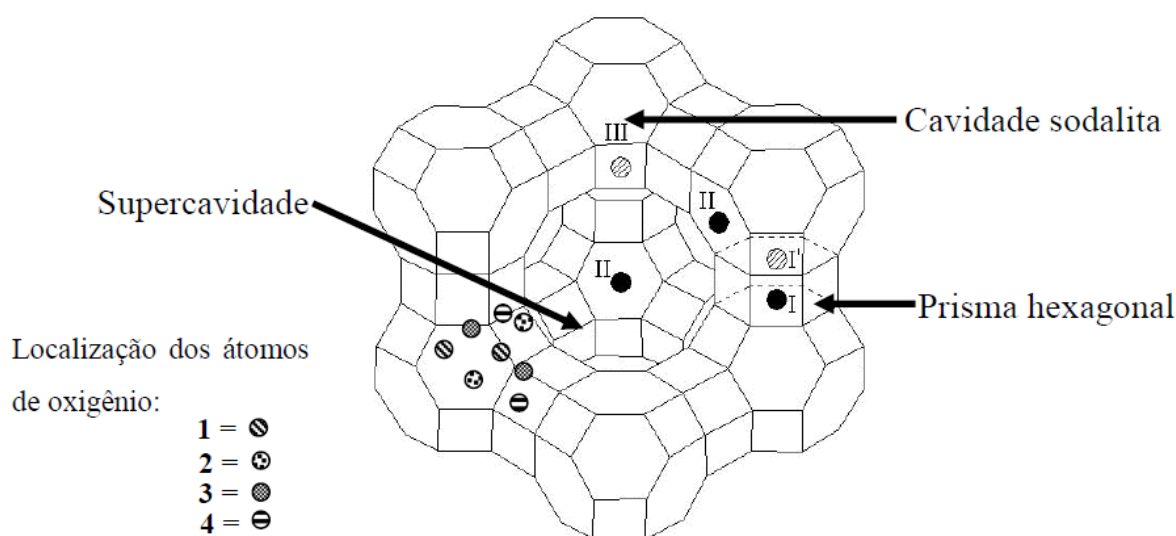
As faujasitas são as zeólitas que abrangem a maior parcela de utilização no mercado de catálise. Refinarias geralmente consomem grandes quantidades de FAU para produzir gasolina no processo de craqueamento catalítico. Essa zeólita requer, quase sempre, modificações consideráveis para então ser aplicada como catalisador (MAESEN, 2001).

A estrutura faujasita é constituída por dois tipos de poliedros ou unidades de construção secundárias distintas: prismas hexagonais – também denominados anéis duplos de 6 membros – e octaedros truncados que recebem o nome de cavidades sodalita (BAERLOCHER, 2007;

LOBO, 2003; BARTHOMEUF, 1996; TSCHERNICH, 1992; BHATIA, 1990). Cada cavidade sodalita é conectada pelas faces hexagonais a quatro prismas hexagonais, de modo que as primeiras são empilhadas como átomos de carbono no diamante (BHATIA, 1990). Tem-se como resultado a supercavidade, a qual possui quatro anéis de 12 membros orientados de forma tetraédrica (MAESEN, 2001) com um diâmetro livre de 0,74 nm (BHATIA, 1990).

O sistema de canais tridimensional da rede da estrutura FAU é apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Sistema de canais da estrutura faujasita.



Fonte: ALMEIDA, 2009.

A estrutura da Figura 9 apresenta uma densidade de rede de 12,7 átomos T (Si, Al)/1000 Å<sup>3</sup> e, o fato de possuir um grande volume de vazios e um sistema de canais tridimensional a torna termicamente estável e ideal para muitas aplicações catalíticas (MAESEN, 2001). As células unitárias dessa estrutura são cúbicas (BAERLOCHER et al., 2007; BHATIA, 1990) e de dimensões que variam com a razão molar Si/Al. Cada cela contém 192 tetraedros de silício e alumínio (BHATIA, 1990) dispostos ao longo de 8 supercavidades, 8 cavidades sodalita e 16 prismas hexagonais (LOBO, 2003). As zeólitas faujasita são conhecidas por possuírem estruturas abertas, com volumes de vazios de aproximadamente 51%, os quais incluem as cavidades sodalita (BHATIA, 1990).

A estrutura faujasita compreende três zeólitas de diferentes razões Si/Al: zeólita X (razão molar Si/Al inferior a 1,5); zeólita Y (razão molar Si/Al de aproximadamente 2,5) e; zeólita USY ou *Ultra-Stable-Y* (razão molar Si/Al de 5,6 ou superior) (LOBO, 2003; BRECK, 1974).

Além de conhecer as unidades de construção secundárias que formam as zeólitas de estrutura faujasita, convém pontuar os sítios cristalográficos ocupados pelos cátions de compensação dessas zeólitas. A Figura 9 apresenta a localização dos sítios na faujasita e a Tabela 3 mostra a distribuição desses sugerida por Breck (1974) para as zeólitas X e Y hidratadas.

Tabela 3 – Distribuição de sítios cristalográficos por cela unitária em NaX e NaY.

Sítios	NaX (Si/Al = 1,3)	Quantidade (%)	NaY (Si/Al = 2,4)	Quantidade (%)
<b>I</b>	16	19	16	29
<b>II</b>	32	37	32	57
<b>III</b>	38	44	8	14
<b>Total</b>	86	100	56	100

Fonte: BRECK, 1974.

De acordo com a Tabela 3, a zeólita NaX apresenta 86 átomos de sódio por cela unitária contra apenas 56 átomos de sódio da zeólita Y. Os sítios são distribuídos da seguinte forma:

- Sítios I: localizados nos prismas hexagonais, tanto NaX quanto NaY possuem 16 cátions sódio por cela unitária, o que significa que cada prisma hexagonal apresenta um cátion sódio;
- Sítios I': localizam-se dentro das cavidades sodalita com a face voltada para os sítios I;
- Sítios II: NaX e NaY possuem 32 cátions sódio localizados na supercavidade, próximos aos anéis de seis membros da cavidade sodalita;
- Sítios II': simétricos ao sítio II, localizam-se dentro da cavidade sodalita;
- Sítios III: localizados na supercavidade próximos aos anéis de quatro membros da cavidade sodalita, são as posições cristalográficas que denotam as diferenças entre as zeólitas X e Y. Na zeólita X, há 38 cátions sódio por cela unitária, enquanto na zeólita Y há somente 8. Tal diferença se justifica pelo maior conteúdo de alumínio na zeólita X em decorrência de uma menor razão molar Si/Al, o que provoca um maior número de cargas negativas e, conseqüentemente, maior necessidade de cátions de compensação.



## 2.3 MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA OBTENÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS

As zeólitas podem ser modificadas para a geração de propriedades específicas para uma desejada atividade catalítica. Para a obtenção de zeólitas com propriedades básicas, dois métodos são sugeridos: (i) impregnação, que consiste na impregnação de finas partículas aos poros das zeólitas, produzindo sítios de forte caráter básico e; (ii) troca iônica, que versa sobre a troca dos cátions de compensação presentes na zeólita por outros de interesse, de caráter orgânico ou inorgânico, gerando sítios levemente básicos (HATTORI, 1965; HUNGER, 2010).

Ambas as técnicas são explanadas na sequência.

### 2.3.1 Impregnação

A impregnação é um método de preparação de catalisadores através da adsorção de um sal contendo um metal a um suporte. O processo pode ser seguido de envelhecimento, secagem, redução e calcinação.

Existem duas importantes técnicas de impregnação: a impregnação úmida e a impregnação por umidade incipiente. Na impregnação úmida, o suporte é mantido em contato com um grande excesso de solução contendo os precursores metálicos. Após a evaporação do solvente, o catalisador final pode ser obtido através de calcinação e redução. Os catalisadores preparados através de impregnação úmida apresentam partículas volumosas tanto porque a maioria do metal precursor se encontra fora do sistema de poros do suporte, quanto pelo fato de que, durante a evaporação do solvente, os precursores metálicos podem se depositar na superfície externa. A impregnação por umidade incipiente, também chamada de impregnação capilar ou impregnação seca, utiliza de forma mais eficiente a estrutura porosa do suporte. Nesta técnica, o metal precursor é dissolvido em uma solução aquosa ou orgânica. Em seguida, a solução contendo o metal é adicionada ao suporte, utilizando-se sempre um volume de solução equivalente ao volume dos poros do suporte. Dessa forma, por ação capilar, a solução é arrastada para dentro dos poros. Evita-se utilizar excesso de solução pois o transporte de solução deixará de ocorrer por ação capilar, passando a acontecer por difusão, a qual é muito mais lenta. Finalmente, o catalisador pode ser seco e calcinado. Em geral, as partículas de catalisadores preparadas por impregnação seca são menores que por impregnação úmida (SERP et al., 2015; GEUS et al., 2000; AUGUSTINE, 1996).

A técnica de impregnação é geralmente aplicada em uma das três situações seguintes: (i) quando a quantidade de íons metálicos a ser introduzida é maior que a que seria obtida por troca iônica (KÜHL, 1999; XU et al., 2007); (ii) quando a capacidade de troca catiônica da zeólita em questão é insuficiente (XU et al., 2007; BEDARD, 2010) ou; (iii) quando a geração de prótons necessita ser evitada para que eles não adentrem as cavidades das zeólitas (XU et al., 2007).

O trabalho de Martens e colaboradores (1985) foi de extrema importância para a técnica de impregnação visto que, à época, clusters iônicos impregnados a uma zeólita eram de difícil reprodutibilidade. Os autores motivaram seus procedimentos pelo método de Fejes et al. (1978), que relatava que a acidez residual em zeólitas Y recém-trocadas com cátions  $\text{Na}^+$  poderia ser neutralizada através do aquecimento de uma mistura de zeólita com pequenas quantidades de azida de sódio. Martens et al. descobriram que, ao utilizar quantidades maiores da azida em zeólitas A, X e Y, essas se tornavam gradualmente catalisadores básicos muito eficientes. Em linhas gerais, o procedimento de impregnação consistia em adicionar 1 g de zeólita (previamente seca a 723 K) mantida em uma atmosfera inerte a 3,85 mmol de azida de sódio e 9,12 mmol de metanol. A torta era então transferida a um reator tubular ou célula ESR, de modo que era ativada *in situ* à temperatura de 523 K e depois 673 K. No trabalho, efetuaram-se as conversões catalíticas: isomerização geométrica e de dupla-ligação do cis-2-buteno e hidrogenação do acetileno, benzeno e cis-2-buteno. O artigo sugeriu que os oxigênios aniônicos vizinhos aos clusters neutros de sódio intracristalinos atuavam como sítios básicos.

Hathaway e Davis (1989) sintetizaram zeólitas NaX e NaY, as quais foram trocadas com soluções de hidróxidos de metais alcalinos (NaOH, KOH, RbOH, CsOH). A zeólita Y, exclusivamente, foi também trocada com hidróxido, acetato, nitrato e cloreto de célio. Após os procedimentos completos de troca, acetato de célio foi impregnado nos vários suportes. Os catalisadores eram testados através da reação entre isopropanol e hélio em um microreator de leito fixo, sendo os produtos analisados por cromatografia gasosa.

### 2.3.2 Troca iônica

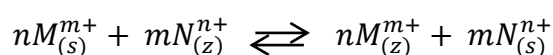
As zeólitas são os mais importantes trocadores iônicos inorgânicos visto que possuem características como: seletividades de troca iônica elevadas; boa resistência a temperaturas e radiações ionizantes; excelente compatibilidade com o ambiente (COLELLA, 1996) e; tamanhos de poro equivalentes ou menores que o tamanho da maioria dos íons monoatômicos

(SHERRY, 1966). Uma das principais vantagens da propriedade de troca iônica em zeólitas é a possibilidade de aplicação da troca iônica não apenas em processos de purificação de água e efluentes (COLELLA, 1996; WEITKAMP, 2000), mas também como uma ferramenta para o ajuste das propriedades de zeólitas, com o intuito de se obter aplicações específicas (COLELLA, 1996).

A troca iônica pode ser definida como uma reação reversível – apesar de haver alguns casos em que ela é irreversível – que ocorre entre duas ou mais fases que trocam dois ou mais íons (cátions ou ânions) entre si. No caso de um processo de troca iônica entre duas fases, ambas competem mutuamente pelo compartilhamento dos íons. No caso de uma zeólita, quando essa entra em contato com uma solução eletrolítica, os cátions da zeólita podem ser removidos de seus sítios e substituídos por outros da solução segundo proporções estequiométricas. Tal substituição pode ser completa ou incompleta, de modo que as últimas ocorrem devido ao efeito de peneira molecular: o tamanho dos cátions pode ser incompatível com as dimensões dos canais ou com o espaço disponível no sítio de troca ou; uma dada distribuição de cargas negativas na zeólita impossibilita a acomodação de um cátion (COLELLA, 1996).

Define-se como capacidade de troca iônica a quantidade de íons trocáveis de um trocador sólido, a qual depende de aspectos químicos e estruturais. Os fatores que influenciam a troca iônica são a concentração de íons na fase líquida, a temperatura e a seletividade por um íon específico (COLELLA, 1996).

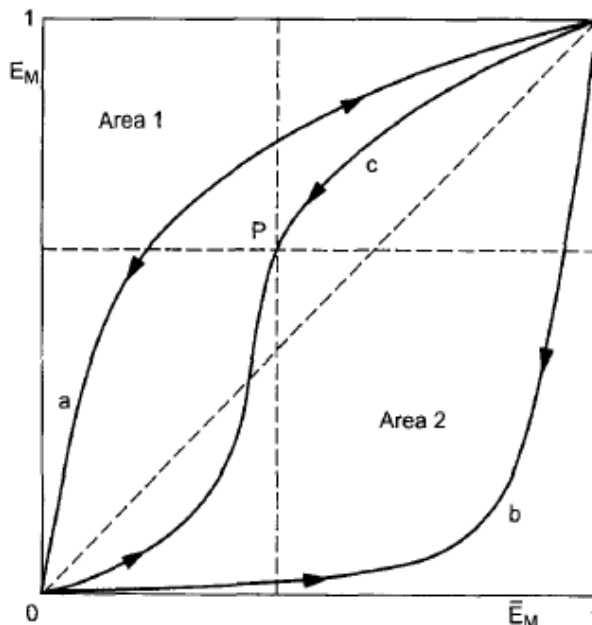
A reação de troca iônica em uma zeólita pode ser expressa como:



Na qual,  $m$  e  $n$  são as valências dos cátions trocáveis M e N;  $s$  e  $z$  fazem referência à solução e à fase zeolítica, respectivamente.

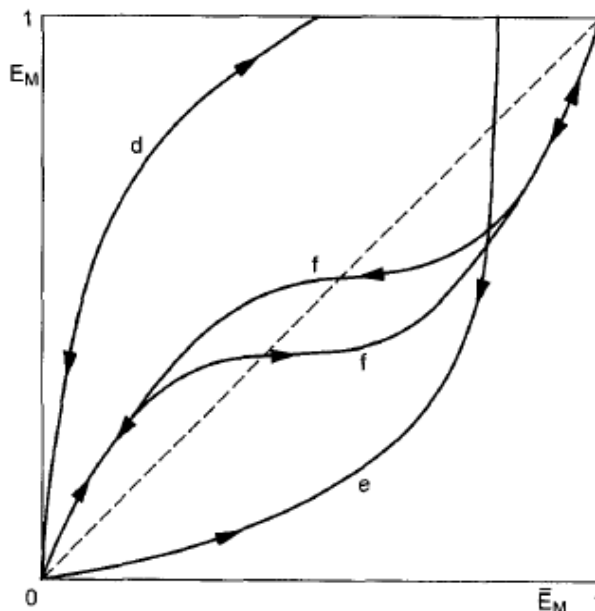
As isotermas de troca iônica são curvas obtidas a partir de dados experimentais a uma temperatura conhecida e concentração total de íons da solução constante. A Figura 10 e a Figura 11 apresentam os principais tipos de isotermas encontrados.

Figura 10 – Esquemas de isotermas de troca iônica completa: (a) comportamento seletivo; (b) comportamento não-seletivo; (c) comportamento de seletividade reversa. Setas indicam a reversibilidade da reação de troca.



Fonte: Colella, 1996.

Figura 11 – Esquemas de isotermas de troca iônica: (d) comportamento seletivo de uma troca incompleta; (e) comportamento não-seletivo de uma troca incompleta; (f) loop de histerese.



Fonte: COLELLA, 1996.

Tais isotermas são importantes ferramentas para a avaliação da seletividade de uma zeólita por um cátion. As isotermas apontam a fração equivalente do cátion presente em equilíbrio com a fase líquida,  $E_M$ , contra a fração equivalente do mesmo cátion na zeólita,  $E'_M$ . Como se trata de um equilíbrio de fases,  $E_M + E_N = 1$  e  $E'_M + E'_N = 1$ .

Na Figura 10, observam-se somente exemplos de troca iônica completa. A Figura 11, por sua vez, apresenta alguns exemplos de troca iônica incompleta. As curvas podem ser classificadas da seguinte forma (COLELLA, 1996):

- Curva *a*: como se encontra completamente acima da diagonal do gráfico, verifica-se que a zeólita é seletiva para o cátion trocável M;
- Curva *b*: visualiza-se o oposto da curva *a*, indicando que a zeólita é não-seletiva ao cátion trocável M. Tanto a curva *a* quanto a curva *b* podem ser classificadas como do tipo Langmuir e indicam que há apenas um tipo de sítio trocável na estrutura zeolítica, verificado pela ausência de inflexões;
- Curva *c*: diferente das curvas *a* e *b*, que se encontram totalmente acima ou abaixo da diagonal, a curva *c* possui um caráter sigmoide e apresenta um ponto de inflexão *c* que indica uma seletividade reversa. A presença de inflexões representa a existência de dois ou mais tipos de sítios de troca;
- Curva *d*: de forma semelhante à curva *a*, observa-se um comportamento seletivo à substituição do cátion da zeólita pelo cátion M, porém sem utilizar a total capacidade de troca iônica da zeólita;
- Curva *e*: semelhantemente à curva *b*, também se verifica a não-seletividade da zeólita ao cátion M, porém sem troca completa. A troca incompleta apresentada nas curvas *d* e *e* é justificada pelo fenômeno de peneira molecular, ou seja, pela inacessibilidade a alguns sítios devido às dimensões das cavidades e canais e aos espaços disponíveis nos sítios;
- Curva *f*: representa um *loop* de histerese, que denota a presença de duas fases sólidas em equilíbrio com a solução em uma faixa determinada de concentrações (COLELLA, 1996).

A técnica de troca iônica é muito simples e possui diversas variações. Basicamente, a zeólita é suspensa em uma solução aquosa de um sal que contém o cátion desejado em condições que favoreçam o transporte de massa como temperaturas suficientemente elevadas e presença de agitação. No entanto, algumas limitações podem ser observadas como volume muito grande do cátion de entrada ou o fato de o sal com o cátion desejado ser instável ou insolúvel em água (WEITKAMP, 2000).

Há muitos trabalhos na literatura acerca de troca iônica de aluminossilicatos com cátions inorgânicos, com pouca ênfase em cátions orgânicos.

Sherry (1966) estudou a troca iônica das zeólitas NaX e NaY com os cátions Li, K, Rb, Cs, além de Ag e Tl (I). O pesquisador verificou que, dentre os cátions inorgânicos, inicialmente há uma seletividade inicial na sequência  $Cs \geq Rb > K > Na > Li$  que, após 40% da substituição dos íons sódio, modifica-se para  $Na > K > Rb \geq Cs, Li$ .

Concepción-Heydorn et al. (2000) estudaram a estrutura e as propriedades catalíticas de zeólitas NaX e NaY trocadas com cério. Obtiveram-se as zeólitas CsY (preparadas por troca iônica em estado sólido), CsNaY (resultantes da troca de CsY com solução aquosa de NaCl), CsNaX (originadas a partir da troca de NaX com solução aquosa de CsCl) e Na(Ge)X (através da substituição de Si por Ge). A reação modelo utilizada para a avaliação catalítica das zeólitas foi a conversão do isopropanol em acetona e propeno em um reator de leito fixo.

A ideia de se inserir cátions orgânicos, e não mais metais alcalinos ou alcalino-terrosos, como compensadores de cargas em zeólitas surgiu em analogia aos complexos de silicatos de argilas, nos quais íons orgânicos substituíam os cátions metálicos originais (MARSHALL, 1964 apud BARRER et al., 1967).

Os primeiros trabalhos a explorar timidamente esse conceito efetuaram a troca iônica de zeólitas X (BARRER et al., 1956 apud BARRER et al., 1967) e A (BARRER et al., 1958 apud BARRER et al., 1967) com cátions alquilamônio, os quais visualizaram diversos tipos de impedimentos à troca devido ao efeito de peneira. Além disso, os autores observaram a redução do grau de troca com o aumento do número de ramificações dos cátions e com o aumento do volume dos cátions, os quais preenchem o volume intracristalino antes de 100% de troca (BARRER et al., 1956 apud BARRER et al., 1967; BARRER et al., 1958 apud BARRER et al., 1967).

Após os estudos iniciais acerca da troca iônica com cátions orgânicos, Barrer et al. (1967) aprofundaram suas pesquisas no tema, dessa vez, engajando-se na cinética e termodinâmica de troca iônica. Em seu mais importante trabalho, os autores estudaram a cinética da conversão da Na-clinoptilolita a clinoptilolitas com íons  $Na^+$  e alquilamônio, empregando como cátions  $NH_4^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $(CH_3)_2NH_2^+$ ,  $(CH_3)_3NH^+$ ,  $(CH_3)_4N^+$ ,  $C_2H_5NH_3^+$ ,  $n-C_3H_7NH_3^+$ ,  $iso-C_3H_7NH_3^+$ ,  $n-C_4H_9NH_3^+$  e  $t-C_4H_9NH_3^+$ . Os cátions  $NH_4^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $(CH_3)_2NH_2^+$ ,  $C_2H_5NH_3^+$  e  $n-C_3H_7NH_3^+$  substituíram todos os cátions  $Na^+$ ; os cátions  $(CH_3)_3NH^+$ ,  $iso-C_3H_7NH_3^+$  e  $n-C_4H_9NH_3^+$  tiveram uma troca iônica parcial e; os cátions  $(CH_3)_4N^+$  e  $C_4H_9NH_3^+$  foram excluídos do sistema de canais por efeito de peneira molecular. A cinética de troca foi estudada e suas características comparadas com aquelas esperadas por

possíveis mecanismos controladores, verificando-se que ela era compatível com difusão intrapartícula, mas não com difusões intracristalinas ou de filme.

Theng et al. (1968) estudaram a troca iônica nas zeólitas NaX e NaY com cátions alquilamônio lineares e substituídos:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ , iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ , n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$ . Segundo os autores, a troca se restringiu à supercavidade e a reação foi limitada por impedimentos estéricos, resultando em apenas trocas parciais. Foi observado que os máximos graus de troca diminuíram com o aumento da massa molecular, da polarizabilidade dos cátions e da quantidade de ramificações. Os resultados sugerem que a troca iônica ocorre de tal forma que os cátions trocadores fiquem distribuídos uniformemente sobre os diferentes sítios cristalográficos e que esta distribuição é governada pelas propriedades dos cátions alquilamônio e sódio.

Jacobs et al. (1972) efetuaram a troca iônica de zeólitas NaY com os cátions  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ , iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ , n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$ , piperidínio e piridínio. Os autores desaminizaram as amostras em seguida a fim de investigar a influência de diferentes tipos de cátions na criação e distribuição de grupos hidroxila. A desaminação de zeólitas contendo alquilamônios primários produziu zeólitas Y em proporções estequiométricas (cada cátion gerou um hidrogênio). Já nas zeólitas com íons secundários e terciários, ocorreu desidroxilação.

Conforme apresentado nos parágrafos anteriores, os trabalhos envolvendo o estudo de troca iônica de zeólitas com cátions orgânicos era motivado pelo conhecimento das propriedades da cinética e da termodinâmica do processo de troca, sem ter sido identificada uma aplicação catalítica para esses materiais.

Martins et al. (2007), ao efetuar a troca iônica de zeólitas NaY com cátions metil-, trimetil- e tetrametilamônio, verificaram que, apesar de os íons sódio não serem completamente substituídos pelos cátions orgânicos devido a impedimentos estéricos, ocorre um aumento da basicidade de Lewis destas zeólitas em razão da incorporação desses cátions volumosos, tornando-as mais ativas na condensação de Knoevenagel sem uso de solvente. A maior basicidade de Lewis das zeólitas Y contendo cátions metilamônio ramificados foi confirmada em trabalho seguinte de Martins et al. (2008A) com os resultados de espectros de XPS na região do O1s e através das seguintes reações: na condensação de Claisen-Schmidt, uma reação que requer sítios básicos mais fortes que a condensação de Knoevenagel, as zeólitas Y com grupos metilamônio mostraram-se mais ativas que CsY; finalmente, na alcoólise do óxido de propileno, observou-se uma maior seletividade para a formação do composto 1-metóxi-2-

propanol, o qual é preferencialmente formado na presença de sítios básicos. Os pesquisadores também apresentaram os primeiros relatos de que zeólitas X (razão molar Si/Al = 1,4) são mais ativas que zeólitas Y (razão molar Si/Al = 2,5) na condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e cianoacetato de etila na ausência de solvente, em razão da maior quantidade e força dos sítios ativos básicos nas primeiras.

Almeida et al. (2012) também observaram a maior basicidade de Lewis de zeólitas X sobre zeólitas Y, desta vez na reação entre butiraldeído e cianoacetato de etila sob a presença de tolueno como solvente. Martins et al. (2008B), ao submeter zeólitas NaY a troca iônica com cátions alquilamônio de cadeias crescentes (metil-, etil- e propilamônio), constataram que, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, menor a atividade catalítica em condensação de Knoevenagel, muito provavelmente devido ao menor volume de microporos disponível e menor número de sítios básicos. Recentemente, Vicente (2015), inspirado em trabalhos da literatura (INAGAKI et al., 2014; CHAVES et al., 2012), otimizou um método de síntese de zeólitas NaX com tamanho nanométrico de partículas a fim de diminuir as limitações difusionais e elevar a acessibilidade aos sítios catalíticos básicos dessas zeólitas. Esses materiais foram submetidos a troca iônica com cátions metilamônio ramificados empregados em trabalhos anteriores (ALMEIDA et al., 2012; MARTINS et al., 2008A; MARTINS et al., 2007). Como resultado, os autores observaram que os materiais nanométricos não apenas apresentam maiores graus de troca que zeólitas X micrométricas submetidas ao mesmo tratamento, mas também melhores atividades catalíticas na condensação de Knoevenagel entre butiraldeído e cianoacetato de etila sob a presença de tolueno.

Os demais trabalhos envolvendo o estudo da troca iônica de zeólitas com cátions orgânicos contendo grupos amino são resumidos na Tabela 4.



Tabela 4 – Resumo dos trabalhos envolvendo troca iônica de zeólitas com cátions orgânicos.

<b>Autores</b>	<b>Zeólita</b>	<b>Cátions</b>	<b>Objetivo do trabalho</b>	<b>Principais conclusões</b>
Barrer et al. (1956)	Zeólita NaX (FAU)	Amônio; metil- e etilamônio lineares e ramificados	Avaliar graus de troca dos cátions na zeólita NaX.	O grau de troca diminuía com o número de grupos metila. Os autores observaram efeito de peneira, motivo pelo qual, segundo eles, ocorriam trocas parciais.
Barrer et al. (1958)	Zeólita A (LTA)	Amônio, metil-, etil-, n-propil, n-butyl, n-hexil, trimetil-, tetrametil- e tetraetilamônio	Avaliar graus de troca dos cátions na zeólita A.	Foi verificado efeito de peneira e um segundo tipo de impedimento estérico: os cátions orgânicos maiores preenchiam o volume intracristalino antes de 100% de troca, impossibilitando a troca completa.
Barrer et al. (1967)	Na-clinoptilolita (HEU)	Amônio, metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, t-butyl- e n-butylamônio	Efetuar um estudo de equilíbrio de troca iônica e cinética da Na-clinoptilolita com Na-alquilamônio-clinoptilolita.	Os cátions amônio, metil-, dimetil- e n-propilamônio apresentaram troca completa. Os cátions trimetil-, iso-propil- e n-butylamônio apresentaram troca parcial. Não houve troca com os cátions tetrametil- e t-butylamônio. A cinética de troca foi compatível com difusão intrapartícula, mas não com difusão intracristalina ou de filme. Observou-se que, quanto maior o teor de água, menor a quantidade de cátion orgânico e vice-versa.
Theng et al. (1968)	Zeólitas NaX e NaY (FAU)	Amônio, metil-, dimetil-, trimetil-, trimetil-, etil-, dietil-, trietil-, isopropil- e n-butylamônio.	Efetuar um estudo acerca de troca iônica de zeólitas X e Y com cátions alquilamônio.	A troca se restringiu à supercavidade e a reação foi limitada por impedimentos estéricos, resultando em apenas trocas parciais. Os máximos graus de troca diminuíram com o aumento da massa molecular, da polarizabilidade dos cátions e da quantidade de ramificações.
Vansant et al. (1971)	Zeólita NaY (FAU)	Etil- e propilamônio	Efetuar um estudo termodinâmico de troca iônica de íons n-alquilamônio em faujasita sintética utilizando a equação de Gaines e Thomas.	O equilíbrio de troca é influenciado pelos íons não trocados, mesmo que eles não estejam em sítios que são acessíveis às grandes cavidades. A distribuição de íons em diferentes posições de troca minimiza a energia livre dos sistemas.
Jacobs et al. (1972)	Zeólita NaY (FAU)	Mono-, di- e trimetilamônio; mono-, di- e trietilamônio; n- e iso-propil- e butylamônio; piperídino e piridínio.	Investigar a influência de diferentes tipos de cátions na criação e distribuição de grupos hidroxila.	A desaminação de zeólitas contendo alquilamônios primários produziu zeólitas Y em proporções estequiométricas (cada cátion gerou um hidrogênio). Já nas zeólitas com íons secundários e terciários, ocorreu desidroxilação.

Autores	Zeólita	Cátions	Objetivo do trabalho	Principais conclusões
Mortier et al. (1973)	Zeólitas KX e KY (FAU)	Amônio, metil-, etil- e propilamônio	Entender o fenômeno de troca através da localização dos cátions inorgânicos não trocados (potássio).	As redes das zeólitas apresentaram parâmetros muito semelhantes, à exceção das amostras KPrY que apresentaram uma clara distorção da rede. Nos sítios das grandes cavidades, sugere-se que existam íons potássio e moléculas de água. Já nos sítios II, as distâncias interatômicas não permitiram fazer uma distinção clara acerca da presença de íons potássio ou moléculas de água. Os sítios I são ocupados por $K^+$ . O trabalho confirma que o efeito de peneira não é o único fator limitante à troca completa pois foram encontrados $K^+$ nas supercavidades.
Vansant et al. (1977)	Zeólita L (com cátions $Na^+$ , $Li^+$ e $K^+$ )	Amônio, metil-, dimetil-, n-propil, n-butil, dimetil-, trimetil-, dietil- e trietilamônio	Estudar a troca iônica da zeólita L com cátions $Na^+$ , $Li^+$ e $K^+$ .	Todos os cátions apresentaram trocas parciais. Os máximos graus de troca e as energias livres padrão de troca se relacionam com o peso molecular dos cátions. Sugere-se que há uma distribuição de equilíbrio dos cátions trocáveis sobre diferentes sítios, governada pela natureza e afinidade do cátion alquilamônio com o cátion inicialmente presente na zeólita.
Ikeda et al. (1983)	Zeólita 4A	Amônio, metil-, etil-, propil-, isopropil-, dimetil-, trimetil- e tetrametilamônio	Efetuar um estudo cinético da troca iônica da zeólita 4A na forma sódica com cátions alquilamônio com experimentos de relaxamento <i>pressure-jump</i> .	Foram observados relaxamentos rápidos e lentos, atribuídos ao processo de difusão do íon alquilamônio na superfície da partícula, seguido da adsorção do íon alquilamônio no sítio. A constante de equilíbrio de troca iônica diminui com o aumento do volume do cátion e é limitada pelo espaço intracristalino da cavidade.
Renschler (1986)	Zeólita 13X	Hexil- e octadecilamônio	Investigar a possibilidade de se preparar superfícies hidrofóbicas de zeólitas 13X através da troca iônica com cátions de longas cadeias como método de substituição do preparo de zeólitas hidrofóbicas por desamonização, método que faz com o material perca muito de sua capacidade adsortiva.	Apesar de as zeólitas terem apresentado baixos graus de troca devido ao comprimento dos cátions, os autores observaram que, quanto maior o comprimento da cadeia do cátion de compensação, maior o ângulo de contato e, conseqüentemente, a hidrofobicidade da superfície da zeólita.

Autores	Zeólita	Cátions	Objetivo do trabalho	Principais conclusões
Martins et al. (2007)	Zeólita NaY (FAU)	Amônio, metil-, trimetil- e tetrametilamônio.	Explorar as isotermas de troca iônica de zeólitas NaY com cátions metilamônio ramificados para a geração de propriedades básicas e avaliar sua atividade catalítica na condensação de Knoevenagel.	Observou-se um aumento da basicidade de Lewis das zeólitas em razão da incorporação de cátions orgânicos volumosos, tornando-as mais ativas na condensação de Knoevenagel sem uso de solvente.
Martins et al. (2008A)	Zeólitas NaX e NaY (FAU)	Amônio, metil-, trimetil- e tetrametil-, etil-, propil- e butilamônio.	Explorar a troca iônica de zeólitas do tipo faujasita na forma sódica com cátions alquilamônio e avaliar a atividade catalítica dos materiais por meio da reação de condensação de Knoevenagel.	Ocorreram apenas trocas parciais devido a impedimentos estéricos. O cátion metilamônio conferiu às zeólitas a maior atividade catalítica, indicando maior basicidade. Entre os cátions lineares, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, menor a atividade catalítica em condensação de Knoevenagel.
Martins et al. (2008B)	Zeólitas NaX e NaY (FAU)	Amônio, metil-, trimetil- e tetrametilamônio.	Investigar as propriedades de zeólitas de estrutura NaX e NaY contendo cátions metilamônio ramificados e comparar suas atividades catalíticas àquelas contendo céσιο.	Trocas iônicas foram restritas à supercavidade. As atividades catalíticas das zeólitas contendo cátions metilamônio ramificados foram superiores às das zeólitas contendo céσιο em razão das maiores basicidades das primeiras, tendo sido verificadas por análises de XPS na região do O1s e através das reações de condensação de Knoevenagel, de Claisen-Schmidt e alcoólise do propileno.
Mozgawa et al. (2011)	Zeólita Na-clinoptilolita (HEU) e argila mineral esmectita	Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA)	Estudar os efeitos da modificação de clinoptilolita e esmectita através da troca com brometo de HDTMA sobre as propriedades de adsorção e dessorção de ânions.	Clinoptilolita e esmectita depois da troca iônica com HDTMA puderam ser utilizadas como adsorventes de ânions inorgânicos. As capacidades de adsorção dependem dos materiais sobre os quais os cátions são adsorvidos, grau de troca iônica e tipo de cátion usado.
Almeida et al. (2012)	Zeólitas NaX e NaY (FAU)	Amônio, metil-, trimetil- e tetrametilamônio.	Avaliar os efeitos do raio do cátion e do teor de alumínio na basicidade de zeólitas NaX e NaY com diferentes graus de troca iônica.	Trocas iônicas foram restritas à supercavidade. A incorporação de cátions amônio nas zeólitas X e Y provocou a expansão da rede zeolítica e também a redução do volume de microporos. Por XPS, verificou-se que as zeólitas X são mais básicas que as Y, fato que culminou na maior atividade catalítica das primeiras.

Autores	Zeólita	Cátions	Objetivo do trabalho	Principais conclusões
Zaharri et al. (2013)	Zeólita MOR	Octadecilamônio	Zeólitas (ex.: MOR) são utilizadas como agentes preenchedores de compósitos de etilvinilacetato (EVA). Entretanto, a hidrofiliabilidade das zeólitas limita a compatibilidade com a matriz polimérica. Portanto, os autores tentaram melhorar as propriedades de zeólitas MOR através da modificação da superfície hidrofílica da zeólita pelo método de troca catiônica com um íon orgânico.	A modificação da superfície utilizando o cátion octadecilamônio foi capaz de melhorar as propriedades dos compósitos de EVA/zeólita. EVA/organozeólita apresentou maiores valores de resistência a tração, alongamento à ruptura e módulo de tensão que a EVA/zeólita devido à compatibilidade entre o EVA e o cátion orgânico. A compatibilidade também foi observada por microscopia eletrônica de varredura.
Barczyk et al. (2014)	Zeólitas CHA, MOR, FER e HEU	Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA)	Comparar as propriedades de adsorção de zeólitas naturais modificadas com HDTMA para a adsorção de ânions inorgânicos, verificando a influência de diferentes tipos de estrutura zeolítica sobre a performance dos adsorventes.	A modificação das zeólitas com HDTMA leva a mudanças nas propriedades das superfícies de todas as zeólitas analisadas, gerando propriedades de adsorção de ânions. A capacidade de adsorção de ânions depende do tipo de ânion e de sua concentração na solução, do tipo de zeólita e do grau de troca de HDTMA. Modificações nos espectros de infravermelho foram observadas com a inserção do cátion HDTMA nas estruturas.
Vicente (2015)	Zeólitas NaX (FAU)	Amônio, metil-, trimetil- e tetrametilamônio.	Avaliar o efeito do tamanho de partícula sobre a atividade catalítica em condensação de Knoevenagel de zeólitas NaX trocadas ionicamente com cátions metilamônio ramificados.	Zeólitas X com cristais nanométricos produzem maiores conversões na condensação de Knoevenagel que suas equivalentes micrométricas em razão de maiores acessibilidades aos sítios catalíticos e menores limitações difusionais.

Fonte: própria.

## 2.4 REAÇÕES MODELO PARA CARACTERIZAÇÃO DE SÍTIOS BÁSICOS

Muitas técnicas são utilizadas para caracterizar os sítios básicos existentes em zeólitas como o uso de moléculas sonda; titulação com indicadores específicos; adsorção ou dessorção à temperatura programada e; uso de reações modelo.

As reações modelo são muito úteis visto que elas proporcionam a avaliação das propriedades básicas do catalisador e o seu potencial de aplicação concomitantemente. Assim, conhecendo-se a rota reacional, pode-se identificar a função dos sítios ácidos ou básicos existentes na formação do produto (MARTINS et al., 2006). Existem muitas reações modelo na literatura (HATTORI, 1995), porém um enfoque será dado às reações de condensação de aldólica, condensação de Knoevenagel e transesterificação catalítica.

### 2.4.1 Reação de condensação aldólica

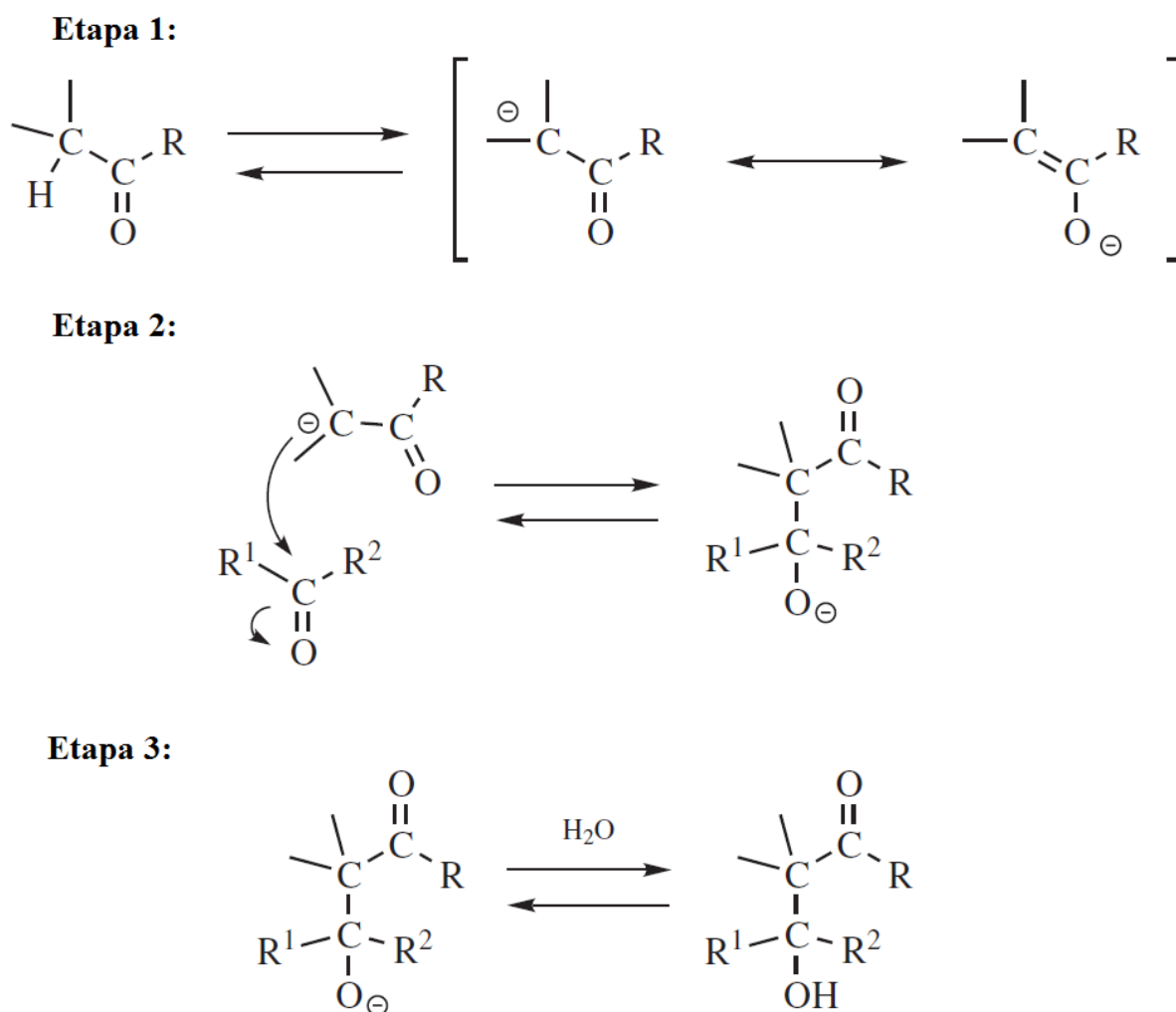
A reação aldólica ou condensação aldólica é uma reação reversível em que o carbono  $\alpha$  de um aldeído ou cetona se adiciona ao carbono da carbonila de outra molécula. Essa reação pode ser catalisada por ácidos ou bases, sendo a última forma a mais comum. Dentre as possíveis bases a serem empregadas, podem-se citar os hidróxidos e as aminas, ou bases mais fortes tais como alcóxidos ou amidas (SMITH et al., 2001).

A condensação aldólica é em geral praticada industrialmente utilizando catalisadores básicos homogêneos tais como hidróxido de sódio e potássio. Entretanto, existem esforços para substituí-los por catalisadores heterogêneos devido a questões ambientais e econômicas, sendo sugerido o uso de compostos do tipo óxidos de cálcio ou magnésio, hidrotalcitas e argilas aniônicas (LIU et al., 2010).

Como exemplos de aplicação de condensação aldólica, pode-se citar a utilização de formaldeído para a obtenção de álcoois polihídricos como pentaeritritol, trimetilolpropano e neopentilglicol; de acetona para a obtenção da diacetona álcool (WEISSERMEL et al., 1997); e de cianoacetato de etila para a obtenção do cianoacrilato de etila (SZMANT, 1989).

O mecanismo de reação de condensação aldólica é apresentado Figura 12:

Figura 12 – Mecanismo de reação de condensação aldólica.

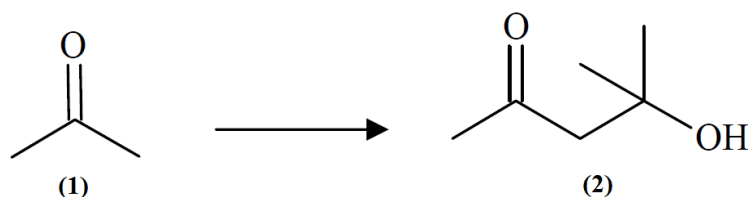


Fonte: SMITH et al. (2001), modificado.

Na etapa 1 do mecanismo, a base desprotona a cetona ou aldeído, formando carbânion ou íon enolato. Na etapa 2, este carbânion ataca a carbonila do outro aldeído ou cetona, formando um composto intermediário. Na etapa 3, a base “devolve” o próton aceitado ao início da reação, transformando o composto intermediário em um composto com um grupo hidroxila (SMITH et al., 2001). O uso de bases mais fortes e/ou solventes apróticos é capaz de deslocar o equilíbrio para a direita na etapa 1, favorecendo a obtenção do produto final (SMITH et al., 2001).

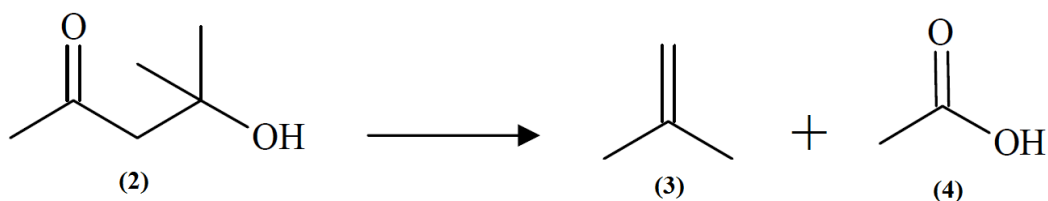
A seguir, será apresentada a rota reacional da condensação aldólica da acetona (**1**) a fim de ilustrar as diferenças que o tipo de sítio gera sobre a rota reacional (ALMEIDA, 2009).

- Etapa inicial: independentemente do caráter ácido ou básico do sítio catalítico, forma-se um produto primário, a diacetona álcool (**2**);



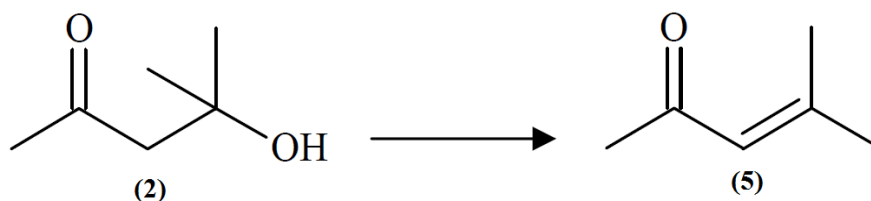
Fonte: ALMEIDA, 2009 (adaptado).

- Sob a presença de sítios ácidos: os sítios ácidos são responsáveis pela decomposição da diacetona álcool (2) a isobuteno (3) e ácido acético (4). Os produtos ou podem desorver dos sítios catalíticos como produtos finais, ou permanecer nesses para reações posteriores. No segundo caso, o isobuteno pode seguir para isomerização, polimerização ou quebra, enquanto o ácido acético se decompõe em metano e dióxido de carbono;

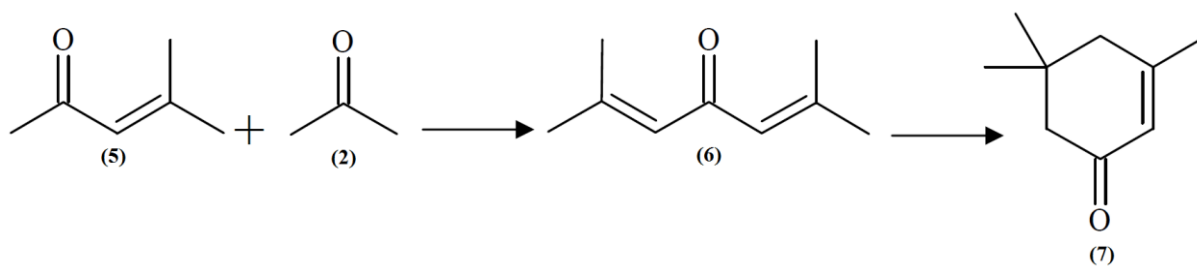


Fonte: ALMEIDA, 2009 (adaptado).

- Sob a presença de sítios básicos: ocorre a desidratação da diacetona álcool (2), gerando o óxido de mesitila (5). O óxido de mesitila pode desorver dos sítios catalíticos como produto final ou permanecer nesses e reagir com as acetonas também adsorvidas, formando um intermediário (6) que se rearranja para formar a isoforona (7).



Fonte: ALMEIDA, 2009 (adaptado).

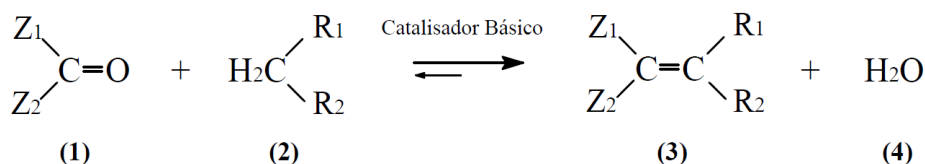


Fonte: ALMEIDA, 2009 (adaptado).

#### 2.4.2 Reação de condensação de Knoevenagel

Entre os vários processos industriais que requerem a presença de sítios ativos básicos, pode-se mencionar a condensação de Knoevenagel: uma importante reação de síntese orgânica que ocorre entre cetonas ou aldeídos (1) e compostos metilênicos ativos (2) (SMITH et al., 2007; TAMAMI et al., 2005; ONO, 2003) para a formação de ligações carbono-carbono (3) (SMITH et al., 2007; DEB et al., 2005; TAMAMI et al., 2005; ON et al., 2003) e água (4), esquematizada na Figura 13.

Figura 13 – Reação global da condensação de Knoevenagel.



Fonte: MARTINS, 2008.

Esta reação possui um importante papel nas indústrias de química fina (BIGI et al., 2012; DEB et al., 2005), sendo usualmente empregada na preparação de cumarinas e seus derivados, os quais são importantes intermediários para cosméticos, perfumes e fármacos (BIGI et al., 2012) e na síntese de produtos carbocíclicos e heterocíclicos de significativa atividade biológica.

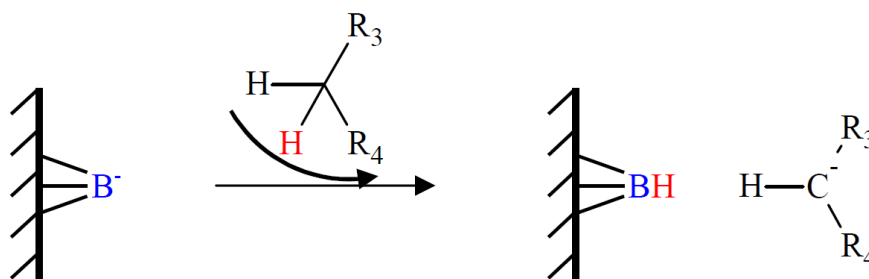
A condensação de Knoevenagel é um método de síntese bastante atraente devido às condições de reação brandas, à simplicidade da reação e à disponibilidade dos substratos. Outra vantagem desta reação é que um dos produtos resultantes é a água, tornando-a interessante do ponto de vista ambiental (DUQUE et al., 2010).



Esta reação é tradicionalmente catalisada por bases fracas como amônia (DEB et al., 2005) e sais de amônio (ONO, 2003), aminas primárias, secundárias e terciárias (BIGI et al., 2012; DEB et al., 2005; ON et al., 2003; GOA et al., 2004; ON et al., 2001), piridina (SMITH et al., 2007; ON et al., 2003) e etóxido de sódio (DEB et al., 2005), ocorrendo, em geral, na presença de solventes orgânicos. Algumas destas bases são de difícil recuperação ao fim da reação, envolvendo maiores custos operacionais e possíveis danos ambientais (BIGI et al., 2012). Dessa forma, a substituição de bases homogêneas por catalisadores sólidos com propriedades básicas é também promissora para a condensação de Knoevenagel (BIGI et al., 2012; ON et al., 2003; ON et al., 2001).

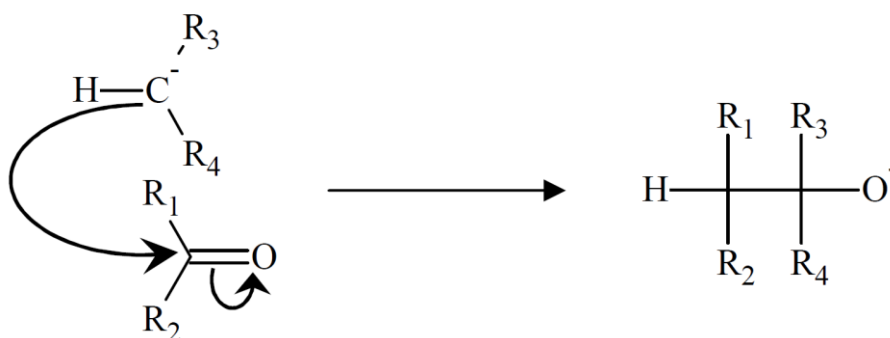
O mecanismo da reação de Knoevenagel é descrito a seguir (MARTINS et al., 2006; ALMEIDA, 2009):

1. Na primeira etapa, forma-se um carbânion a partir do composto metilênico, pela retirada de um próton pelo sítio básico do catalisador.



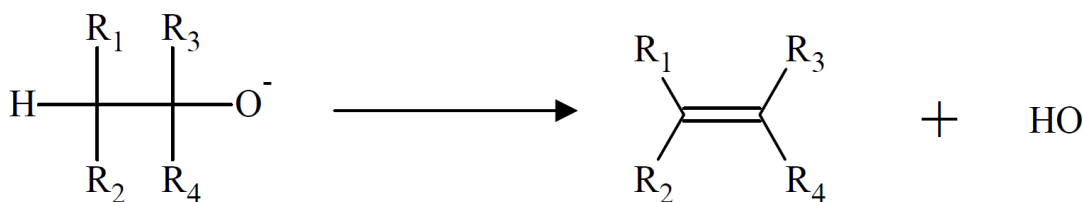
Fonte: ALMEIDA, 2009.

2. Em seguida, o carbânion recém-formado ataca o átomo de carbono do grupo carbonílico, promovendo a quebra da ligação dupla desse e “reunindo” os dois reagentes iniciais em um composto intermediário através de uma ligação C-C.



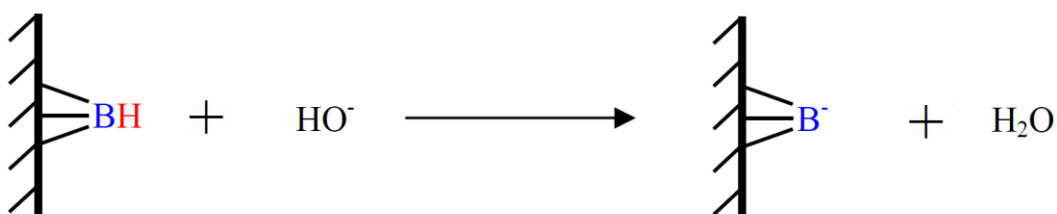
Fonte: ALMEIDA, 2009.

3. Posteriormente, ocorre a formação da ligação dupla C=C através da eliminação de uma hidroxila, formando o composto insaturado de alto peso molecular.



Fonte: ALMEIDA, 2009.

4. Finalmente, ocorre a eliminação de uma molécula de água, recuperando-se o catalisador.

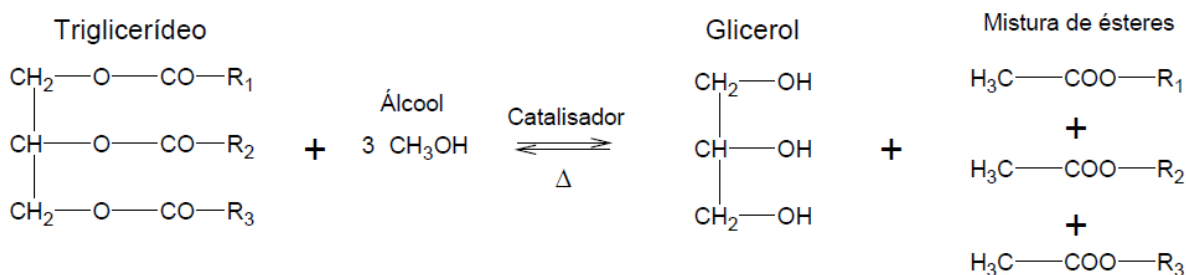


Fonte: ALMEIDA, 2009.

### 2.4.3 Reação de transesterificação catalítica

A transesterificação é uma reação efetuada em geral para a produção de biodiesel, a qual consiste na reação entre óleos e/ou gorduras e um álcool de cadeia curta (tais como metanol e etanol anidro) na presença de um catalisador básico, gerando como produto principal uma mistura de ésteres alquílicos e, como subproduto, o glicerol (ZHANG, 2003). A reação está apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Reação global da transesterificação.

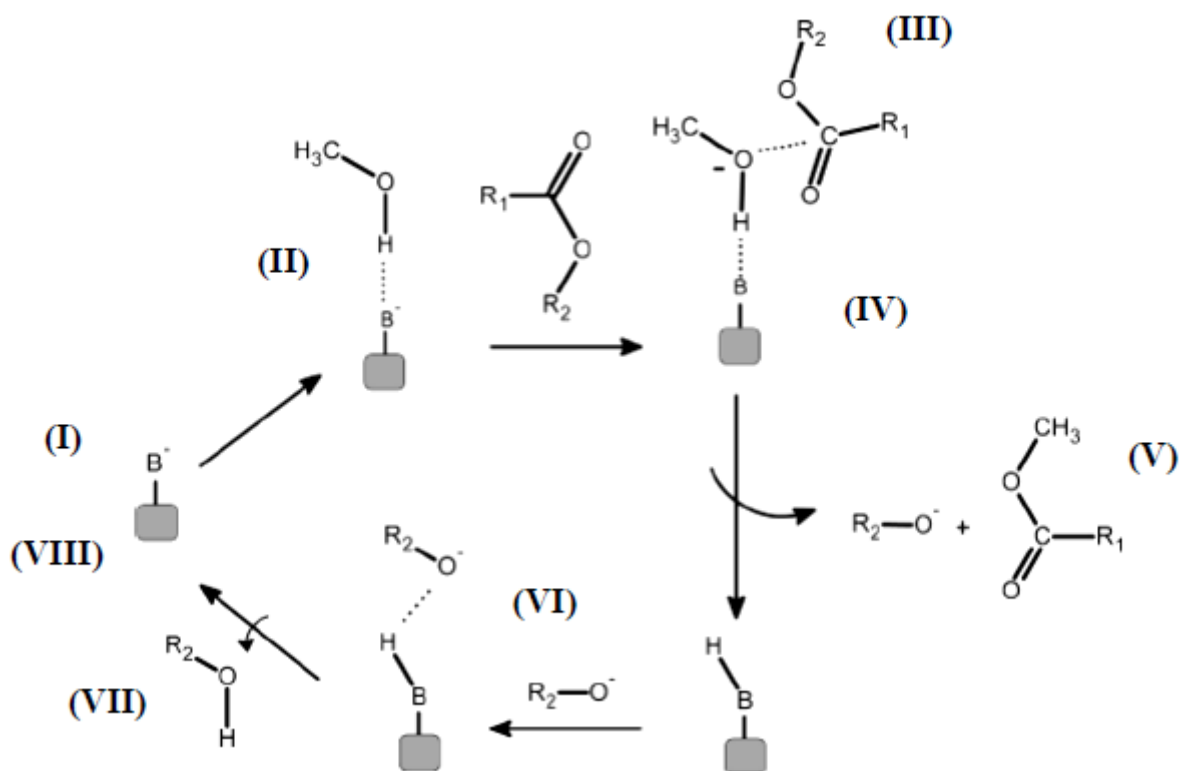


Fonte: Barbosa (2014).

Os catalisadores homogêneos, tais como hidróxidos de sódio ou potássio, metóxidos e alcóxidos, são os principais catalisadores empregados na indústria visto que a reação em fase homogênea é rápida e apresenta altas conversões. Entretanto, analogamente às reações anteriores de condensação aldólica e condensação de Knoevenagel, existem várias desvantagens na aplicação de catalisadores em fase homogênea. Além da conhecida dificuldade em separar o catalisador após a reação juntamente com a inviabilidade de reuso dos catalisadores (HATTORI, 2015; LOTERO et al., 2005), a produção de água residual e a emulsificação configuram os principais problemas da transesterificação utilizando catalisadores homogêneos, justificando a busca por catalisadores heterogêneos (LIU et al., 2008).

O mecanismo de reação de transesterificação é apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Mecanismo de reação de transesterificação para catálise básica heterogênea.



Fonte: Cordeiro et al. (2011).

No mecanismo apresentado na Figura 15, inicialmente o sítio básico do catalisador (I) interage com uma molécula de álcool (II), favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da carbonila do éster (III) que dá origem a um intermediário tetraédrico (IV). Em seguida, este composto intermediário originará outra molécula de éster e um íon alcóxido (V). Posteriormente, o alcóxido remove um próton da superfície do catalisador (VI), formando outra

molécula de álcool (VII) e regenerando o sítio básico do catalisador (VIII) (CORDEIRO et al., 2011).

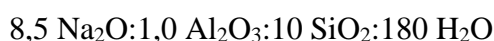
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A preparação dos catalisadores consistiu em duas etapas básicas, as quais serão descritas nos subitens seguintes: síntese das zeólitas X com cristais nanométricos e subsequente troca iônica. Ao longo deste trabalho, sempre que os termos “zeólita nanométrica” ou “zeólita micrométrica” surgirem, dever-se-á subentender que se trata de zeólitas com partículas nano- e micrométricas, respectivamente.

##### 3.1.1 Síntese das zeólitas X nanométricas

Para a síntese das zeólitas X em escala nanométrica, utilizou-se o procedimento descrito por Vicente (2015), empregando-se a composição molar:



Os reagentes utilizados, bem como seus papéis na síntese e algumas de suas características, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes aplicados na síntese de zeólita NaX nanométrica.

Reagente	Fabricante	Especificações	Função
Aerosil 380	Degussa	-	Fonte de sílica
Aluminato de sódio	Sigma-Aldrich	Composição m/m: 54% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 41% de Na <sub>2</sub> O e 5% de H <sub>2</sub> O	Fonte de alumínio
Hidróxido de sódio	Merck	99% de pureza	Agente mineralizante
Água deionizada	-	-	Solvente

Fonte: própria.

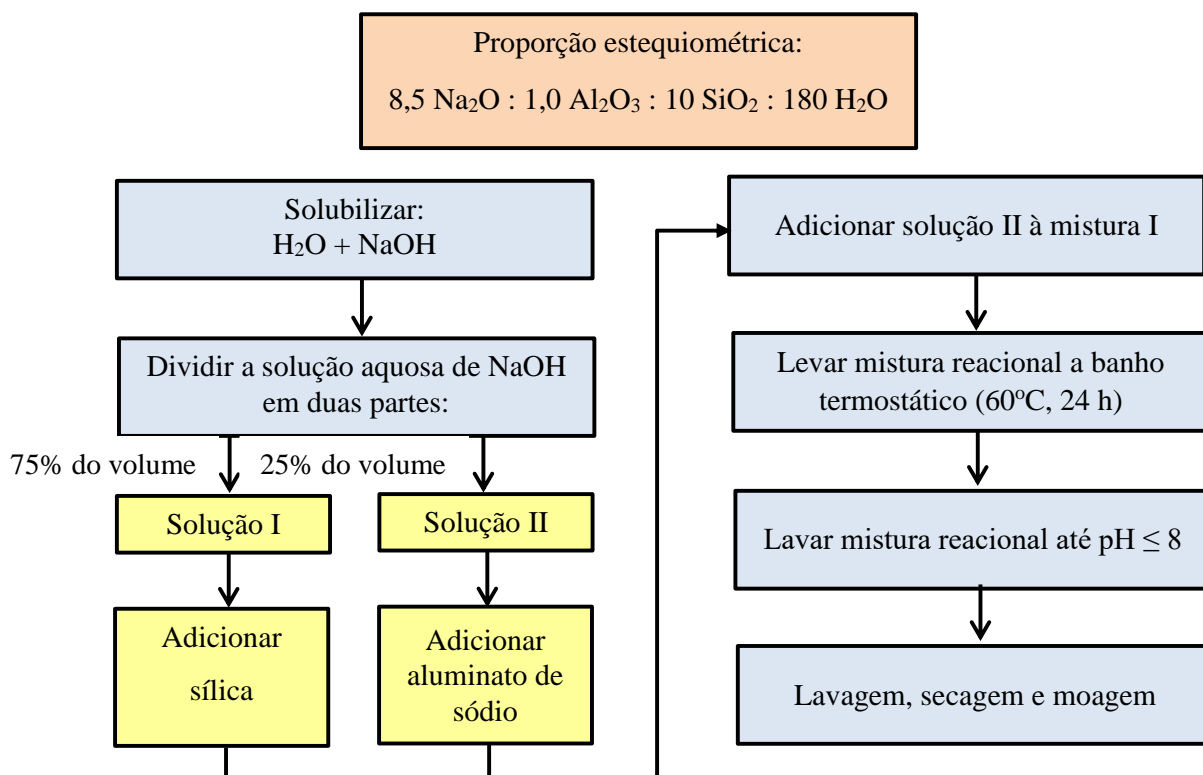
As massas dos reagentes foram pesadas de acordo com a estequiometria apresentada e misturados segundo a ordem e os procedimentos seguintes:

1. Adicionou-se o hidróxido de sódio à água deionizada sob agitação magnética até a obtenção de uma solução límpida;
2. Após a solubilização de todo o hidróxido de sódio, dividiu-se a solução aquosa de NaOH em duas: 75% do volume da solução foi denominado solução I e, os demais 25%, solução II;

3. À solução I, adicionou-se lentamente a fonte de sílica, mantendo o sistema sob agitação até formação de uma pasta homogênea;
4. À solução II, adicionou-se o aluminato de sódio, mantendo o sistema sob agitação até a obtenção de uma solução límpida;
5. Em seguida, adicionou-se a solução II à mistura contendo sílica, deixando o sistema sob agitação por cerca de 1 h. Como resultado, obteve-se uma mistura reacional com  $\text{pH} \approx 14$ ;
6. Posteriormente, iniciou-se o processo de cristalização das amostras: transferiu-se a mistura reacional a béqueres tampados, levando-os em seguida a um banho termostático à temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$  por 24 h;
7. Ao final da etapa de cristalização, o sólido formado foi submetido a diversas lavagens com água deionizada, em ciclos de centrifugação de 10900 rpm até obter  $\text{pH} \leq 8$ ;
8. Depois das lavagens, o sólido obtido foi levado à estufa para secagem a  $60^\circ\text{C}$  por 12 h, então, adequadamente acondicionado até ser submetido às etapas seguintes de troca iônica, caracterização e teste com reação modelo. O Apêndice A traz a planilha de cálculos desenvolvida para a síntese.

O fluxograma do procedimento descrito acima é apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma do procedimento de obtenção da zeólita X nanométrica. Fonte: própria.



### 3.1.2 Troca iônica para obtenção de zeólitas X com cátions alquilamônio lineares

Após a síntese das zeólitas e confirmação da formação de estrutura faujasita através de difratometria de raios X, as zeólitas com cristais nanométricos, bem como zeólitas micrométricas comerciais (fabricante: Aldrich), foram submetidas a troca iônica para a ativação de sítios básicos.

As zeólitas X na forma sódica foram modificadas segundo o procedimento descrito por Colella (1996), no qual as zeólitas X reagem com uma solução aquosa dos cloretos dos cátions orgânicos de interesse à concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Assim, os cátions Na<sup>+</sup> são substituídos por cátions alquilamônio de cadeia linear – metilamônio, etilamônio, propilamônio, butilamônio, pentilamônio e hexilamônio. A Tabela 6 traz a nomenclatura adotada para os catalisadores de acordo com os diferentes cátions trocadores, em analogia à nomenclatura adotada por Almeida (2009) para as zeólitas micrométricas e Vicente (2015) para as zeólitas nanométricas.

Tabela 6 – Nomenclatura utilizada para os reagentes

Cátion	Zeólitas	
	Micrométricas	Nanométricas
Na <sup>+</sup>	NaX <sup>1</sup>	N-NaX <sup>1</sup>
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Me <sub>1</sub> X	N-Me <sub>1</sub> X
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Et <sub>1</sub> X	N-Et <sub>1</sub> X
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Pr <sub>1</sub> X	N-Pr <sub>1</sub> X
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Bu <sub>1</sub> X	N-Bu <sub>1</sub> X
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Pe <sub>1</sub> X	N-Pe <sub>1</sub> X
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	He <sub>1</sub> X	N-He <sub>1</sub> X

Fonte: própria.

As soluções de troca dos cloretos de metil- e etilamônio foram preparadas a partir da solubilização dos sólidos comerciais em água destilada na concentração definida. As soluções de troca dos cloretos de propil-, butil-, pentil- e hexilamônio, por sua vez, foram preparadas por titulação ácido-base de soluções aquosas das aminas correspondentes com ácido clorídrico com aferições periódicas do pH da solução. A titulação é finalizada ao se atingir o ponto de

<sup>1</sup> Os cátions sódio das zeólitas NaX e N-NaX são provenientes das fontes de sódio utilizadas em suas sínteses, e não da troca iônica de zeólitas X com soluções de NaCl.

equivalência, ou seja, quando a concentração de amina na solução tende a zero. Os cálculos realizados para o preparo das soluções de troca, bem como as curvas experimentais de preparo encontram-se no Apêndice B.

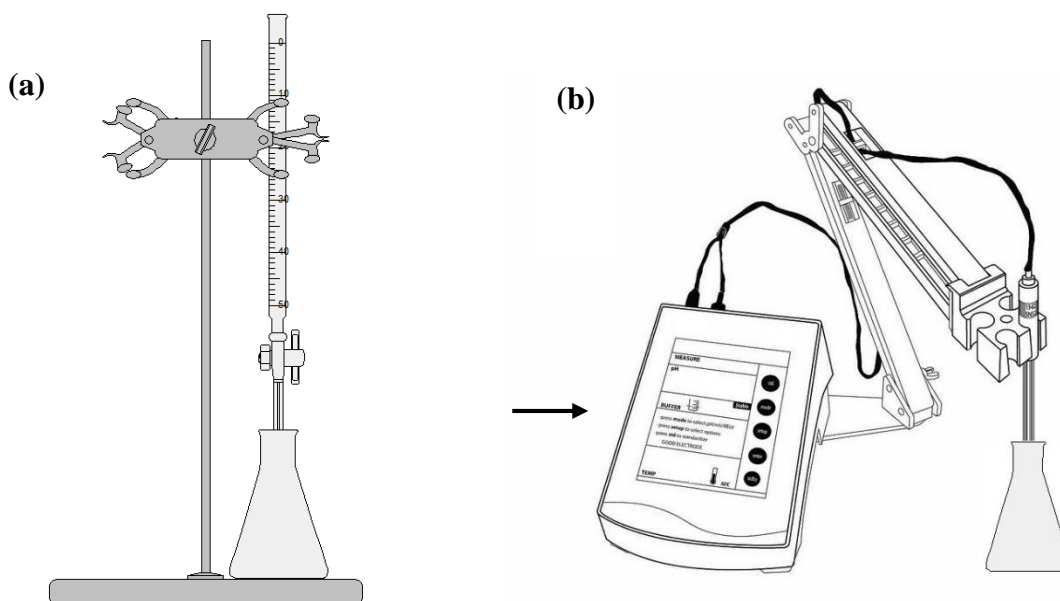
A Tabela 7 traz dados sobre os reagentes empregados para o preparo dos sais de troca e a Figura 17 ilustra o procedimento.

Tabela 7 – Descrição dos reagentes empregados para preparo dos sais de troca iônica.

Reagente	Cátion de interesse	Fabricante	Grau de pureza (%)	pH do ponto de equivalência
Cloreto de metilamônio	Metilamônio	Sigma-Aldrich	99,0	Não aplicável
Cloreto de etilamônio	Etilamônio	Sigma-Aldrich	99,0	Não aplicável
Propilamina	Propilamônio	Sigma-Aldrich	98,0	4,4
Butilamina	Butilamônio	Sigma-Aldrich	99,5	4,4
Amilamina	Pentilamônio	Sigma-Aldrich	99,0	4,4
Hexilamina	Hexilamônio	Sigma-Aldrich	99,0	4,3

Fonte: própria.

Figura 17 – Procedimento de preparo dos sais de troca: (a) titulação ácido-base; (b) aferição de pH até o ponto de equivalência.



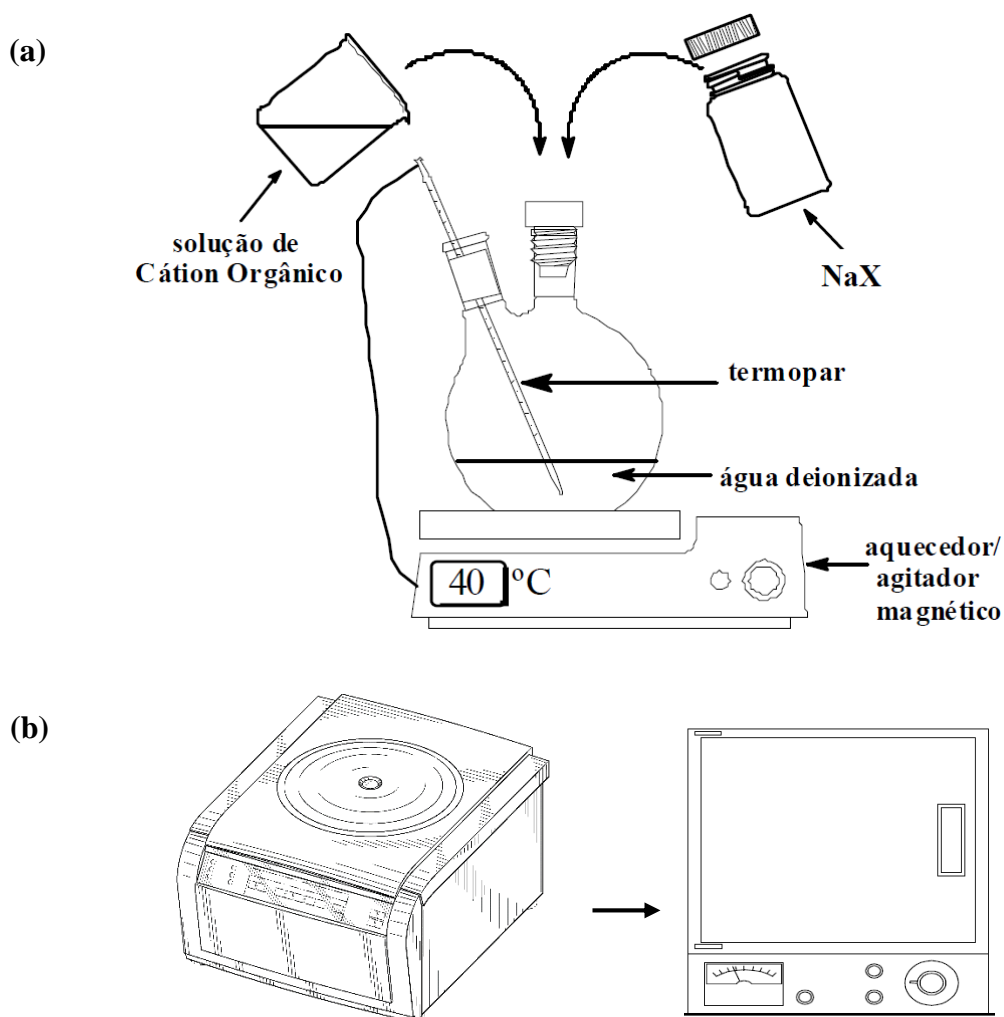
Fonte: própria.



De posse das soluções dos cloretos de cátions orgânicos, procedeu-se à troca iônica das zeólitas. O procedimento de troca iônica consistiu em submeter 2 g de zeólita X (micro- ou nanométrica) a reação com uma solução de troca do cloreto do cátion orgânico de interesse à concentração de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  por 6 h, a uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Para cada catalisador, foram efetuadas três trocas iônicas consecutivas a fim de se obter o maior grau de troca possível. Entre as trocas, as zeólitas foram recuperadas por meio de ciclos de centrifugação. Ao final das três trocas iônicas, as zeólitas foram secas em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , moídas e acondicionadas.

A Figura 18 descreve o procedimento de troca iônica.

Figura 18 – (a) Procedimento experimental de troca iônica; (b) procedimento de recuperação do catalisador e secagem.



Fonte: ALMEIDA, 2009 (adaptado).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO

A fim de determinar o efeito da composição química e da estrutura dos catalisadores sobre suas respectivas atividades catalíticas, as amostras foram caracterizadas através das técnicas descritas na sequência.

### 3.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi empregada a fim de: (i) confirmar se a estrutura formada após a síntese é do tipo faujasita; (ii) verificar se a estrutura das zeólitas após a troca iônica se mantém e; (iii) determinar os parâmetros de cela unitária.

Para a verificação da formação da estrutura faujasita, submeteu-se o precursor N-NaX nanométrico tal como sintetizado e a zeólita comercial NaX de tamanho micrométrico a análise no difratômetro da marca Rigaku modelo Multiflex para a obtenção de seu difratograma. Utilizou-se o método do pó, no intervalo  $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ , com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 30 mA), filtro de níquel e velocidade de goniômetro de  $1^\circ/\text{min}$ .

Para a determinação dos parâmetros de cela unitária cúbica ( $a_0$ ), efetuou-se, inicialmente, um pré-tratamento das amostras: hidrataram-se os catalisadores por 24 h em atmosfera saturada por solução concentrada de  $\text{CaCl}_2$ . Em seguida, misturaram-se fisicamente as amostras hidratadas com silício elementar (15% m/m). Finalmente, as amostras preparadas foram analisadas no difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex 600. Utilizou-se o método do pó, no intervalo  $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ , com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 15 mA), filtro de níquel, passo  $0,02^\circ$  e velocidade de goniômetro de  $2^\circ/\text{min}$ . Empregou-se um difratômetro diferente para a determinação dos parâmetros de rede pois, para este cálculo, era necessário utilizar um aparelho com maior resolução. Além disso, utilizou-se uma velocidade de goniômetro mais alta pois o modelo Miniflex 600 é dotado de um detector (D/tex Ultra) que consegue medir uma faixa mais ampla de ângulos  $2\theta$  para um mesmo intervalo de tempo em comparação ao modelo Multiflex.

Os parâmetros de cela unitária cúbica ( $a_0$ ) foram determinados para 6 planos de difração característicos da estrutura faujasita (220; 311; 331; 440; 533; 642) através da correlação entre a Lei de Bragg para interferência construtiva (4) e a equação que descreve uma cela de sistema cúbico (5), obtendo-se a equação (6). O desenvolvimento para a obtenção da equação (6) encontra-se no Anexo A.

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen } \theta} \quad (4)$$

$$a_0 = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{1}{(a_0)^2} \frac{\lambda^2}{4} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (6)$$

Nas equações (4), (5) e (6),  $d$  é a distância interplanar;  $\lambda$  é o comprimento de onda do aparelho (nm);  $\theta$  equivale à metade do ângulo de difração (rad);  $a_0$  é o parâmetro de cela (nm) e;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller dos planos de difração característicos. Aplicando-se o método de mínimos quadrados na equação (6), obteve-se o parâmetro  $a_0$  para cada catalisador.

Além dos parâmetros de cela unitária, foram calculados os diâmetros médios do domínio cristalográfico para planos  $hkl$  utilizando a equação de Scherrer:

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (7)$$

Sendo  $d_{hkl}$  o diâmetro médio do domínio cristalográfico;  $K$ , uma constante (assume-se o valor de 0,94 supondo o formato esférico das partículas);  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do  $\text{CuK}\alpha$  (nm);  $\theta$  é a metade do ângulo de difração (rad);  $\beta = [(\text{L}_{\text{OBS}})^2 - (\text{L}_{\text{PAD}})^2]^{0,5}$ , o qual é um parâmetro empírico usado para a correção de erros experimentais;  $\text{L}_{\text{OBS}}$  é a largura à meia altura do pico de difração da amostra e  $\text{L}_{\text{PAD}}$  é a largura à meia altura do pico de difração mais intenso do Si metálico (padrão interno utilizado).

A equação de Scherrer foi aplicada para os planos de difração (331), (533) e (642). Assim, o parâmetro  $d_{hkl}$  consistiu na média dos valores obtidos para cada um dos planos.

Calculou-se, também, a cristalinidade relativa dos materiais empregando-se a equação (8) para os planos (331), (533) e (642):

$$CR (\%) = \frac{I_{\text{OBS}}}{I_{\text{PAD}}} \cdot 100\% \quad (8)$$

Na qual:  $I_{\text{OBS}}$  representa a intensidade do pico de difração da amostra em um dado plano e,  $I_{\text{PAD}}$ , a intensidade do pico de difração da amostra padrão NaX (Aldrich). Efetuando-se a média dos três planos, obteve-se a cristalinidade relativa percentual de cada amostra.

A partir dos parâmetros de cela unitária das amostras micro e nanométricas, foi possível calcular suas razões Si/Al. Para tal, utilizou-se a expressão empírica determinada por Rüscher e colaboradores (2006):

$$x = 5,348 \cdot a_0 - 12,898 \quad (9)$$

Na equação (9),  $x$  corresponde à fração molar de átomos de Al e,  $a_0$ , o parâmetro de cela unitária expresso em nanômetros. Com o valor de  $x$  determinado, calcula-se a razão molar Si/Al pela expressão:

$$\text{Razão } \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{1 - x}{x} \quad (10)$$

### 3.2.2 Rendimentos de síntese

Os rendimentos das sínteses de zeólita nanométrica foram calculados em base úmida e em base seca:

- **Rendimento em base úmida:** consiste no quociente entre a massa de sólido obtido após a síntese e a massa da mistura reacional antes da síntese:

$$\text{Rendimento base úmida (\%)} = \frac{\text{massa de sólido após a síntese}}{\text{massa da mistura reacional}} \times 100\% \quad (11)$$

- **Rendimento em base seca:** corresponde ao quociente entre a massa de sólido desidratado obtido e a massa de mistura reacional excetuando-se a massa de água:

$$\text{Rendimento base seca (\%)} = \frac{\text{massa de sólido desidratado após a síntese}}{\text{massa da mistura reacional} - \text{massa de água na mistura reacional}} \times 100\% \quad (12)$$

### 3.2.3 Análise química elementar

A composição química global de sódio, alumínio e silício das amostras foi obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras foram dispersas em fitas duplas de carbono e dispostas em porta-amostras identificados. As microanálises foram realizadas no microscópio eletrônico FEG, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-

DEMa), à tensão de 2 kV. Cada catalisador foi analisado em duas ocasiões e, em cada uma delas, obtiveram-se espectros de três regiões distintas das amostras para a quantificação dos percentuais de Na e Al.

Para ambas as técnicas, determinaram-se os graus de troca de cada zeólita mediante a equação:

$$GT (\%) = \left(1 - \frac{\text{Teor de Na}}{\text{Teor de Al}}\right) \times 100\% \quad (13)$$

As razões Si/Al também foram determinadas através da equação:

$$\text{Razão Si/Al} = \frac{\text{Teor de Si} (\%)}{\text{Teor de Al} (\%)} \quad (14)$$

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias das amostras de zeólitas sódicas micro- e nanométricas foram efetuadas para verificar o hábito e a distribuição de suas partículas. O preparo das amostras consistiu em adicionar 20 mg de amostra a acetona, submetendo a dispersão a ultrassom por 30 min. Posteriormente, o sobrenadante da dispersão foi gotejado sobre um porta-amostra de alumínio até se observar a deposição do sólido e esperou-se a completa evaporação do solvente. As imagens foram realizadas no equipamento FEI Magellan 400 L, pertencente ao LCE (DEMa – UFSCar), à voltagem de 2 kV.

Com as micrografias, efetuou-se a distribuição do tamanho de partículas das zeólitas NaX micro- e nanométricas. Dividindo-se cada micrografia em quadrantes, determinaram-se os tamanhos de partículas empregando-se o software *ImageJ*. Para cada distribuição, contabilizaram-se os diâmetros de pelo menos 120 partículas. Após a coleta dos dados, construíram-se os histogramas e determinaram-se as médias, desvios padrões, máximos e mínimos de cada amostra.

### 3.2.5 Ressonância magnética nuclear de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$ (RMN $^{27}\text{Al}$ e RMN $^{29}\text{Si}$ )

As análises de RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  das amostras NaX e N-NaX foram efetuadas no equipamento Bruker Avance III-400, operando em um campo magnético de 9,4 T, pertencente ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da UFSCar. Anteriormente às análises, as amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia de

diâmetro externo de 4 mm e lacradas com tampas de KEL-F. A Tabela 8 apresenta as condições de análise empregadas em ambas as técnicas.

Tabela 8 – Condições de análise das medidas de RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ .

Condições de análise	RMN de $^{27}\text{Al}$	RMN de $^{29}\text{Si}$
Frequência de observação do elemento (MHz)	104,22	79,45
Sonda	MAS para rotores de 4 mm	MAS para rotores de 4 mm
Sequência de pulsos	1 pulso	High power decoupled (HPDEC)
Tamanho do pulso	$\pi/2$	$\pi/2$
Rotação da amostra (kHz)	10	4
Janela de observação	285 ppm (-140 a 140 ppm)	500 ppm (-250 a 150 ppm)
Número de <i>scans</i>	128	1024
Tempo de reciclo (s)	1	60
Tempo de aquisição (ms)	34	34
Tempo de experimento	2,2 min	17 h

Fonte: Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (DQ/UFSCar)

A razão molar Si/Al também pode ser calculada a partir de resultados de RMN  $^{29}\text{Si}$  devido a relação existente entre os deslocamentos químicos e o grau de condensação de tetraedros de Si-O (a quantidade e os tipos de átomos coordenados tetraedricamente conectados a uma unidade  $\text{SiO}_4$ ). Cada ambiente químico pode ser nomeado Si (n Al), sendo n = 0, 1, 2, 3 ou 4, equivalente ao número de átomos de Al compartilhando oxigênios com o tetraedro de Si. Dessa forma, a razão molar Si/Al foi calculada segundo a expressão (IZA-B):

$$\text{Razão } \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_0^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{0,25 \times \sum_0^4 n \cdot I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (15)$$

### 3.2.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier da amostra NaX e de amostras N-NaX a diferentes tempos de síntese foram efetuadas no espectrômetro Cary 630 FTIR da Agilent. Os ensaios foram realizados no intervalo de espectros de 4000 a

600 cm<sup>-1</sup>, empregando-se as seguintes configurações: 20 varreduras de background, 128 varreduras de amostra, resolução de 8 cm<sup>-1</sup>, apodização do tipo HappGenzel e correção de fase do tipo Mertz.

### 3.2.7 Fisissorção de nitrogênio

Medidas de fisissorção de nitrogênio para as amostras micro- e nanométricas foram realizadas para a determinação de propriedades como volume de microporo, área superficial externa e microporosidade relativa. As análises foram efetuadas no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics.

Antes de cada análise, as amostras foram tratadas sob vácuo de 100 μmHg por 2 h para a retirada da água adsorvida fisicamente à superfície do catalisador. As amostras sódicas foram tratadas à temperatura de 200°C e, as trocadas com cátions alquilamônio, à temperatura de 120°C. Adotou-se a temperatura de 120°C para as amostras trocadas para que não houvesse a decomposição dos cátions orgânicos das zeólitas. Após o tratamento, efetuaram-se as medidas de volume de N<sub>2</sub> adsorvido por cada amostra a valores de baixa pressão na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C).

Os volumes de microporos e áreas superficiais externas foram determinados pelo método *t-plot*. O método *t-plot* consiste em correlacionar o volume de gás adsorvido em condições padrões de temperatura e pressão *versus* a espessura média da camada de nitrogênio adsorvido, *t*. Os valores de *t* são calculados em função da pressão relativa  $P/P_0$  mediante a equação de Harkins e Jura, cuja faixa de aplicação varia de espessuras de 0,35 a 0,50 Å:

$$t = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/2} \quad (16)$$

A partir da correlação entre *t* (abscissa) e volume adsorvido (ordenada), obtém-se uma reta. Efetuando uma extrapolação até *t* = 0, o intercepto será o volume de microporos da amostra.

Uma vez que o método *t-plot* foi aplicado com o volume adsorvido em condições normais de temperatura e pressão, nas quais o nitrogênio é um gás, o volume de microporos calculado também está em STP. Portanto, é necessário converter o volume de microporos para as condições em que o nitrogênio é um líquido. Para tal, utiliza-se a equação dos gases ideais:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{R \cdot T \cdot \rho}{MM} \quad (17)$$

Na equação (17),  $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $R = 82,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , a densidade do nitrogênio líquido =  $0,809 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  e  $MM = 28,013 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Determinou-se, também, a microporosidade relativa das amostras nanométricas ( $V_{\text{micro}}$  (%)), a qual consiste no quociente entre os volumes de microporos da amostra nanométrica ( $V_{\text{micro, nanométrica}}$ ) e micrométrica ( $V_{\text{micro, micrométrica}}$ ):

$$V_{\text{micro}} (\%) = \frac{V_{\text{micro, nanométrica}}}{V_{\text{micro, micrométrica}}} \times 100\% \quad (18)$$

Finalmente, calculou-se o volume de mesoporos ou volume interparticular ( $V_{\text{meso}}$ ) mediante a expressão:

$$V_{\text{meso}} = V_{\frac{P}{P_0} = 0,98} - V_{\text{micro}} \quad (19)$$

Na qual,  $V_{P/P_0 = 0,98}$  é o volume adsorvido quando a pressão relativa é igual a 0,98.

### 3.2.8 Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (DTA)

As medidas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial foram realizadas concomitantemente no analisador térmico DTG-60 da marca Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCAT-UFAL). As análises foram efetuadas com o intuito de se obter os perfis de perda de massa ao longo da temperatura, bem como as porcentagens de perda de massa para regiões de temperatura definidas.

Todas as amostras foram submetidas a análises em atmosfera oxidante (ar sintético), utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $850^\circ\text{C}$  e uma vazão de ar de  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Algumas amostras também foram analisadas em atmosfera inerte (nitrogênio) sob as mesmas condições de taxa de aquecimento e fluxo de gás, a fim de se comparar os perfis dos termogramas em atmosferas com e sem oxigênio, analisando-se, assim, a influência do oxigênio sobre os fenômenos térmicos das medidas.



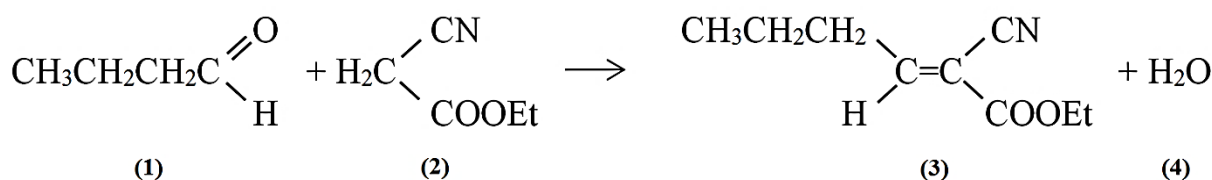
### 3.2.9 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram efetuadas para a obtenção de espectros de alta resolução de Si 2p, Al 2p, C 1s, N 1s, O 1s e Na 1s. As análises foram realizadas em um equipamento pertencente ao instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da UNICAMP, composto por um analisador hemisférico VSW HA100 com fonte  $AlK\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) operado no modo Fixed Analyser Transmission (FAT) com energia de passagem de 44 eV. A pressão na câmara de análise durante as medidas foi mantida sempre inferior a  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Os espectros foram ajustados utilizando gaussianas depois da retirada de um background tipo Shirley.

### 3.2.10 Reação de condensação de Knoevenagel

A reação de condensação de Knoevenagel, apresentada na Figura 19, foi conduzida entre os reagentes butiraldeído (**1**, composto com grupo carbonílico) e cianoacetato de etila (**2**, composto com grupo metilênico), obtendo-se como produtos principais 2-ciano-3-butilacrilato de etila (**3**) e água (**4**).

Figura 19 – Reação de condensação de Knoevenagel.



Fonte: MARTINS et al. (2006), modificado.

As especificações dos reagentes empregados na condensação de Knoevenagel são apresentadas na Tabela 9.

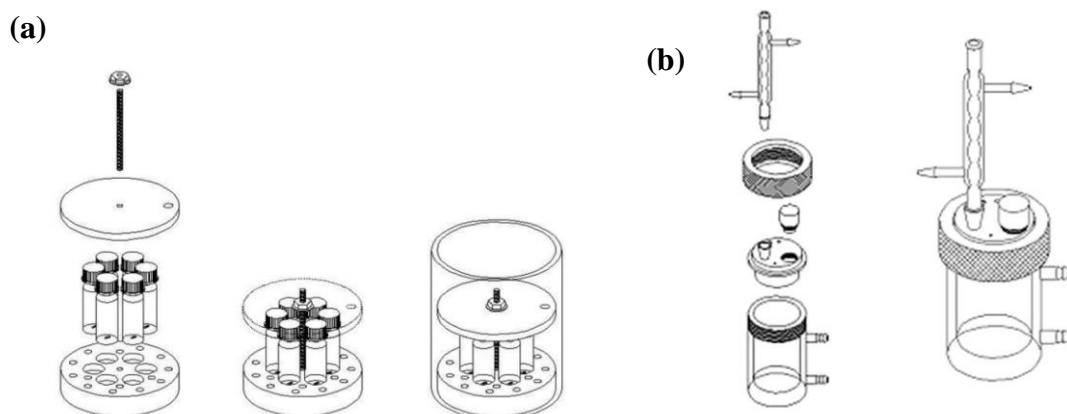
Tabela 9 – Reagentes empregados na condensação de Knoevenagel.

Reagente	Fabricante	Grau de pureza (%)
Butiraldeído	Fluka Analytical	99,0
Cianoacetato de etila	Acros Organics	99,0
Tolueno	Mallinckrodt	99,0

Fonte: própria.

Dois tipos de sistemas reacionais foram empregados, os quais estão apresentados na Figura 20 (a) e na Figura 20 (b).

Figura 20 – Sistemas reacionais para a condensação de Knoevenagel. (a) Reatores batelada; (b) sistema de reator encamisado acoplado a condensador.



Fonte: MARTINS, 2008.

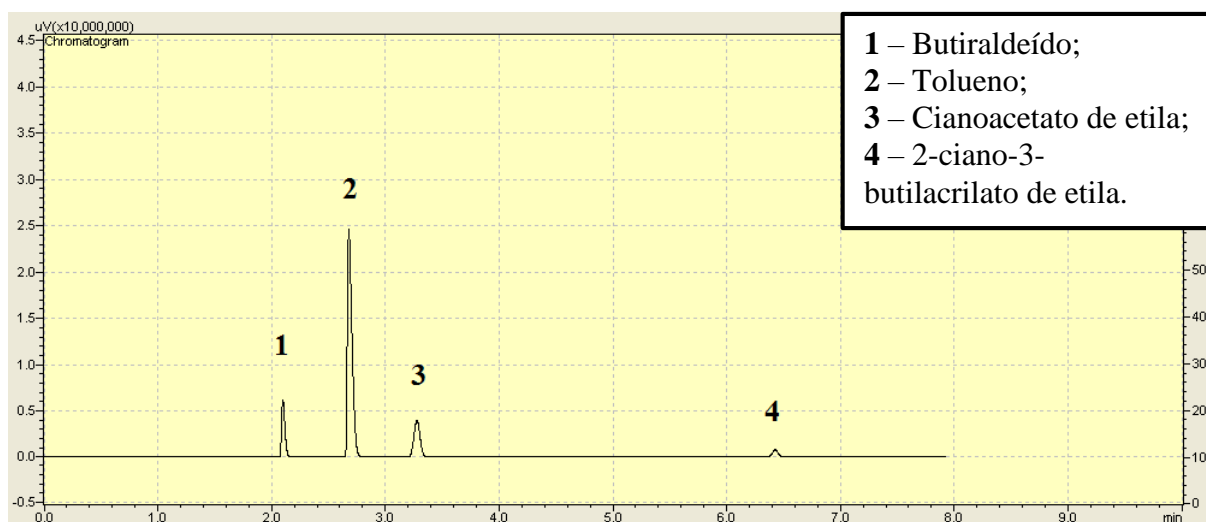
O sistema da Figura 20 (a) consiste em seis reatores batelada de 2,0 mL imersos em um banho de água, submetidos às mesmas condições reacionais – agitação, temperatura e tempo de reação –, minimizando-se, assim, os desvios experimentais. Uma vez que esse sistema possui um volume reacional pequeno, ele não permite a retirada de alíquotas intermediárias. Para contornar esse problema, o aparelho da Figura 20 (b) é proposto. Ele descreve um reator encamisado de 50 mL, conectado a um condensador. O último sistema é empregado para obter a cinética da reação, tomando-se valores de conversão em função do tempo através da retirada de alíquotas a cada 5 minutos. Ao final da reação, a mistura reacional é centrifugada e separada do catalisador.

Em ambos os sistemas, as reações ocorreram na proporção estequiométrica 1:1 ao longo de 1 h sob agitação. Para o sistema reacional I, admitiu-se a cada reator 1 mL de mistura reacional contendo 2,4 mmol de cada reagente, tolueno como solvente e 3% m/m de catalisador com base na massa dos reagentes. No sistema I, as reações transcorreram às temperaturas de 30, 50 e 70°C. Já para o sistema reacional II, empregou-se um volume reacional de 20 mL, seguindo as mesmas proporções do sistema reacional I. No sistema II, os catalisadores foram avaliados à temperatura de 50°C.

O produto 2-ciano-3-butilacrilato de etila foi quantificado por cromatografia gasosa através do cromatógrafo Shimadzu modelo GC 2010 com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar RTX-1 de 29,9 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e filme com espessura

de 3  $\mu\text{m}$ . A configuração completa do método é exibida no Anexo B. A Figura 21 ilustra um cromatograma típico da reação de condensação de Knoevenagel entre os reagentes utilizados, cujos picos são identificados na legenda.

Figura 21 – Cromatograma típico da reação de condensação de Knoevenagel entre butiraldeído e cianoacetato de etila. Fonte: própria



Fonte: própria.

### 3.2.11 Cálculos de conversão e seletividade

A conversão e a seletividade dos testes reacionais foram calculadas por meio das seguintes equações:

$$X (\%) = \frac{\text{Mols de butiraldeído}_{(inicial)} - \text{Mols de butiraldeído}_{(final)}}{\text{Mols de butiraldeído}_{(inicial)}} \quad (20)$$

$$S (\%) = \frac{\text{Mols de produto formado}}{\text{Mols de butiraldeído}_{(inicial)} - \text{Mols de butiraldeído}_{(final)}} \quad (21)$$

### 3.2.12 Cálculos de TOF<sub>0</sub>

Os valores de TOF<sub>0</sub> – *turnover frequency* no tempo zero – foram calculados mediante a equação (22).

$$TOF_0 = \frac{r_A|_{t=0}}{N_{AS}} = \frac{-\frac{dC_A}{dt}|_{t=0}}{N_{AS}} \quad (22)$$

Na equação (22),

- $r_A|_{t=0}$  corresponde à velocidade de reação quando  $t = 0$ , ou seja, à derivada da concentração em relação ao tempo neste instante;
- $N_{AS}$  equivale à quantidade de sítios ativos, em mols, que efetivamente participam da reação.

O desenvolvimento dos cálculos da equação (22) é apresentado no Anexo D.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS NaX NANOMÉTRICAS

O presente item será dedicado à discussão de tópicos relacionados à síntese e à caracterização da zeólita NaX contendo cristais nanométricos, comparando suas principais propriedades com as da zeólita NaX com partículas micrométricas. Os sólidos zeolíticos foram caracterizados por técnicas e métodos como difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, ressonância magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

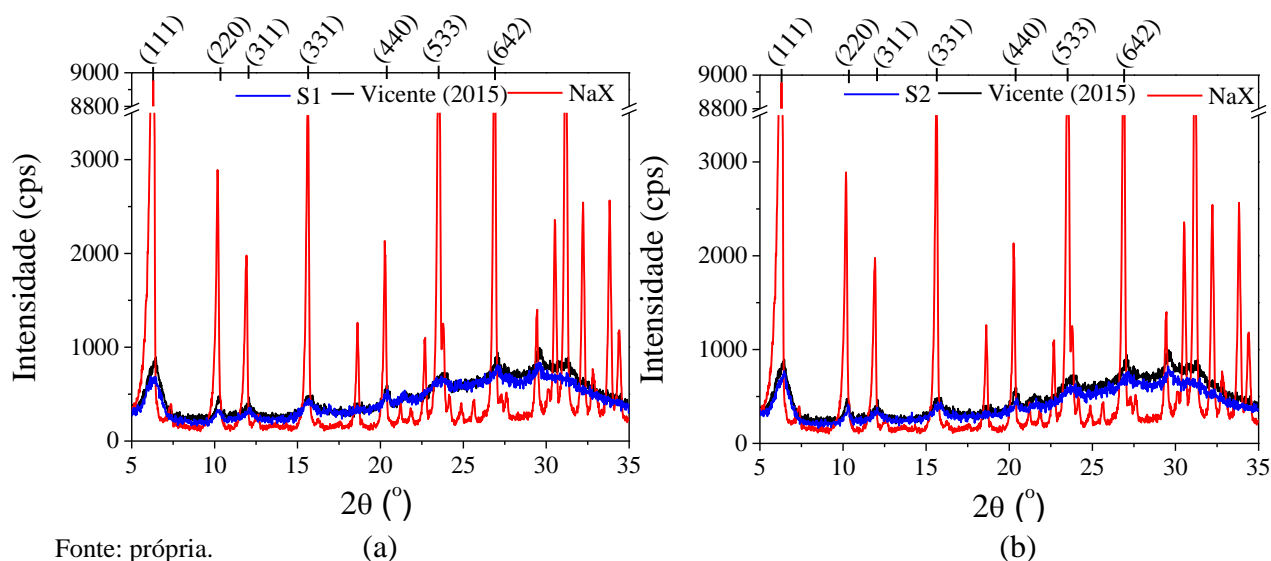
O termo “nanométrico” utilizado neste trabalho refere-se à definição de materiais finamente divididos que apresentam mudanças de propriedades físicas e químicas com a redução do tamanho de cristal (IUPAC), apresentando, em geral, cristais inferiores a 100 nm. Em zeólitas, mudanças ainda mais drásticas nas propriedades tais como a microporosidade são observadas a partir de 50 nm (CAMBLOR et al., 1998). Portanto, expressões como amostra ou zeólita “nanométrica”, “com cristais nanométricos”, “de tamanho nanométrico” e “em escala nanométrica” serão tidas como sinônimos.

#### 4.1.1 Difratometria de raios X

O preparo de zeólitas de estrutura FAU com cristais nanométricos se subdividiu em duas etapas: uma primeira etapa para avaliar a reprodução da síntese proposta por Vicente (2015) e, uma segunda em maior escala, para obter uma quantidade superior de zeólita para posterior modificação através de troca iônica.

Na primeira síntese, denominada síntese S1, utilizou-se uma mistura reacional de massa total de 50 g. Na segunda síntese, por sua vez nomeada síntese S2, preparou-se uma mistura reacional de massa total de 300 g. A Figura 22 apresenta os difratogramas das sínteses S1 e S2 comparados ao difratograma de Vicente (2015) e ao de uma amostra de zeólita comercial NaX de estrutura FAU de partículas micrométricas – denominada NaX.

Figura 22 – Difratomogramas das sínteses de zeólita FAU nanométrica: (a) S1 e (b) S2.



Fonte: própria.

Na Figura 22 (a) e na Figura 22 (b), é possível observar a sobreposição dos picos das amostras nanométricas das sínteses S1 e S2 em azul com a amostra micrométrica em vermelho. A sobreposição referida ocorre nos picos característicos da estrutura faujasita, tais como os planos de difração com índices de Miller (111), (220), (311), (331), (440), (533) e (642) referentes aos ângulos aproximados de 6,2; 10; 11,7; 15,4; 20; 23,3 e 26,6° da zeólita NaX hidratada, respectivamente (TREACY e HIGGINS, 2007). Dessa forma, confirma-se a formação da estrutura faujasita desejada.

É possível verificar que os picos das curvas S1 e S2 apresentam baixas intensidades, o que se atribui ao fato de que cristais nanométricos apresentam uma quantidade inferior de planos para difratar os raios X incididos durante a análise, resultando em intensidades menores no difratograma. Ademais, os picos da curva S1 são mais alargados, fato característico de materiais com pequenos tamanhos de partícula ou com possíveis deformações na rede (SURYANARAYANA, 2004).

Diversos autores engajados no estudo dos parâmetros de síntese de zeólitas de estrutura FAU com cristais nanométricos constataram comportamentos semelhantes em seus difratogramas: picos de Bragg mais largos e menos intensos indicam menores diâmetros de cristalito, enquanto picos mais agudos e intensos sugerem o contrário (AWALA et al., 2015; SHARMA et al., 2015; INAGAKI et al., 2014; CHAVES et al., 2012; MORALES-PACHECO et al., 2011; HOLMBERG et al., 2003).

Conclui-se, portanto, que não apenas conseguiu-se reproduzir a síntese de Vicente (2015), mas também foi possível efetuar o scale-up da síntese S1 para S2 sem detrimento da formação da fase faujasita com partículas em escala nanométrica.

Destaque deve ser feito para algumas características que podem ser observadas em zeólitas de estrutura FAU. Morales-Pacheco et al. (2011) relataram a existência de orientação preferencial do plano (111) em suas amostras nanométricas, evidenciada pelas intensidades muito maiores deste pico em relação aos demais. O mesmo padrão é visualizado tanto para as zeólitas micro- quanto nanométricas da Figura 22, sugerindo-se que elas possam ter tal orientação preferencial. Inagaki et al. (2014), Chaves et al. (2012) e Holmberg et al. (2003) obtiveram zeólitas FAU nanométricas com perfis de difratograma semelhantes aos da Figura 22, porém tais materiais consistiam em uma mistura de material cristalino e amorfo. Dessa forma, os materiais de tamanho nanométrico deste trabalho requerem outras caracterizações a fim de verificar seus graus de organização, tais como RMN  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  e fisissorção de nitrogênio.

#### 4.1.2 Cristalinidade relativa e $d_{hkl}$

Aplicaram-se a equação de Scherrer (equação (7)) para a obtenção do diâmetro médio do domínio cristalográfico  $d_{hkl}$  e a equação da cristalinidade relativa (equação (8)) para a determinação da cristalinidade relativa percentual das amostras NaX, S1 e S2. Em ambos os casos, os resultados finais correspondem às médias aritméticas dos planos de maior intensidade das amostras, sendo estes os planos (331), (533) e (642). Não foi utilizado o plano (111) para os cálculos uma vez que seu pico contém a aberração do equipamento de difratometria de raios X e sua elevada intensidade indica a existência de orientação preferencial, conforme já mencionado.

A Tabela 10 traz tanto os valores médios de  $d_{hkl}$  e cristalinidade relativa quanto os valores individuais para cada plano, a fim de se verificar um possível crescimento anisotrópico dos cristais. A amostra NaX comercial foi utilizada como padrão nos cálculos de cristalinidade relativa, sendo a ela, portanto, atribuída a cristalinidade de 100%.

Tabela 10 – Diâmetros médios  $d_{hkl}$  e cristalinidades relativas.

Amostra	$d_{hkl}$ (nm)				CR (%)
	Plano (331)	Plano (533)	Plano (642)	Média	
NaX	67,2	117,3	126,9	103,8	100,0
S1	12,3	9,9	15,7	12,6	12,9
S2	14,0	12,4	20,0	15,5	12,0

Fonte: própria.

Na Tabela 10, verifica-se, inicialmente, a diminuição do diâmetro de domínio cristalográfico das amostras nanométricas (S1 e S2) em relação à amostra comercial micrométrica (NaX). Conforme apresentado na metodologia, a síntese de zeólitas nanométricas empregada apresenta apenas uma etapa de envelhecimento da mistura reacional, a qual ocorre ao longo de 24 h à temperatura de 60°C. O encerramento da síntese após um período de 24 h provoca a interrupção do crescimento dos cristais, fato que justifica a obtenção de zeólitas de menor diâmetro médio. Vicente (2015) obteve zeólitas nanométricas de diâmetro médio de 12 nm, valor próximo aos apresentados na Tabela 10. Tal redução do tamanho de cristalito é observada não apenas para os valores médios dos 3 planos de difração analisados, quanto para os planos individualmente.

Comparando os diâmetros  $d_{hkl}$  dos diferentes planos de uma mesma amostra, constata-se a existência de anisotropia em relação ao crescimento dos cristais – característica de estruturas FAU – caracterizada, num primeiro momento, por picos de Bragg que indicam diâmetros de cristalito de diferentes valores.

Verifica-se, também, que as amostras nanométricas apresentam cristalinidades relativas percentuais inferiores à da amostra comercial micrométrica, devido ao fato de que se trata de materiais nanométricos. Vicente (2015) relatou a obtenção de cristais de cristalinidade relativa em torno de 15%, um valor semelhante às cristalinidades das amostras S1 e S2. Chaves et al. (2012), ao submeterem a mesma composição de síntese a 6 h de tratamento hidrotérmico a 100°C em autoclaves, obtiveram cristalinidade relativa de 15,9% e  $d_{hkl}$  de 23 nm.

Portanto, os resultados apresentados confirmam não apenas a reprodutibilidade da síntese de Vicente (2015), como a possibilidade de se submeter os materiais sintetizados ao procedimento de troca iônica.

#### 4.1.3 Rendimento de síntese

Os rendimentos em base seca e base úmida das sínteses S1 e S2 são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Rendimentos das sínteses nanométricas.

Amostra	Massa reacional total (g)	Massa de zeólita formada (g)	Rendimento em base úmida (%)	Rendimento em base seca (%)
S1	50	3	7	24
S2	300	17	6	17

Fonte: própria.



Entre as sínteses S1 e S2, aplicou-se um fator de escala de 6 às massas reacionais iniciais no *scale-up*. Constata-se, na Tabela 11, que o quociente entre as massas finais de zeólita de ambas as sínteses é muito próximo a este fator de escala. Ainda, verifica-se que ambas as sínteses apresentaram rendimentos em base úmida próximos a 7%, valor relatado por Vicente (2015) para a mesma metodologia de síntese.

O rendimento em base seca da síntese S1 também concordou com os valores relatados por alguns autores que utilizaram a mesma composição de síntese, tais como Vicente (2015) – 26% de rendimento – e Chaves et al. (2012) – 24% de rendimento. A síntese S2, por sua vez, apresentou um menor rendimento em base seca, o que indica que, apesar de o *scale-up* efetuado não ter influenciado as propriedades dos materiais obtidos, obteve-se uma menor quantidade de material zeolítico.

Os rendimentos, tanto em base seca quanto em base úmida, são baixos pois a composição da mistura reacional precursora apresenta uma elevada basicidade, fator que eleva a solubilidade dos silicatos e aluminatos no meio reacional, reduzindo, por conseguinte, a incorporação desses nos produtos sólidos finais (CHAVES et al., 2012).

#### 4.1.4 Razão molar Si/Al

As razões Si/Al das amostras sódicas foram calculadas de três formas: a partir dos teores elementares de Si e Al determinados através da técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS); a partir de intensidades dos picos dos espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  (HPDEC) e; a partir dos parâmetros de cela unitária determinados por difratometria de raios X. Não foram efetuadas análises de espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) visto que análises químicas de EDS e ICP-OES de materiais nanocristalinos de trabalhos da literatura (AWALA et al., 2015; VICENTE, 2015; CHAVES et al., 2012) apresentaram resultados muito semelhantes.

Neste item, serão apresentados os dados obtidos por EDS, expostos na Tabela 12. À medida que as demais técnicas forem apresentadas, suas razões Si/Al serão divulgadas.

Tabela 12 - Razões Si/Al das amostras sódicas micro- e nanométrica determinadas por EDS.

Amostra	Razão molar Si/Al (EDS)
NaX	(1,22 ± 0,03)
N-NaX	(1,51 ± 0,04)

Fonte: própria.

Verificou-se que a zeólita comercial apresenta razão molar Si/Al de  $(1,22 \pm 0,03)$  e, a zeólita nanométrica sintetizada, razão de  $(1,51 \pm 0,04)$ , conforme exibe a Tabela 12. Portanto, obtém-se a informação de que ambas as zeólitas de estrutura FAU são do tipo X, visto que suas razões Si/Al são inferiores a 1,5, limite estabelecido pela literatura (BRECK, 1974).

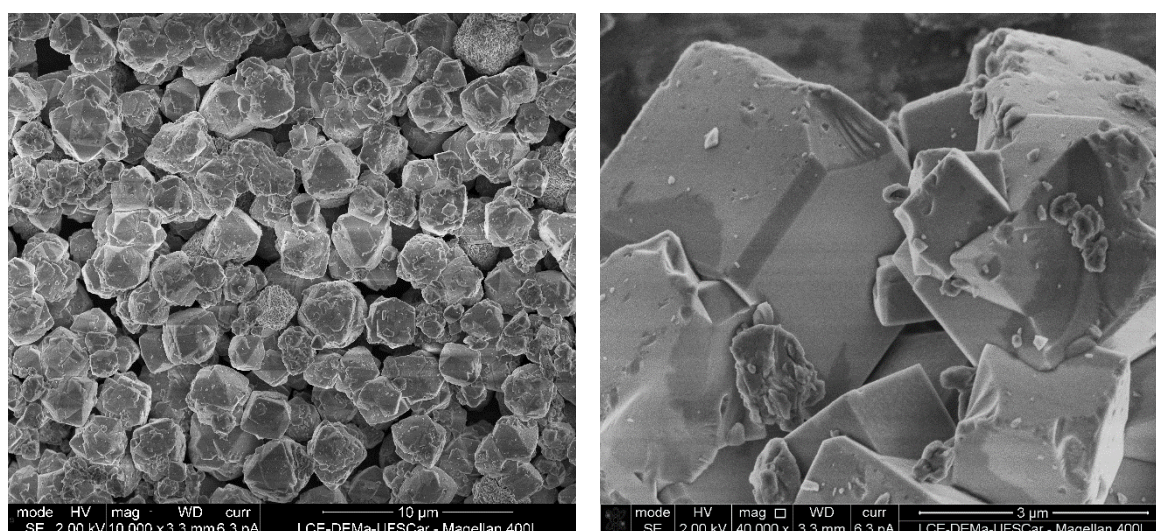
É interessante destacar que a determinação da razão molar Si/Al é imprescindível não apenas para classificar as zeólitas, mas também para oferecer um indício indireto acerca da quantidade de sítios ativos potenciais que podem ser gerados. Menores razões Si/Al indicam uma maior quantidade de átomos de alumínio tetraédricos com cargas residuais negativas a serem compensadas e, por conseguinte, uma maior basicidade global na estrutura (MARTINS et al., 2006).

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Micrografias das amostras sódicas micro- e nanométricas foram obtidas a fim de se visualizar a forma de seus constituintes e de se obter a distribuição de frequência dos diâmetros das partículas.

A Figura 23 e a Figura 24 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras micrométrica comercial e nanométrica sintetizada, respectivamente, a diferentes ampliações.

Figura 23 – Micrografias das zeólitas micrométricas comerciais à ampliação de: (a) 10.000 x; (b) 40.000 x.

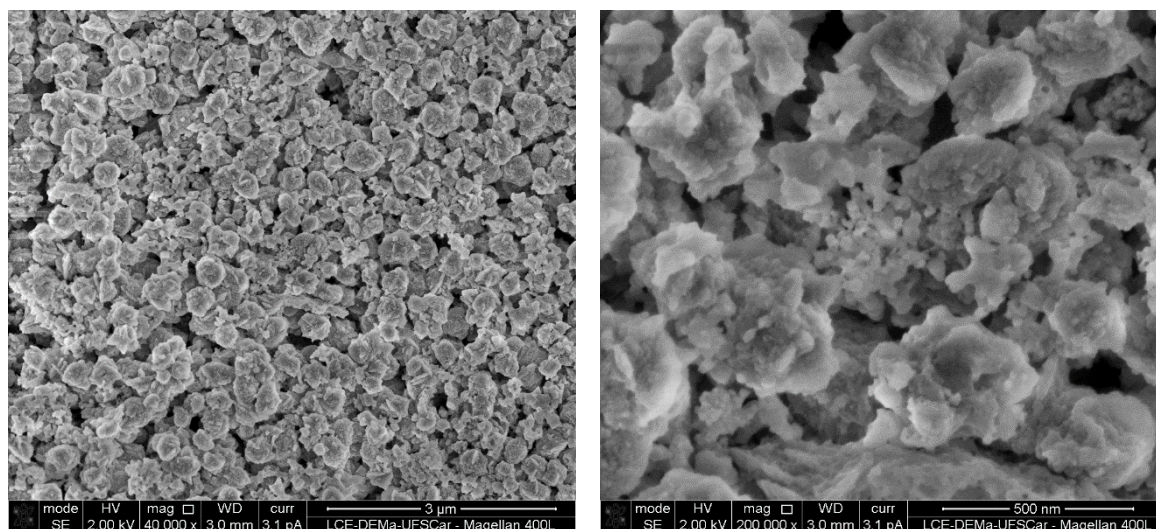


Fonte: própria.

(a)

(b)

Figura 24 - Micrografias das zeólitas nanométricas sintetizadas à ampliação de: (a) 40.000 x; (b) 200.000 x.



Fonte: própria.

(a)

(b)

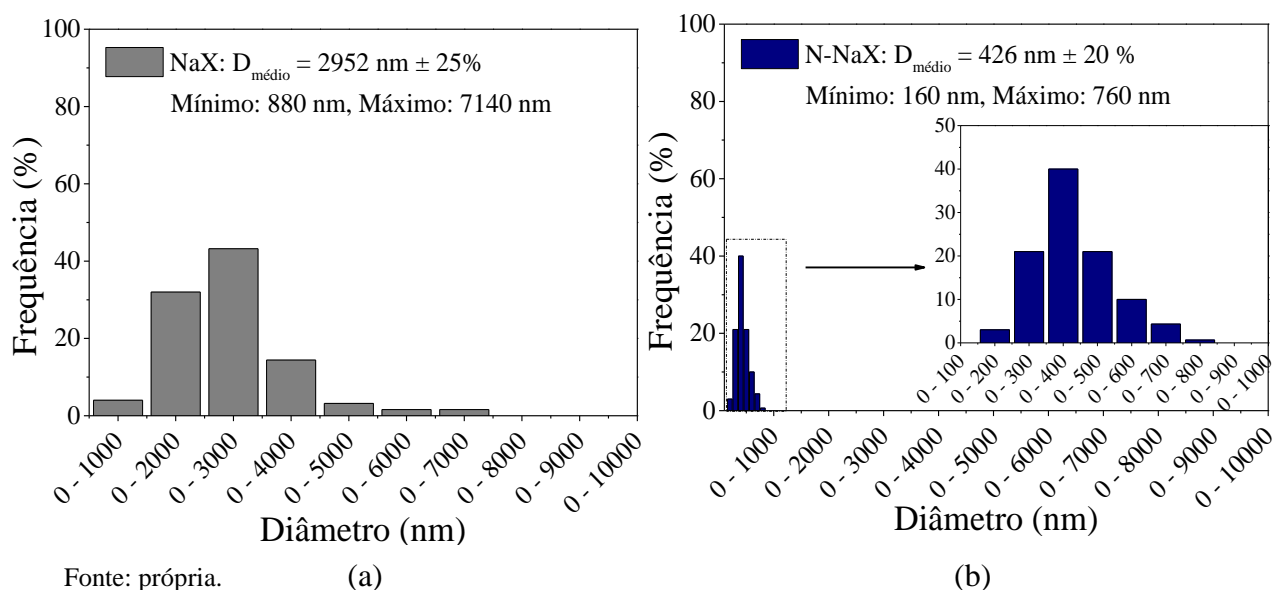
Na Figura 23 (a), é possível observar que as zeólitas micrométricas comerciais possuem partículas uniformes com dimensões na escala de micrômetros. A Figura 23 (b) demonstra que, em algumas regiões, é possível visualizar o hábito cristalino octaédrico característico de estruturas faujasita (TREACY e HIGGINS, 2007).

Na Figura 24 (a), por sua vez, visualiza-se a redução significativa do tamanho de partícula das zeólitas nanométricas em relação às micrométricas. A Figura 24 (b), finalmente, ilustra que as zeólitas nanométricas possuem partículas de hábito indefinido compostas por aglomerados de cristais de 16 nm de diâmetro médio, conforme calculado pela equação de Scherrer. Vicente (2015) e Chaves et al. (2012), utilizando o mesmo método de síntese e um método similar que emprega a mesma composição da mistura reacional<sup>2</sup>, respectivamente, também verificaram a formação de faujasitas nanométricas formadas por agregados heterogêneos.

A Figura 25 (a) e a Figura 25 (b) contêm os histogramas das distribuições de tamanho de partículas das amostras micro- e nanométricas, respectivamente.

<sup>2</sup> Síntese com tratamento hidrotérmico a 100°C por 6 h, com ou sem etapa de envelhecimento a 25°C por 24 h.

Figura 25 – Distribuição do tamanho de partículas das amostras (a) NaX e (b) N-NaX.



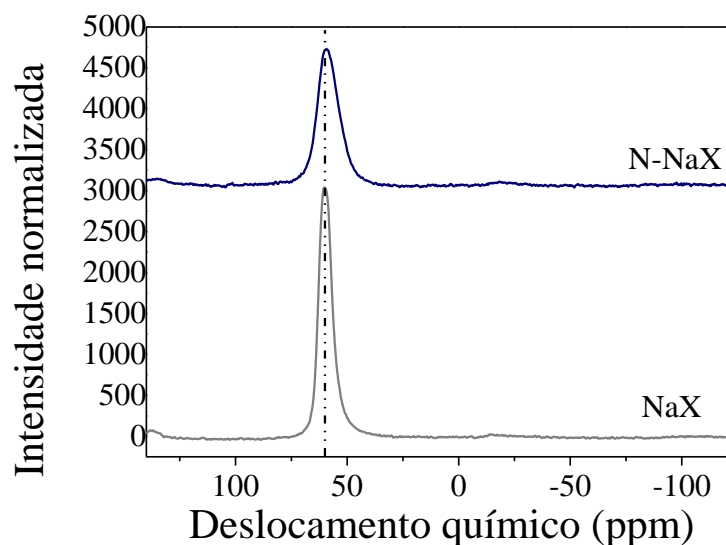
Analisando os histogramas da Figura 25, observa-se que os tamanhos de partículas das zeólitas micro- e nanométricas são superiores aos diâmetros de cristalito calculados pela equação de Scherrer, o que indica que ambos os materiais são formados por partículas policristalinas (INAGAKI et al., 2014; CHAVES et al., 2012).

A distribuição de tamanhos de partícula revelou que as amostras nano- e micrométricas apresentam diâmetros de partícula de 426 nm e 2952 nm, respectivamente. Constata-se, portanto, que a zeólita micrométrica comercial apresenta partículas de diâmetro quase 7 vezes maior que a zeólita nanométrica. Dessa forma, conclui-se que a zeólita X nanométrica não apenas apresenta cristais menores, conforme determinado pela equação de Scherrer na difratometria de raios X (16 nm em comparação aos 103 nm da amostra micrométrica), mas estes se aglomeram em partículas que também possuem menores tamanhos.

Ambas as distribuições são normais e aproximadamente simétricas (SILVA, 2004). Zhou et al. (2012) obtiveram o mesmo tipo de distribuição para partículas nanométricas de zeólita NaX sintetizadas utilizando hidróxido de tetrametilamônio como agente direcionador de estruturas.

#### 4.1.6 RMN $^{27}\text{Al}$

A fim de se verificar a existência de defeitos nas estruturas micro- e nanométricas decorrentes de átomos de alumínio extra-rede (alumínio octaédrico), foram efetuadas análises de RMN  $^{27}\text{Al}$  das amostras NaX e N-NaX, cujos resultados são apresentados na Figura 26.

Figura 26 – RMN  $^{27}\text{Al}$  das amostras NaX e N-NaX.

Fonte: própria.

A Figura 26 demonstra que tanto as amostras NaX quanto N-NaX apresentam apenas um sinal próximo ao deslocamento químico de 60 ppm, o qual é atribuído a átomos de alumínio tetraédricos pertencentes à rede zeolítica. Caso as amostras possuísem espécies de alumínio octaédrico (extra-rede), haveria sinais em 0 ppm. Portanto, a não observação destes sinais pode indicar que o alumínio está completamente incorporado à rede. Este resultado é semelhante aos obtidos por Awala et al. (2015), Inagaki et al. (2014), Chaves et al. (2012) e Larsen (2007), cujas zeólitas FAU nanométricas não apresentaram evidências de alumínio extra-rede.

Tabela 13 – Dimensões dos sinais das amostras nos espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$ .

Amostra	Centro (ppm)	Altura	Largura à meia altura (ppm)
NaX	60,13	3040,99	7,10
N-NaX	59,29	1600,27	11,60

Fonte: própria.

Analisando-se ainda a Figura 26 e os valores indicados na Tabela 13, observa-se que a zeólita nanométrica apresenta um pico mais largo e menos intenso que a zeólita micrométrica. Isto está relacionado com a cristalização dos materiais: à medida que o material se torna cristalino (maiores cristalinidades relativas), os ângulos de ligação Al – O – Si passam a ser

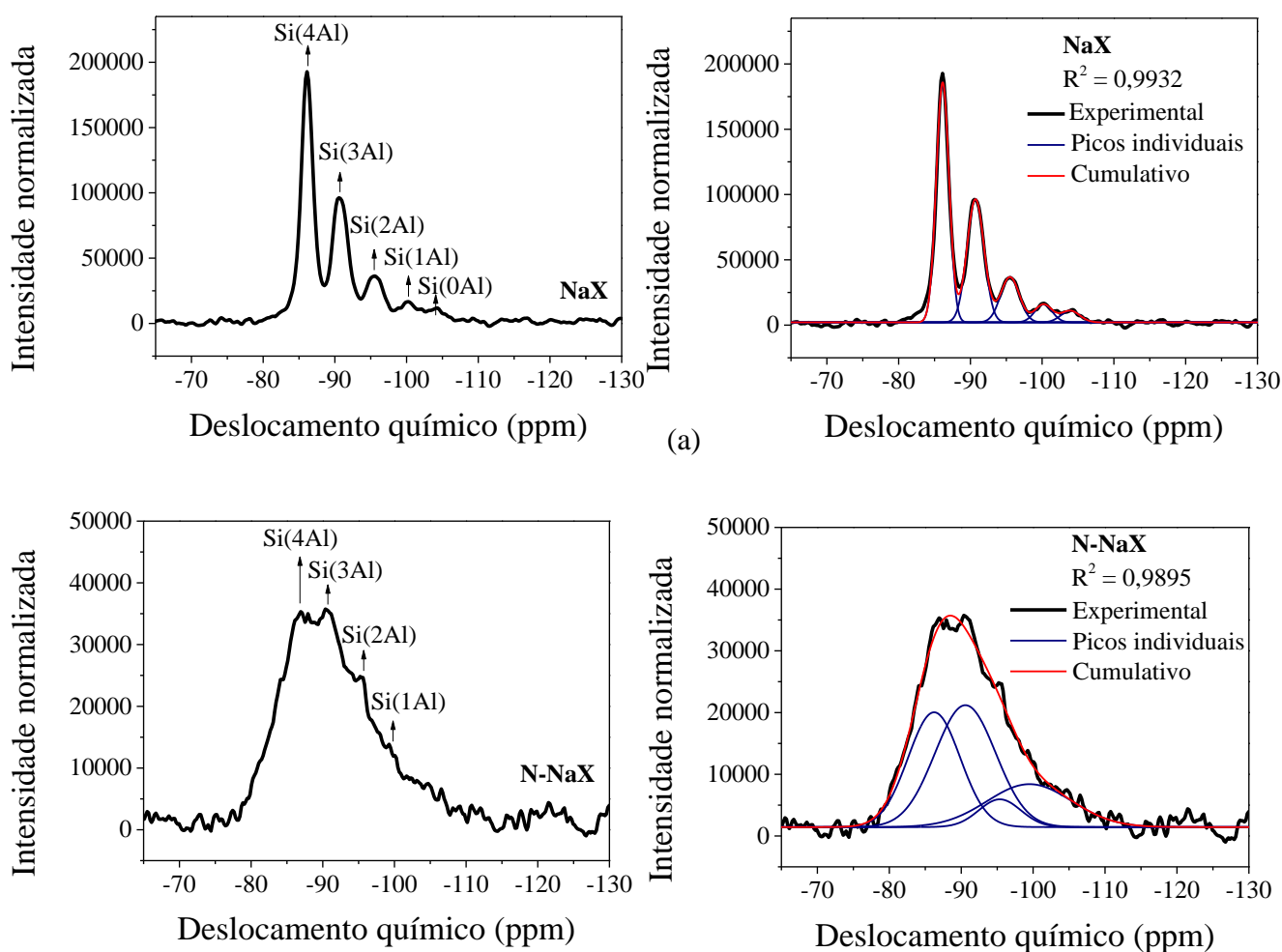
menores, indicando a formação de uma estrutura mais rígida, conforme observado por alguns autores (INAGAKI et al., 2014; LARSEN, 2007).

#### 4.1.7 RMN $^{29}\text{Si}$

Análises de RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  (HPDEC) foram efetuadas tanto para se observar os diferentes ambientes químicos do átomo de Si das amostras com partículas micro- e nanométricas, quanto para se calcular a razão molar Si/Al e validar os resultados obtidos por EDS.

A Figura 27 traz os espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  das amostras NaX e N-NaX, bem como as deconvoluções das bandas identificadas. A Tabela 14, por sua vez, traz os cálculos da razão molar Si/Al para as mesmas amostras.

Figura 27 – Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  das amostras (a) NaX e (b) N-NaX.



Fonte: própria.

(b)

Tabela 14 – Cálculo da razão molar Si/Al a partir de espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  das amostras NaX e N-NaX.

Banda	n	Intensidade		Deslocamentos químicos	
		Micrométrica	Nanométrica	Micrométrica	Nanométrica
Si(4Al)	4	185,86.10 <sup>3</sup>	18,60.10 <sup>3</sup>	-86,1	-86,23
Si(3Al)	3	96,39.10 <sup>3</sup>	19,75.10 <sup>3</sup>	-90,7	-90,58
Si(2Al)	2	36,80.10 <sup>3</sup>	4,50.10 <sup>3</sup>	-95,6	-95,37
Si(1Al)	1	15,86.10 <sup>3</sup>	6,95.10 <sup>3</sup>	-100,2	-99,49
Si(0Al)	0	11,02.10 <sup>3</sup>	-	-103,9	-
<b>Razão molar Si/Al</b>		1,23	1,33		

Fonte: própria.

A análise de RMN  $^{29}\text{Si}$  da amostra micrométrica evidenciou a existência de cinco ambientes químicos distintos: Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al), correspondentes às posições -86, -90, -96, -100 e -104 ppm, respectivamente. A área de cada banda do espectro está relacionada com a concentração da espécie de Si na estrutura (apud CHAVES et al., 2012). Dessa forma, pode-se afirmar que há uma maior concentração de átomos de Si conectados a O – Al, referente às duas primeiras bandas, demonstrando a maior distribuição de Al na rede e que a estrutura zeolítica está bem organizada (OGURA et al., 2003).

Os ambientes químicos da zeólita nanométrica, diferentemente da micrométrica, mostraram-se sobrepostos. Mediante deconvolução, eles podem ser atribuídos às espécies: Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al) e Si(1Al), correspondentes às posições -86, -90, -95 e -99 ppm, respectivamente. As bandas da amostra nanométrica que apresentaram maior área foram Si(4Al) e Si(3Al), sugerindo a maior concentração dessas espécies.

Vários pesquisadores (INAGAKI et al., 2014; CHAVES et al., 2012; HOLMBERG et al., 2003; OGURA et al., 2003) acompanharam a cristalização de aluminossilicatos a zeólitas por meio de medidas de RMN  $^{29}\text{Si}$ . Eles observaram que, à medida que a cristalização dos materiais avança, as larguras à meia-altura das bandas dos espectros de ressonância diminuem, aumentando também as intensidades das bandas e a distinção entre os ambientes químicos.

Inagaki et al. (2014) verificaram que um material (obtido por tratamento hidrotérmico: 6 dias a 35°C) caracterizado por DRX como faujasita devido aos picos característicos da estrutura, apresentou em análises de RMN  $^{29}\text{Si}$  uma grande banda a -84 ppm, sem ao menos conseguir visualizar a sobreposição de bandas referentes aos diferentes ambientes químicos. Para maiores tempos de cristalização, esta grande banda foi substituída por picos progressivamente mais intensos, referentes aos ambientes Si(4Al) e Si(3Al). Portanto, os

autores sugerem que, até 6 dias de cristalização, as amostras consistiam em misturas de aluminossilicatos e zeólitas de estrutura FAU.

Chaves et al. (2012), em sínteses com e sem tratamento hidrotérmico de faujasitas nanométricas, conseguiram visualizar os 5 ambientes químicos. Os pesquisadores constataram que, nas amostras submetidas a tratamento hidrotérmico e com maior organização, observa-se um aumento da área do ambiente Si(4Al) e uma redução da área do ambiente Si(0Al).

Holmberg et al. (2003) observaram, em amostras nanométricas de NaY, quatro ambientes químicos nas posições -93, -97,8, -98,9 e -102,3, referentes às bandas Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al).

Diante dos resultados de alguns autores, pode-se concluir que a amostra com partículas micrométricas apresenta uma maior organização a longas distâncias que aquela com cristais nanométricos.

Finalmente, calcularam-se as razões Si/Al das zeólitas micro- e nanocristalinas pela equação (15), cujos resultados foram exibidos na Tabela 14. A amostra micrométrica apresentou as razões Si/Al de 1,22 e 1,23 calculadas por EDS e RMN  $^{29}\text{Si}$ , respectivamente, visualizando-se grande semelhança entre os resultados. A amostra nanométrica, por sua vez, possui razões de 1,51 e 1,33, calculadas por EDS e RMN  $^{29}\text{Si}$ , respectivamente. No caso deste último material, pequenas diferenças foram observadas.

Chaves et al. (2012) e Holmberg et al. (2003) também observaram semelhanças entre os resultados de razão molar Si/Al de amostras nanométricas calculadas por RMN  $^{29}\text{Si}$  e análise química (EDS ou ICP).

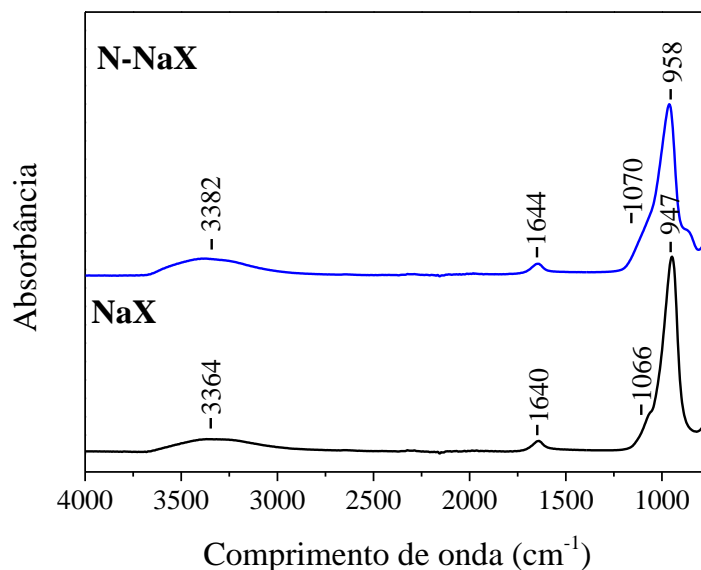
Portanto, verifica-se que as razões Si/Al global de rede dos materiais micro- e nanométricos são semelhantes. As diferenças de razão molar Si/Al para as amostras nanométricas são atribuídas a um ligeiro gradiente de concentrações da superfície em direção ao centro das partículas, conforme observado para outras estruturas zeolíticas tais como a BEA (CHAVES et al., 2015). Esta suposição é reforçada pelo fato de que não há átomos de alumínio octaédrico na estrutura, segundo os espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$ .

#### 4.1.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Análises de FT-IR foram realizadas a fim de se identificar vibrações características da estrutura FAU e de outros grupos como silanois e moléculas de água presentes no interior dos materiais. Os resultados são apresentados na Figura 28.



Figura 28 - Espectros de FT-IR das amostras NaX e N-NaX.



Fonte: própria.

Os espectros da Figura 28 mostram a existência de importantes grupos:

- Em amostras zeolíticas, a existência de uma banda a  $3380\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a grupos OH estruturais (MORALES-PACHECO et al., 2011). Entretanto, observa-se nos espectros da Figura 28 o alargamento das bandas dessa região, o qual foi ocasionado pela água do KBr empregado no pré-tratamento das amostras. Portanto, nenhuma conclusão pode ser efetuada acerca deste sinal;
- Em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , verifica-se um pico correspondente à vibração do próton das moléculas de água (MORALES-PACHECO et al., 2011);
- Os sinais existentes por volta de  $1070$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  em ambas as amostras equivalem às vibrações de estiramento antissimétrico dos tetraedros internos e de ligações externas, respectivamente (MORALES-PACHECO et al., 2011; VUONG et al., 2010; HOLMBERG et al., 2003). Trabalhos apontam que, conforme a organização dos materiais aumenta, as bandas tornam-se mais intensas. Tanto a amostra nanométrica quanto a micrométrica apresentaram intensidades semelhantes para estes sinais, sugerindo-se a formação de materiais de organização semelhante a curtas distâncias, ou seja, de mesma estrutura local;
- Não foram encontrados picos nas posições de  $3740$  e  $3610\text{ cm}^{-1}$ , os quais indicam a presença de grupos silanois terminais e sítios de Brønsted, respectivamente;
- Uma vez que as análises foram efetuadas até  $600\text{ cm}^{-1}$  (limitações do aparelho), não foi possível identificar picos referentes aos anéis de 6 membros.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

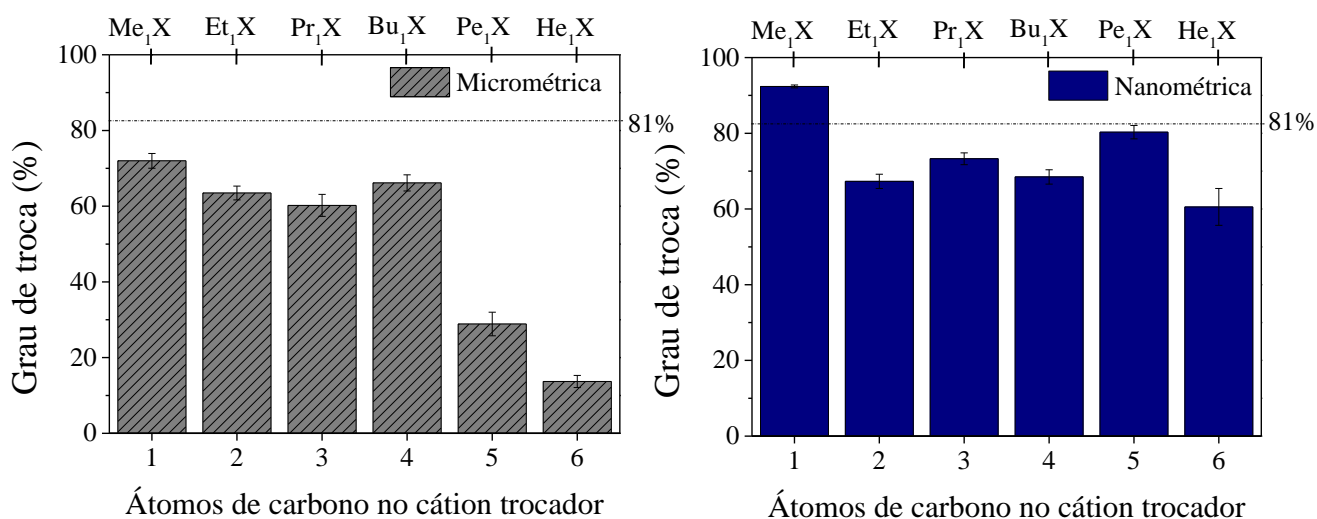
As zeólitas preparadas – micro- ou nanométricas; na forma sódica ou trocadas ionicamente com cátions alquilamônio lineares – foram caracterizadas por diversas técnicas a fim de não apenas compreender suas propriedades mas também correlacionar essas características às suas atividades catalíticas. Os resultados são apresentados nos subitens posteriores.

### 4.2.1 Graus de troca (EDS)

As amostras micro- e nanométricas submetidas a troca iônica com diferentes cátions alquilamônio lineares foram submetidas a análises de EDS para a determinação dos seus teores de sódio e alumínio. Optou-se por apenas efetuar análises de EDS pois, em trabalhos anteriores, verificou-se que não havia diferenças significativas entre os resultados de EDS e ICP para zeólitas X micro- ou nanométricas (AWALA et al., 2015; VICENTE, 2015).

Os graus de troca iônica foram calculados através da equação (13) e são apresentados na Figura 29 (a) e na Figura 29 (b). Para cada zeólita, analisaram-se várias regiões de duas amostras distintas.

Figura 29 – Graus de troca iônica obtidos para as zeólitas: (a) micrométricas; (b) nanométricas.



Fonte: própria.

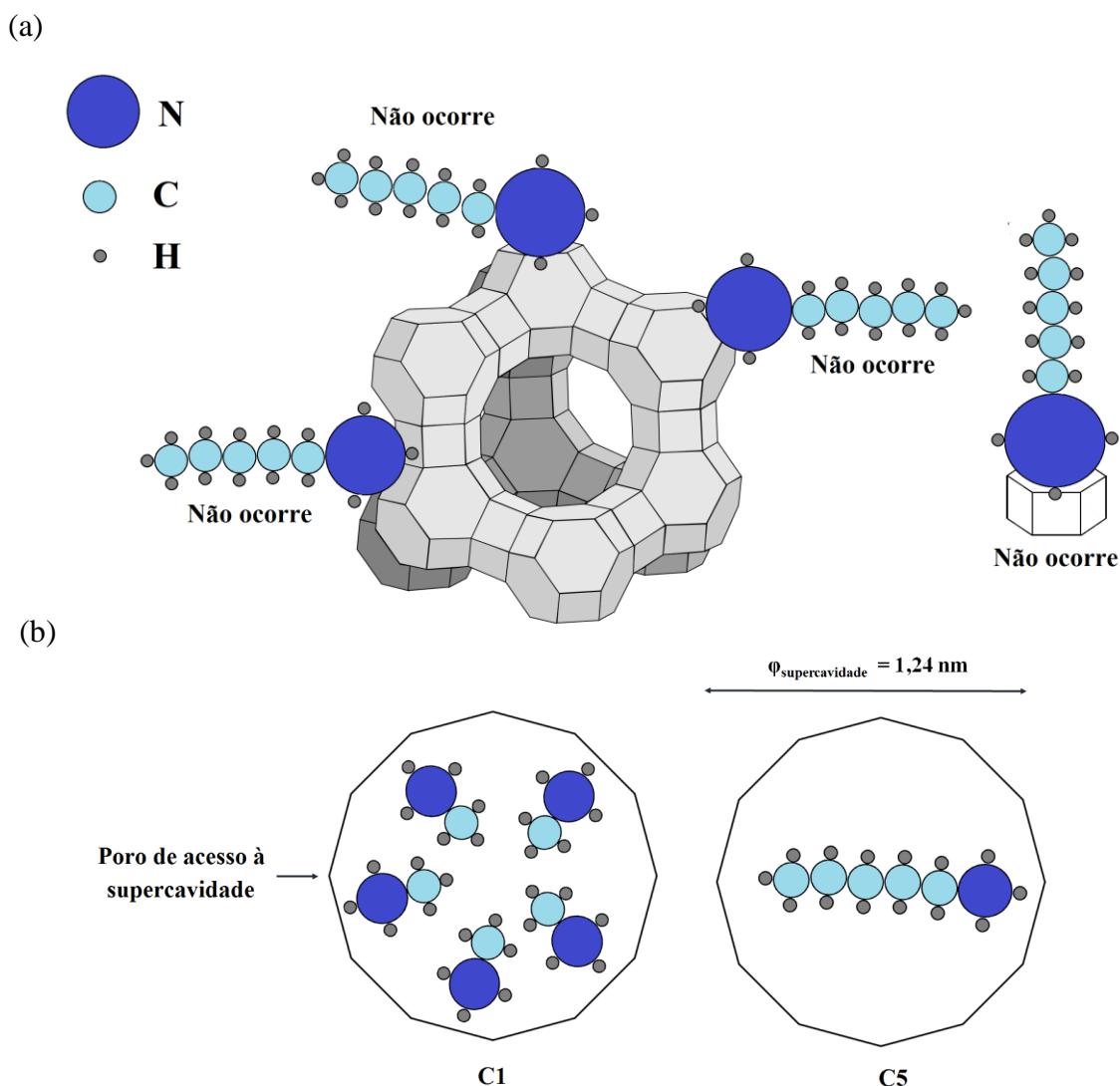
(a)

(b)

Conforme se observa na Figura 29, todas as amostras submetidas à troca iônica apresentaram graus de troca inferiores a 100%, indicando que os cátions alquilamônio não

foram capazes de substituir todos os cátions  $\text{Na}^+$  pertencentes inicialmente à rede, em concordância com trabalhos anteriores que exploraram a substituição de cátions inorgânicos por cátions alquilamônio ramificados ou substituídos em zeólitas de estrutura FAU (ALMEIDA et al., 2013; ALMEIDA et al., 2012; MARTINS et al., 2008A; MARTINS et al., 2007; THENG et al., 1968; BARRER et al., 1967). A impossibilidade de trocar completamente os cátions  $\text{Na}^+$  reside na existência de impedimentos estéricos entre os cátions e as cavidades, responsáveis por limitar a troca iônica (ALMEIDA et al., 2012; MARTINS et al., 2007; THENG et al., 1968; IKEDA et al., 1983). Vansant et al. (1971), em seu trabalho, também citam que existem condições termodinâmicas que desfavorecem a troca completa, entretanto, tais conceitos não ficaram claros. A Figura 30 apresenta os dois tipos de impedimentos estéricos existentes em zeólitas contendo cátions alquilamônio lineares.

Figura 30 – Tipos de impedimentos estéricos existentes nas cavidades zeolíticas: (a) tipo 1, conhecido como efeito peneira (fonte: própria) e; (b) tipo 2, existente no interior das supercavidades (fonte: ALMEIDA, 2009, modificado).



Na Figura 30 (a), observa-se que existe uma inacessibilidade dos cátions compensadores de carga aos sítios pertencentes às cavidades sodalita e aos prismas hexagonais, restringindo a troca à supercavidade. Isto ocorre pois as dimensões dos cátions orgânicos (Tabela 15) são maiores que os diâmetros de acesso dos poros (Tabela 16) ocorrendo o chamado “efeito peneira” (ALMEIDA, 2009). Já na Figura 30 (b), verifica-se que, conforme transcorre a troca iônica na zeólita, a reação passa a ser limitada pelo segundo tipo de impedimento estérico, o qual ocorre no interior das supercavidades: cátions com pequenos comprimentos de cadeia conseguem se alocar “confortavelmente” em diferentes posições cristalográficas, conforme se observa na ilustração dos cátions metilamônio na supercavidade; no entanto, à medida que o comprimento dos cátions aumenta, os impedimentos estéricos são intensificados visto que suas dimensões passam a se aproximar do diâmetro da supercavidade. Assim, imagina-se que, em trocas iônicas com cátions mais extensos, a entrada dos primeiros cátions nos poros zeolíticos limite o acesso dos cátions em solução aos sítios trocadores. Deve-se frisar que o modelo da Figura 29 (b) apenas se baseia na comparação entre as dimensões dos grupos orgânicos e das cavidades das faujasitas, não correspondendo necessariamente à real forma com a qual os cátions tendem a se organizar no interior das últimas.

Tabela 15 – Volumes e dimensões dos cátions sódio e alquilamônio lineares.

Cátion	$V_c$ (nm <sup>3</sup> )	Comprimento (nm)	Largura (nm)	Altura (nm)
Na	$(0,36 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	-	-	-
Me <sub>1</sub>	$(8,09 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	0,490	0,400	0,400
Et <sub>1</sub>	$(10,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	0,590	0,480	0,400
Pr <sub>1</sub>	$(13,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	0,720	0,480	0,400
Bu <sub>1</sub>	$(16,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	0,840	0,480	0,400
Pe <sub>1</sub>	$(19,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	1,020	0,480	0,400
He <sub>1</sub>	$(21,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	1,240	0,480	0,400

Fonte: ALMEIDA (2009).

Tabela 16 – Características estruturais da zeólita X de razão molar Si/Al  $\approx$  1,2.

Cavidade	$\phi_i$ (nm) <sup>(1)</sup>	$\phi_a$ (nm) <sup>(2)</sup>	$\eta$ <sup>(3)</sup>
Pequenas	-	0,22	$8,20 \cdot 10^{20}$
Supercavidade	1,24	0,8	$3,75 \cdot 10^{21}$
<b>Total</b>			$4,57 \cdot 10^{21}$

(1) Diâmetro interno; (2) Diâmetro de acesso; (3) Número total de sítios trocáveis por grama, aplicável para zeólitas X micro- e nanocrystalinas. Fonte: ALMEIDA (2009).

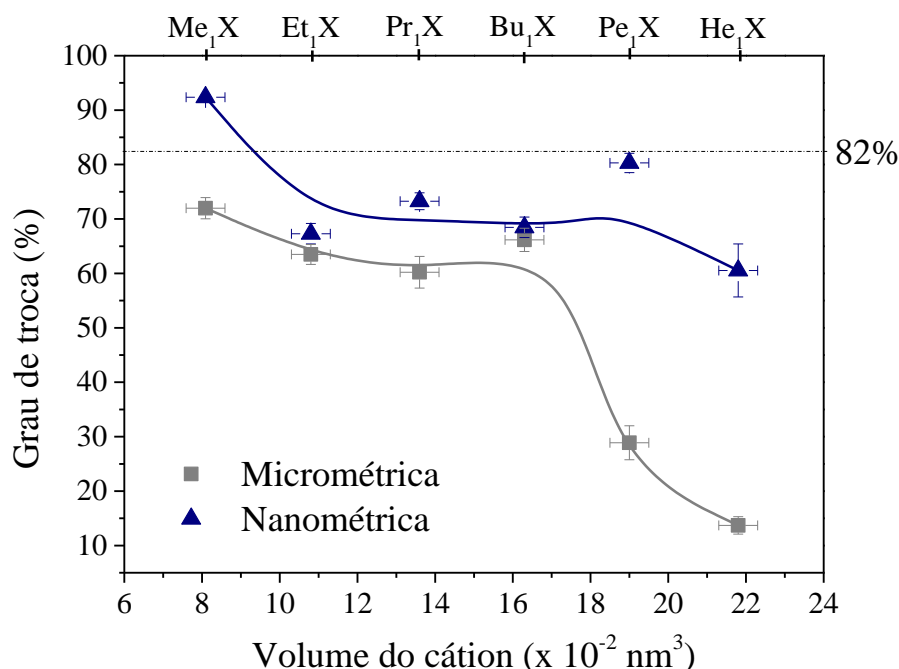
Na Tabela 15, as dimensões apresentadas para os cátions sódio e alquilamônio lineares foram extraídas do trabalho de Almeida (2009). Para os cátions alquilamônio, fez-se a consideração de que suas dimensões seriam iguais às de suas aminas correspondentes e que seus radicais alquila se encontram segundo uma geometria de zig-zag. Os valores da Tabela 16 também foram retirados do trabalho de Almeida (2009).

Comparando os graus de troca das zeólitas micro- e nanométricas, é possível efetuar algumas constatações. Primeiramente, observa-se que os graus de troca das zeólitas nanométricas são sempre superiores aos das zeólitas micrométricas, em concordância com trabalhos anteriores (VICENTE, 2015). Isto ocorre devido ao fato de que o menor tamanho de partícula da zeólita nanométrica gera uma maior acessibilidade aos sítios de troca (Figura 25), proporcionando uma maior quantidade de sítios trocáveis na região externa das partículas do que em seu interior. Em segundo lugar, o grau de troca da amostra nanométrica trocada com cátion metilamônio não apenas é superior ao da sua equivalente micrométrica, mas também é maior que o limite de 81% de troca, referente aos sítios trocáveis das supercavidades – valor pode ser obtido efetuando-se o quociente entre os sítios trocáveis por grama das supercavidades e os sítios trocáveis por grama totais apresentados na Tabela 16. No caso das demais zeólitas nanométricas, nenhuma delas apresentou grau de troca superior a 81%, resultado bastante coerente pois cadeias maiores vivenciam impedimentos estéricos mais intensos nas zeólitas.

Comparando os graus de troca das amostras trocadas ionicamente com os volumes de seus respectivos cátions trocadores, observam-se algumas diferenças entre as zeólitas micro- e nanométricas. A literatura prevê uma redução do grau de troca à medida que se aumenta o comprimento do cátion orgânico de compensação em zeólitas de estrutura FAU, devido à existência de impedimentos estéricos do tipo 1, apresentados na Figura 30 (a) (ALMEIDA et al., 2013; ALMEIDA, 2009; MARTINS et al., 2008A). Esta tendência é claramente reproduzida nas amostras micrométricas, dentre as quais, as amostras de  $\text{Et}_1\text{X}$  a  $\text{Bu}_1\text{X}$  apresentam trocas iônicas similares e, a partir da amostra  $\text{Pe}_1\text{X}$ , ocorre uma redução brusca do grau de troca iônica. Esta redução no grau de troca a partir do cátion pentilamônio é atribuída ao fato de o comprimento deste cátion (1,02 nm, Tabela 15) ser quase equivalente ao diâmetro da supercavidade (1,24 nm, Tabela 16) (ALMEIDA, 2009). Entretanto, dentre as amostras nanométricas, não é visualizada tão claramente essa redução do grau de troca com o crescimento da cadeia carbônica, observando-se praticamente um *plateau* de graus de troca das amostras  $\text{Et}_1\text{X}$  a  $\text{He}_1\text{X}$ . Este fato condiz, novamente, com a existência de algumas vantagens que menores tamanhos de partícula oferecem, tais como maior acessibilidade aos sítios

trocadores. As constatações relatadas podem ser observadas na Figura 31, cujas curvas devem servir como linhas de tendência.

Figura 31 – Correlação entre o volume do cátion trocador e o grau de troca.



Fonte: própria.

Alguns parâmetros referentes aos volumes ocupados pelos cátions nas amostras podem ser calculados. O volume máximo ocupado pelos cátions na zeólita,  $V_{oc}$ , considerando-se que apenas os sítios das supercavidades sejam trocáveis, pode ser obtido pela equação:

$$V_{oc} = \eta_s \times V_C \quad (23)$$

Na equação (23),  $V_C$  é o volume do cátion e,  $\eta_s$ , o número de sítios das supercavidades.

Já o volume efetivamente ocupado pelos cátions,  $V_{oc}^S$ , leva em consideração o grau de troca de cada amostra, sendo calculado pela equação:

$$V_{oc}^S = \eta_T \times V_C \times GT \quad (24)$$

Na equação (24),  $\eta_T$  é o número de sítios totais e,  $GT$ , o grau de troca.

Os volumes de vazios existentes nas zeólitas,  $V_V^S$ , corresponde à subtração entre o volume de microporos,  $V_{micro}$ , e o volume efetivamente ocupado pelas zeólitas,  $V_{oc}^S$ , expresso pela equação (25).

$$V_V^S = V_{micro} - V_{OC}^S \quad (25)$$

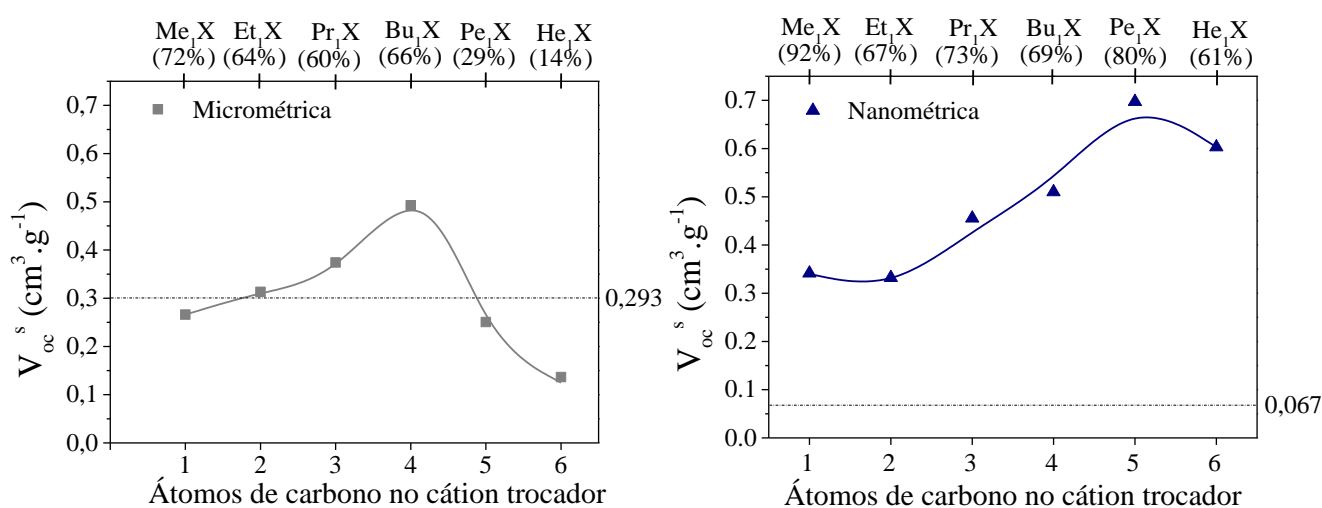
A Tabela 17 traz os volumes ocupados pelos cátions, expressos pelas equações (23), (24) e (25) e, a Figura 32 (a) e a Figura 32 (b), trazem a representação gráfica dos volumes efetivamente ocupados pelos cátions nas zeólitas micro- e nanométricas, respectivamente.

Tabela 17 – Volumes ocupados pelos cátions orgânicos nas zeólitas X micro- e nanométricas.

Cátion	$V_{oc}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	GT (%)		$V_{oc}^S$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )		$V_v^S$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	
		Micro	Nano	Micro	Nano	Micro	Nano
Me <sub>1</sub>	0,303	72,0%	92,4%	0,266	0,342	0,027	-
Et <sub>1</sub>	0,405	63,5%	67,3%	0,313	0,332	-	-
Pr <sub>1</sub>	0,510	60,2%	73,3%	0,374	0,455	-	-
Bu <sub>1</sub>	0,611	66,2%	68,5%	0,493	0,510	-	-
Pe <sub>1</sub>	0,713	28,9%	80,3%	0,251	0,697	0,042	-
He <sub>1</sub>	0,818	13,7%	60,5%	0,136	0,603	0,157	-

Fonte: própria.

Figura 32 – Volumes realmente ocupados pelos cátions orgânicos nas zeólitas: (a) micrométricas; (b) nanométricas.



Fonte: própria.

(a)

(b)

As linhas horizontais traçadas na Figura 32 (a) e na Figura 32 (b) correspondem ao volume de microporos das amostras sódicas determinados por fisissorção de nitrogênio. Na Figura 32 (a), observa-se que, nas amostras Et<sub>1</sub>X, Pr<sub>1</sub>X e Bu<sub>1</sub>X, o volume ocupado pelos cátions

alquilamônio foi superior ao volume de microporos, o que pode ser um indício da expansão das celas unitárias à medida que esses cátions adentram a rede (ALMEIDA, 2009). O máximo volume ocupado é visualizado para a amostra Bu1X, o que indica que estes cátions tendem a se alocar não apenas nos sítios ativos do interior dos microporos, mas nos sítios da superfície das partículas. Já na Figura 32 (b), verifica-se que os volumes ocupados de todas as amostras são muito superiores ao pequeno volume de microporos das amostras sódicas, indicando que boa parte dos sítios trocáveis se encontram na superfície das zeólitas nanométricas ou no espaço existente entre suas partículas.

Alguns pesquisadores calcularam a máxima capacidade de troca catiônica para zeólitas X e Y micrométricas (ALMEIDA, 2009; MARTINS, 2008; VIEIRA, 2007), a qual auxilia na compreensão da influência dos dois tipos de impedimentos estéricos no processo de troca iônica. Essa capacidade de troca catiônica,  $CT_{teórica}$ , é calculada mediante a equação (26):

$$CT_{teórica} (\%) = \frac{V_m^T}{V_{oc}} \times 100\% \quad (26)$$

Na equação (26),  $V_m^T$  é o volume total disponível nos microporos zeolíticos, expresso em  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Este parâmetro pode ser calculado pela equação (27).

$$V_m^T = V_{micro} + \eta \cdot V_{Na+} \quad (27)$$

Nas equação (27),  $V_{micro}$  é o volume de microporos ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );  $\eta$  é o número de sítios trocáveis por grama de zeólita (Tabela 16); e  $V_{Na+}$  é o volume dos cátions sódio (Tabela 15) (ALMEIDA, 2009).

Portanto, como a determinação da capacidade de troca catiônica segundo as equações (26) e (27) depende quase que exclusivamente do volume de microporos, este método de cálculo é válido somente para amostras cuja contribuição dos microporos é a predominante no sistema. Apresentar-se-á com mais detalhes no tópico de fisissorção de nitrogênio que a amostra nanométrica apresenta um volume de microporos muito inferior à micrométrica, uma distribuição de poros que pode ultrapassar a faixa de microporos e, ainda, um volume de mesoporos significativo. Assim, uma vez que o método de cálculo apresentado não leva em consideração estes novos fatores, ele não poderá ser aplicado para zeólitas com dimensões nanométricas.

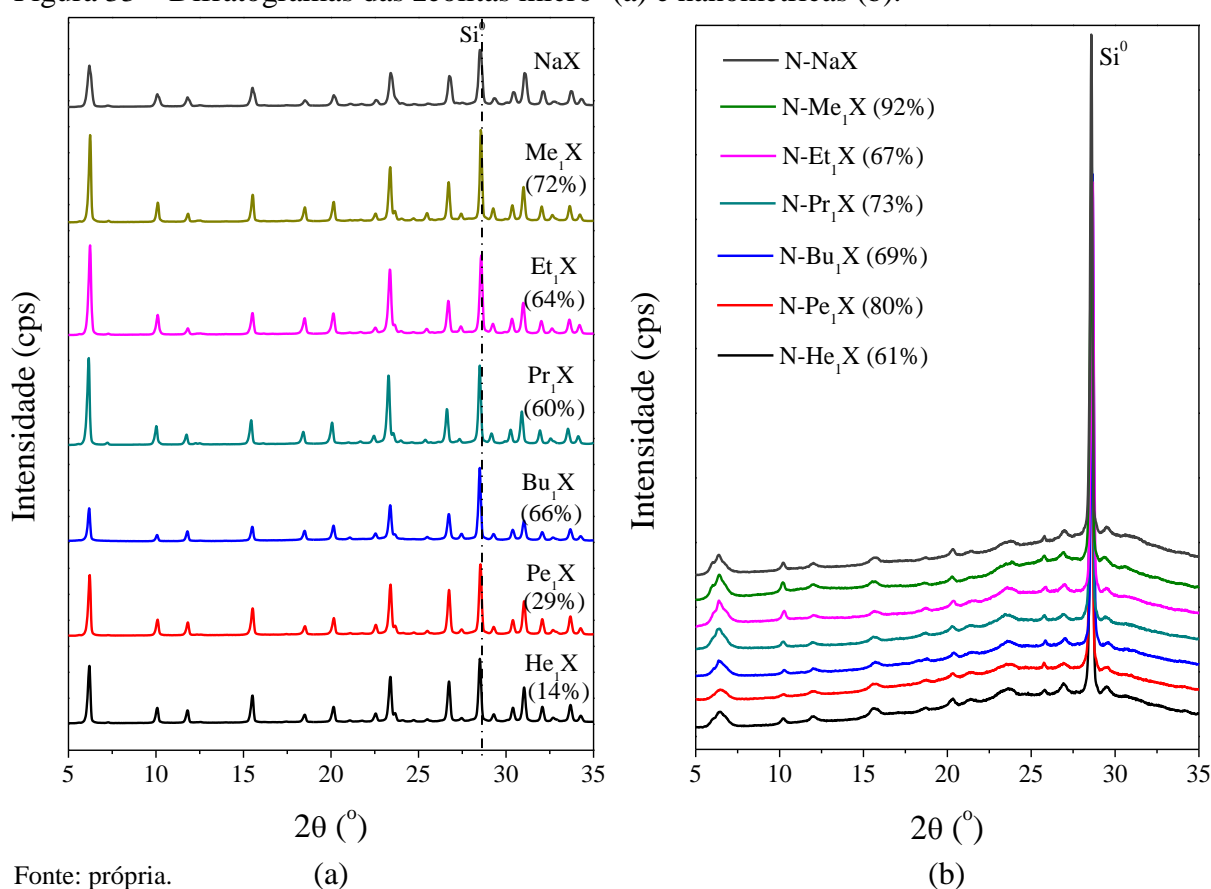


#### 4.2.2 Difractometria de raios X - parâmetros de cela unitária

A técnica de difratometria de raios X também foi aplicada para a determinação dos parâmetros de cela unitária cúbica das zeólitas micro- e nanométricas, tanto na forma sódica quanto contendo cátions orgânicos.

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios X das zeólitas micrométricas e nanométricas.

Figura 33 – Difratogramas das zeólitas micro- (a) e nanométricas (b).

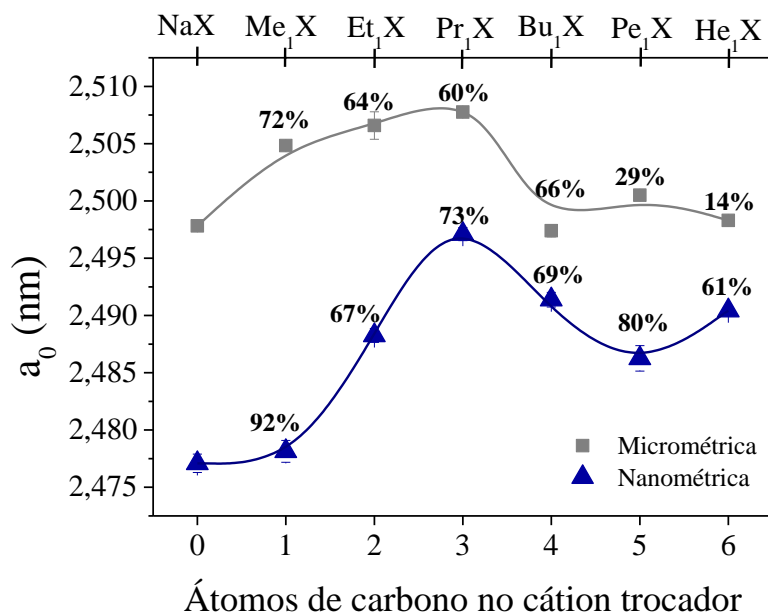


Fonte: própria.

Observando a Figura 33 (a) e a Figura 33 (b), visualiza-se que, após o procedimento de troca iônica, a estrutura faujasita se mantém, identificando-se picos referentes a planos característicos da estrutura. Os parâmetros de rede das amostras foram determinados mediante um ajuste de mínimos quadrados descrito no Anexo A.

A Figura 34 apresenta os parâmetros de cela unitária para as zeólitas nano- e micrométricas, sódicas ou trocadas com cátions alquilamônio. Os graus de troca das amostras são apresentados sobre os pontos das curvas. As curvas dos ajustes de mínimos quadrados encontram-se no Apêndice C.

Figura 34 – Parâmetros de célula unitária de zeólitas micro- e nanométricas.



Fonte: própria.

Os valores de parâmetro de célula unitária das zeólitas micrométricas (todos os cátions) e das zeólitas nanométricas (cátions sódio e metilamônio) são muito semelhantes aos dados relatados por Almeida (2012) e Vicente (2015), respectivamente.

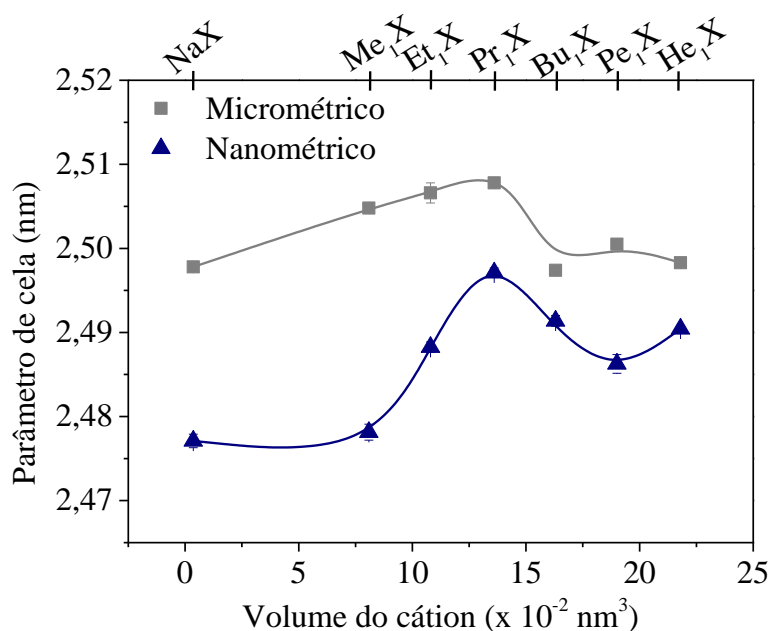
A partir de análise da Figura 34, é possível verificar que, de fato, ao se substituir o cátion sódio por cátions alquilamônio lineares, ocorre a expansão da célula unitária. Tal padrão é verificado em trabalhos anteriores para zeólitas de estrutura FAU micrométricas (ALMEIDA, 2012; MARTINS et al., 2007; VIEIRA, 2007) e nanométricas (VICENTE, 2015). Isto ocorre pois imagina-se que a substituição de cátions  $\text{Na}^+$  por cátions trocadores mais volumosos provoque variações no comprimento dos ângulos das ligações Si-O e Al-O, causando alterações na célula unitária e, por extensão, nos seus parâmetros de rede (MARTINS, 2008).

Observa-se também que o parâmetro de célula da zeólita nanométrica sódica é consideravelmente menor que o de sua equivalente micrométrica. Vicente (2015), ao empregar o mesmo método de síntese de zeólitas nanocristalinas, também observou que esses materiais apresentavam menores parâmetros de célula porém não sugeriu uma justificativa para este resultado. Awala (2015), entretanto, obteve zeólitas de estrutura FAU com cristais nanométricos com parâmetros de célula similares aos de zeólitas com cristais micrométricos. Sugere-se, portanto, a hipótese de que, a depender do grau de organização das zeólitas faujasita nanocristalinas ou das características do método de síntese que a elas darão origem, surgirão deformidades na rede cristalina que distorcerão o sistema cristalino cúbico, podendo, inclusive, ocorrer uma mudança de fase. A zeólita ZSM-5 (estrutura MFI) é um exemplo de material

zeolítico que, quando submetido a determinados tratamentos tais como calcinação, variações de temperatura, presença de adsorbatos orgânicos, variações de razão molar Si/Al e troca iônica (WU et al., 1979; FYFE et al., 1988; KOKOTAILO et al., 1989; VINCENT et al., 1990; PAN et al., 1991), deixa de se organizar segundo uma fase ortorrômbica, passando a assumir uma fase monoclínica. Considerando-se também, que todas as zeólitas nanocristalinas deste trabalho – contendo cátion sódio ou orgânico como compensador de cargas – apresentam menores parâmetros de rede, percebe-se que isto está relacionado com a formação dos materiais nanocristalinos, e não com a troca iônica. As caracterizações realizadas neste trabalho são insuficientes para determinar qual seria o sistema cristalino dos materiais com cristais nanométricos, podendo-se somente afirmar que a determinação dos parâmetros de cela por meio da equação de um sistema cúbico talvez não seja a mais adequada para zeólitas nanométricas.

A Figura 35 correlaciona os parâmetros de rede com os volumes dos cátions de compensação.

Figura 35 - Relação entre parâmetro de cela unitária e o volume do cátion de compensação das zeólitas.



Fonte: própria.

Analisando a Figura 35, é possível observar que o padrão da Figura 34 se mantém: aumentando-se o volume do cátion, atingem-se maiores parâmetros de cela unitária em comparação à amostra sódica.

Finalmente, calcularam-se as razões Si/Al mediante a equação empírica determinada por Rüscher e colaboradores (2006). Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Razões Si/Al obtidas por todas as técnicas.

Amostra	Razão molar Si/Al		
	EDS	RMN <sup>29</sup> Si	DRX
NaX	1,22	1,23	1,17
N-NaX	1,51	1,33	1,71

Fonte: própria.

As razões Si/Al determinadas por difratometria de raios X para a amostra micrométrica condizem com as razões calculadas pelas demais técnicas. O mesmo não pode ser dito acerca da razão molar Si/Al da amostra nanométrica, a qual atingiu o valor de 1,71 por difratometria de raios X. Chaves et al. (2012) também calcularam razões Si/Al a partir dos parâmetros de cela determinados por difratometria de raios X e obtiveram resultados discordantes das técnicas de RMN <sup>29</sup>Si e de análises químicas (EDS e ICP). Os autores sugeriram que a relação empírica de Rüscher não é aplicável para zeólitas nanocristalinas, uma vez que as últimas, em geral, apresentam parâmetros de rede menores que os de partículas micrométricas de igual composição.

#### 4.2.3 Fisissorção de nitrogênio

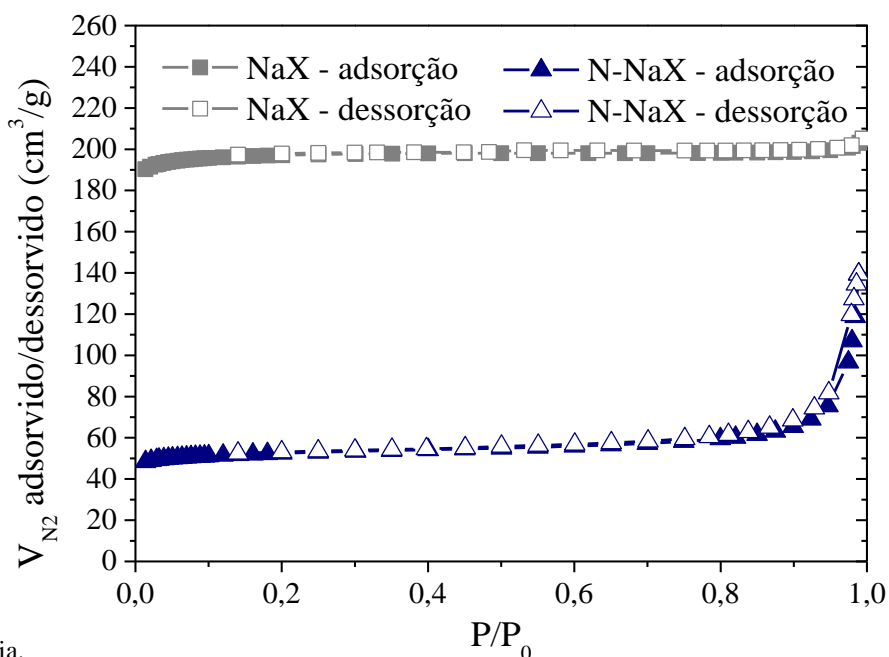
As amostras nano- e micrométricas – tanto sódicas quanto trocadas – foram submetidas a análises de fisissorção de nitrogênio para a obtenção de parâmetros como volume de microporos e área superficial externa. Os subitens seguintes trazem os resultados e sua discussão.

##### 4.2.3.1 Amostras sódicas

A Figura 36 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras sódicas micro- e nanométricas.

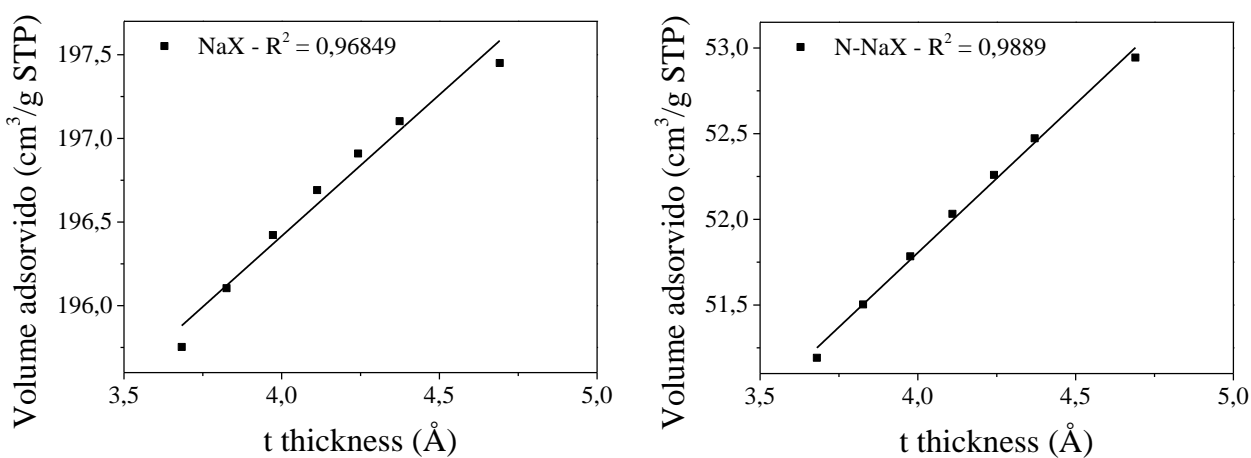
Aplicando o método *t*-plot nas isotermas da Figura 36, calcularam-se parâmetros como volume de microporos, microporosidade relativa e área superficial externa. A Figura 37 (a) e a Figura 37 (b) ilustram o método *t*-plot aplicado para as amostras micro- e nanométricas, respectivamente. A Tabela 19, por sua vez, apresenta os resultados obtidos no método *t*-plot. A Tabela 20 resume as principais propriedades avaliadas para ambas as zeólitas.

Figura 36 – Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> das amostras sódicas (CNTP).



Fonte: própria.

Figura 37 – Método t-plot (CNTP) aplicado às isotermas de fisissorção das amostras (a) NaX e (b) N-NaX.



Fonte: própria.

(a)

(b)

Tabela 19 – Resultados das retas obtidas no método t-plot aplicado para as zeólitas NaX e N-NaX.

Amostra	Intercepto (cm <sup>3</sup> /g)	Inclinação (Å)	R <sup>2</sup>
NaX	189,65	1,68	0,9684
N-NaX	43,42	1,73	0,9889

Fonte: própria.

Tabela 20 – Principais propriedades das zeólitas NaX e N-NaX.

Propriedades	Amostra	
	NaX	N-NaX
$d_{hkl}$ (nm)	103	16
Cristalinidade relativa (%)	100	12
$a_0$ (nm)	2,495	2,470
Área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	26	29
Volume de microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0,293	0,067
Microporosidade relativa (%)	100	24
$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,0183	0,1276

Fonte: própria.

Pode-se perceber, inicialmente, que ambas as curvas obtidas são isotermas do tipo I, características de materiais microporosos como zeólitas, nos quais seus microporos são completamente preenchidos pelas moléculas do adsorvente (BALBUENA e GUBBINS, 1993).

A amostra nanométrica apresenta uma capacidade de adsorção de nitrogênio inferior que a zeólita micrométrica comercial até pressões relativas próximas a 0,9. A capacidade de adsorção de nitrogênio a baixas pressões relativas – até  $P/P_0 \approx 0,1$  – é atribuída à contribuição dos microporos pertencentes à rede (HOLMBERG et al., 2003). Uma vez que a zeólita nanométrica pode corresponder a um material de menor organização – conforme evidenciado pela baixa cristalinidade relativa de 12% e pelos espectros de RMN <sup>29</sup>Si –, as suas menores dimensões farão com que cada partícula possua um menor volume de microporos que a zeólita micrométrica comercial, resultando em uma menor microporosidade relativa (24%), conforme apresentado na Tabela 20. Por essa razão, a zeólita NaX nanométrica apresenta uma menor capacidade de adsorção inicial.

É comum observar materiais que, ao apresentarem menores cristalinidades em razão de um menor tamanho de partícula, perdem, também, microporosidade. Vicente (2015) efetuou o mesmo método de síntese deste trabalho e obteve zeólitas X nanométricas de 15% de cristalinidade relativa e 0,081 cm<sup>3</sup>/g de volume de microporos. Inagaki et al. (2014) obtiveram uma mistura de aluminossilicatos e zeólitas do tipo faujasita após tratamento hidrotérmico por 5 dias a 35°C com volume de microporos de 0,072 cm<sup>3</sup>/g. Chaves et al. (2012) sintetizaram zeólitas de estrutura FAU com tratamento hidrotérmico por 6 h a 100°C sem etapa de envelhecimento que apresentaram cristalinidade relativa de 15,9% e volume de microporos de 0,063 cm<sup>3</sup>/g. Poucos são os trabalhos que conseguiram sintetizar faujasitas nanométricas sem perda de cristalinidade, podendo-se citar o de Awala et al. (2015).

Além do pequeno volume de microporos, a zeólita nanométrica estudada no presente trabalho não apresentou um ganho significativo de área superficial conforme se esperaria para materiais com menores dimensões de partícula (AWALA et al., 2015; HOLMBERG et al., 2003). Entretanto, os trabalhos acima citados que expuseram materiais com baixos volumes de microporos também exibiam áreas superficiais semelhantes às de materiais micrométricos (VICENTE, 2015; INAGAKI et al., 2014; CHAVES et al., 2012).

Apesar da menor capacidade de retenção de nitrogênio a baixas pressões da zeólita nanométrica que levou a um menor volume de microporos, observa-se que, a pressões relativas superiores a 0,9, enquanto a zeólita micrométrica atinge um valor limitante de volume de nitrogênio adsorvido, a amostra nanométrica apresenta um aumento em sua capacidade adsortiva. Os dois comportamentos apresentados podem ocorrer em isotermas do tipo I e estão relacionados aos diâmetros dos poros dos materiais microporosos sob análise: o primeiro caso indica a existência de poros inferiores a 2 nm enquanto o segundo aponta para a presença de poros maiores (BALBUENA e GUBBINS, 1993). Esta maior porosidade interparticular é uma informação muito importante visto que ela tende não apenas a minimizar dificuldades difusionais do material, mas também compensar os pequenos volumes de microporos. Esses volumes interparticulares dão origem à mesoporosidade secundária dos materiais nanométricos: a zeólita nanométrica apresenta um volume de mesoporos de  $0,1276 \text{ cm}^3/\text{g}$ , enquanto a micrométrica possui um volume de mesoporos de  $0,0183 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Observando-se a isoterma da amostra nanométrica, pode-se visualizar que existe ainda uma pequena histerese a  $0,7 < P/P_0 < 1,0$ , reforçando novamente a ideia de mesoporosidade secundária (AWALA et al., 2015; HOLMBERG et al., 2003).

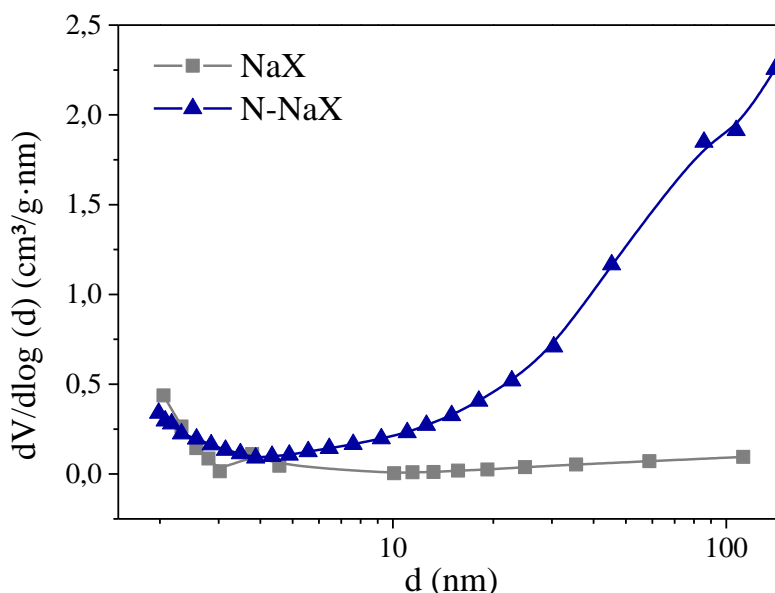
Vários autores, ao analisarem suas amostras de zeólitas NaX ou NaY com partículas ou cristais nanométricos, observaram este aumento de capacidade adsortiva a altas pressões relativas (AWALA et al., 2015; MORALES-PACHECO et al., 2011; HOLMBERG et al., 2003) e puderam calcular um volume de mesoporos para seus materiais.

Um aspecto importante a ser destacado é acerca da complementação que a técnica de fisissorção de nitrogênio oferece aos resultados de difratometria de raios X quanto à organização do material analisado, conforme já evidenciado em trabalhos anteriores (CHAVES et al., 2012). Dados como cristalinidades relativas, volumes de microporos e as próprias isotermas obtidas em análises contribuem para uma maior compreensão das propriedades de poro dos materiais. Isto deve ser mencionado pois, apesar de a amostra nanométrica possuir 12% de cristalinidade relativa percentual, ela possui 24% de microporosidade relativa juntamente com um maior volume de mesoporos em relação à amostra micrométrica. Assim,

os resultados de ambas as técnicas devem ser analisados em conjunto a fim de se avaliar o real potencial das zeólitas sob estudo.

Efetuuou-se, também, a distribuição de poros das amostras micro- e nanométrica através do método BJH, cujos resultados são apresentados na Figura 38. Para a zeólita micrométrica, observa-se que o método BJH não foi o mais adequado, visto que não é observado nenhum ponto máximo em sua curva. Já para a zeólita nanométrica, a não verificação de um ponto de máximo é coerente uma vez que este material deve apresentar poros irregulares. Ainda assim, os resultados da figura condizem com a discussão já exposta acerca dos resultados de fisissorção. As zeólitas micrométricas comerciais possuem poros com dimensões na faixa de microporos ( $d_p < 2$  nm), visto que a derivada do volume em relação ao logaritmo do diâmetro é diferente de zero até 2 nm. As zeólitas nanométricas, por sua vez, não apenas contêm poros na faixa de microporos, mas também apresentam mesoporos ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ), justificando a porosidade entre partículas obtida neste trabalho. A distribuição da Figura 38 assemelha-se à distribuição obtida por Vicente (2015) em seu trabalho.

Figura 38 – Distribuição de poros pelo método BJH.



Fonte: própria.

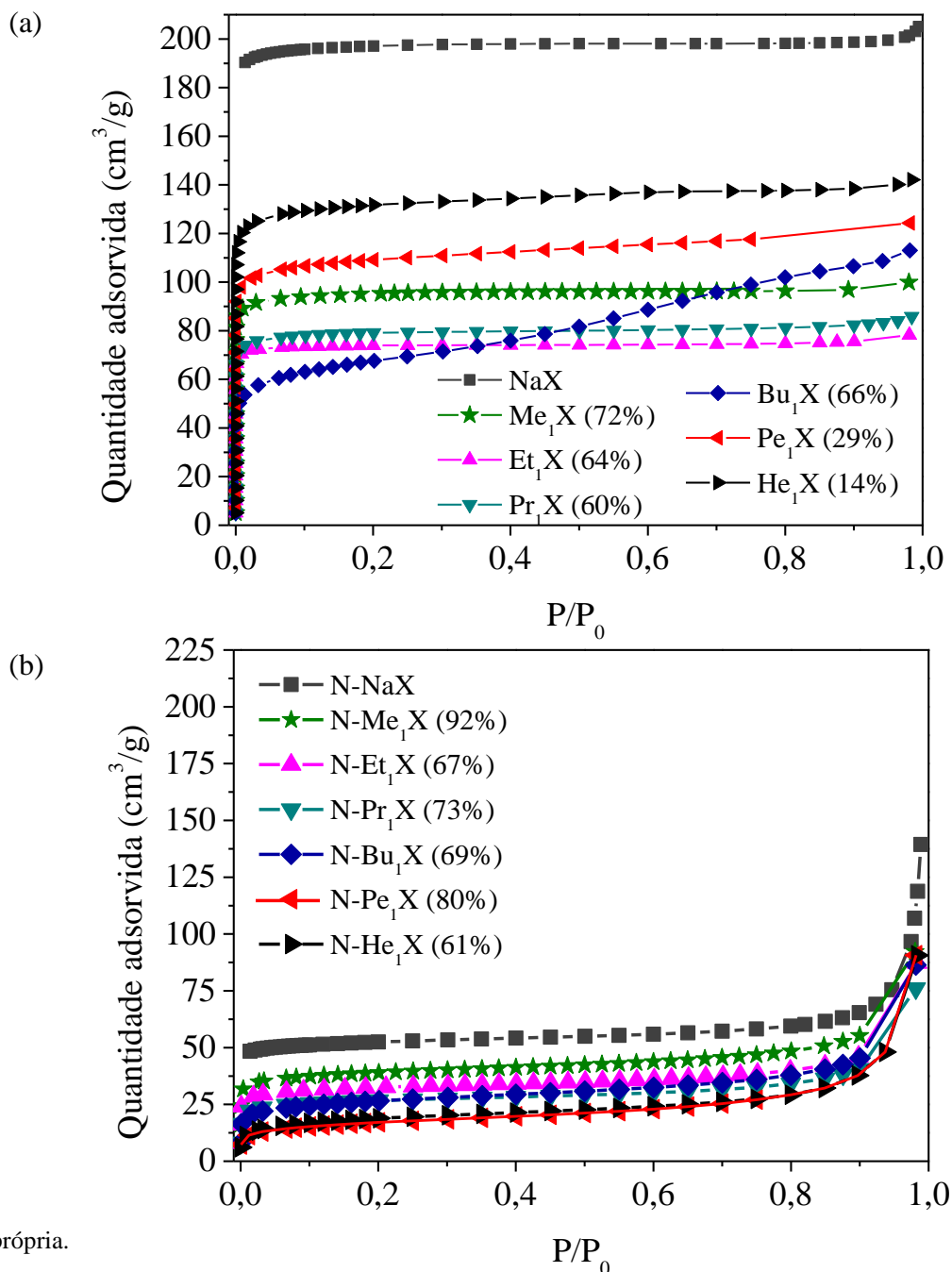
#### 4.2.3.2 Amostras trocadas com cátions alquilamônio

A Figura 39 (a) e a Figura 39 (b) apresentam as isotermas de fisissorção de nitrogênio obtidas para as amostras micro- e nanométricas, respectivamente, submetidas a troca iônica



com diferentes soluções de cátions alquilamônio lineares. Nas legendas, as porcentagens indicam os graus de troca iônica dos materiais.

Figura 39 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio para amostras trocadas: (a) micrométricas; (b) nanométricas (CNTP).



Fonte: própria.

Analisando a Figura 39 (a) e a Figura 39 (b), é possível observar que todas as curvas obtidas para as amostras micro- e nanométricas submetidas a troca iônica são isotermas do tipo I. Analogamente às amostras sódicas do subitem 4.2.3.1, as amostras micrométricas atingem

um limite de volume de  $N_2$  adsorvido, enquanto as amostras nanométricas apresentam um crescimento na capacidade adsorvida quando  $P/P_0$  é superior a 0,9, fato atribuído à existência de mesoporos associados a uma maior porosidade entre partículas.

Dentre as amostras micrométricas, apresentadas na Figura 39 (a), verifica-se que a substituição de cátions  $Na^+$  por cátions alquilamônio de cadeia cada vez mais longa reduz considerável e continuamente a capacidade de adsorção de moléculas de nitrogênio pelos microporos das zeólitas até o cátion butilamônio, visualizado pela parte inicial das isotermas quando  $P/P_0$  tende a zero. O mesmo comportamento já foi visualizado em trabalho anterior com zeólitas NaX trocadas com os mesmos cátions (ALMEIDA, 2009). Isto ocorre pois, ao se incorporarem cátions de maior volume, é reduzido o volume de microporo disponível para a adsorção física de nitrogênio durante a análise. Já as zeólitas micrométricas trocadas com os cátions pentil- e hexilamônio apresentam capacidades de adsorção iniciais menores que a amostra sódica – visto que há cátions orgânicos na estrutura – e maiores que das demais amostras – uma vez que os graus de troca das amostras  $Pe_1X$  e  $He_1X$  são consideravelmente menores que os das demais.

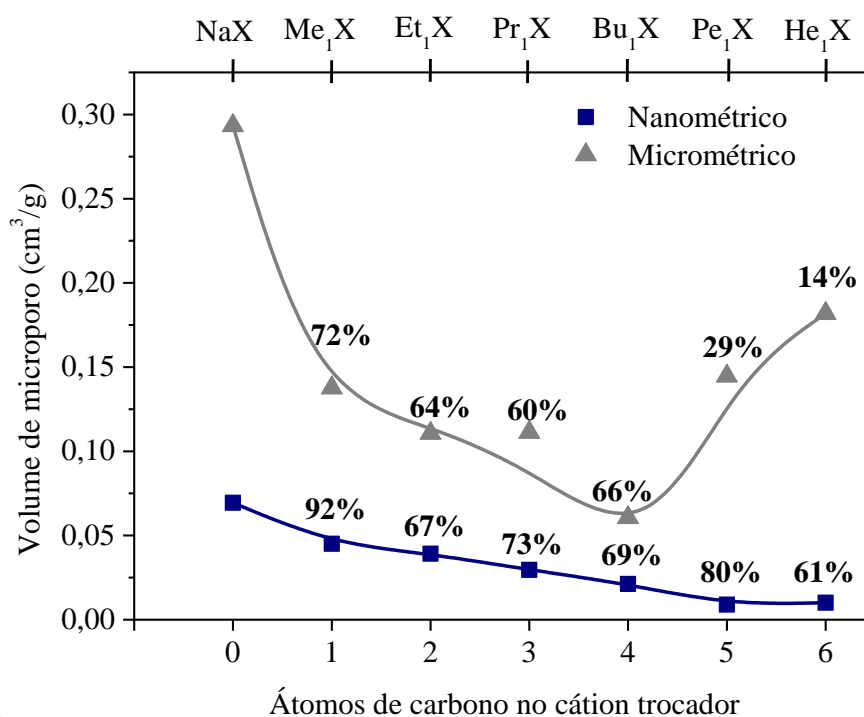
Já para as amostras nanométricas, apresentadas na Figura 39 (b), observa-se que a diminuição da capacidade de adsorção de  $N_2$  pelos microporos é mais suave que nas amostras micrométricas e que ocorre uma redução contínua do volume adsorvido à medida que a cadeia do cátion de compensação se torna mais extensa. Alguns fatores contribuem para ambas as constatações: (i) visto que as zeólitas nanométricas apresentam partículas de diâmetros consideravelmente menores, imagina-se que os microporos destes materiais estejam mais expostos, facilitando a incorporação de moléculas de  $N_2$  durante a análise de fisissorção; (ii) os graus de troca das zeólitas nanométricas são mais próximos entre si, não havendo quedas bruscas de grau de troca ao se aumentar o comprimento da cadeia carbônica do cátion de compensação, diferentemente do que ocorre com as zeólitas micrométricas; (iii) as zeólitas nanométricas possuem um grande volume de mesoporos disponível (conforme apresentado na Tabela 20 e na Tabela 21), o que pode indicar que muitos dos cátions orgânicos se acomodem sem nenhuma dificuldade nos espaços interparticulares. Destaque deve ser feito às isotermas das amostras N- $Pe_1X$  e N- $He_1X$ : diferentemente de suas equivalentes micrométricas, não houve um aumento da capacidade adsorvida inicial, fato que sugere, novamente, o maior volume interparticular e a maior mesoporosidade secundária dos materiais nanométricos.

A Figura 40 apresenta os volumes de microporo calculados pelo método *t-plot* para as amostras micro e nanométricas, reforçando os fatores elencados no parágrafo anterior. Os ajustes lineares do método, bem como as equações da reta originadas, encontram-se no

Apêndice D. Novamente, as porcentagens presentes sobre os pontos das curvas indicam os graus de troca iônica das amostras.

As amostras nanométricas trocadas apresentam volumes de microporos menores que suas correspondentes micrométricas de forma análoga ao que ocorre entre as zeólitas micro- e nanométricas sódicas. As variações dos volumes de microporos seguem os mesmos padrões das variações de capacidades adsorptivas iniciais com diferentes comprimentos de cadeia: para as zeólitas micrométricas, visualiza-se um mínimo na curva para a amostra  $Bu_1X$  enquanto, para as nanométricas, constata-se uma tendência constante de redução do volume de microporos à medida que se aumenta o comprimento da cadeia do cátion de compensação. Nas zeólitas micrométricas, as mudanças nos volumes de microporos são bastante abruptas, em concordância com as alterações igualmente abruptas das capacidades adsorptivas desses materiais (Figura 36); nas amostras nanométricas, as variações nos volumes de microporos são muito mais suaves, também em consonância com a mesma figura.

Figura 40 – Volumes de microporo das amostras.

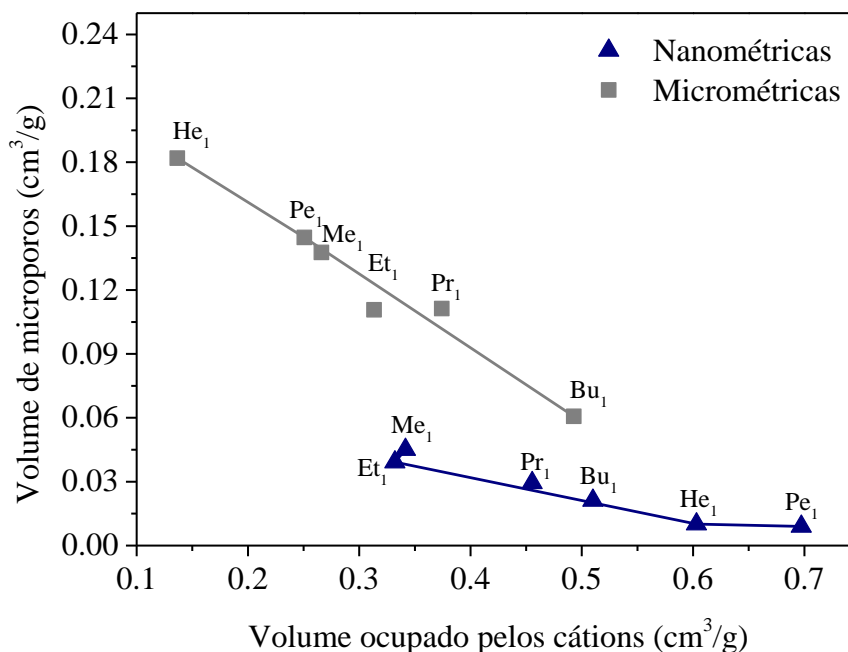


Fonte: própria.

Na Figura 41, por sua vez, verifica-se que existe uma relação linear decrescente entre o volume ocupado pelos cátions, calculado a partir dos graus de troca, e o volume de microporos, determinado pelo método *t-plot*. Tal relação é coerente pois os cátions orgânicos ocupam os

espaços dos microporos de modo que, um maior volume de cátions implicará um menor volume de microporos resultante.

Figura 41 – Correlação entre o volume ocupado pelos cátions e volume de microporos.



Fonte: própria.

A Tabela 21 traz os volumes adsorvidos de N<sub>2</sub> por cada amostra para diferentes pressões relativas.

Tabela 21 – Volumes adsorvidos aproximados de N<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>/g) por amostra para diferentes pressões relativas (CNTP).

Amostra	P/P <sub>0</sub> ≈ 0,01		P/P <sub>0</sub> ≈ 0,9		P/P <sub>0</sub> ≈ 0,98	
	Micro	Nano	Micro	Nano	Micro	Nano
NaX	172,2	53,3	176,0	65,3	201,5	127,3
Me <sub>1</sub> X	89,2	34,8	96,8	55,2	99,9	92,2
Et <sub>1</sub> X	70,4	28,5	75,6	46,0	78,2	87,4
Pr <sub>1</sub> X	70,9	22,2	82,3	40,5	85,8	76,1
Bu <sub>1</sub> X	53,6	20,8	106,5	45,4	113,1	86,4
Pe <sub>1</sub> X	98,0	11,5	Não coletado	Não coletado	124,3	90,6
He <sub>1</sub> X	123,1	11,1	138,5	37,7	142,1	90,6

Fonte: própria.

Da Tabela 21, é possível extrair a seguinte informação: as amostras nanométricas, diferentemente das micrométricas, apresentam um ganho significativo em volume adsorvido para  $P/P_0 \approx 0,98$ . Conforme já mencionado para as zeólitas sódicas, isto ocorre pois a zeólita nanométrica possui mesoporos, enquanto a micrométrica não os possui. A referida mesoporosidade secundária das amostras é apresentada na Tabela 22 através dos valores de volume de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ).

Tabela 22 – Volumes de microporos e mesoporos das amostras.

Cátion	$V_{\text{micro}} \text{ (cm}^3\text{/g)}$		$V_{\text{meso}} \text{ (cm}^3\text{/g)}$	
	Micrométrico	Nanométrico	Micrométrico	Nanométrico
Na	0,2934	0,0670	0,0183	0,1276
Me <sub>1</sub>	0,1376	0,0451	0,0169	0,0975
Et <sub>1</sub>	0,1107	0,0392	0,0103	0,0960
Pr <sub>1</sub>	0,1113	0,0295	0,0215	0,0881
Bu <sub>1</sub>	0,0607	0,0212	0,1142	0,1124
Pe <sub>1</sub>	0,1447	0,0090	0,0476	0,1312
He <sub>1</sub>	0,1819	0,0101	0,0379	0,1301

Fonte: própria.

A Tabela 22 exibe que os volumes de mesoporos das amostras nanocristalinas é sempre superior ao das amostras microparticuladas, mesmo com a presença de cátions orgânicos volumosos nessas regiões. Tal resultado condiz com o maior volume interparticular observado nas zeólitas nanométricas sódicas, indicando uma vantagem das zeólitas nanométricas sobre as micrométricas.

#### 4.2.4 Análise termogravimétrica

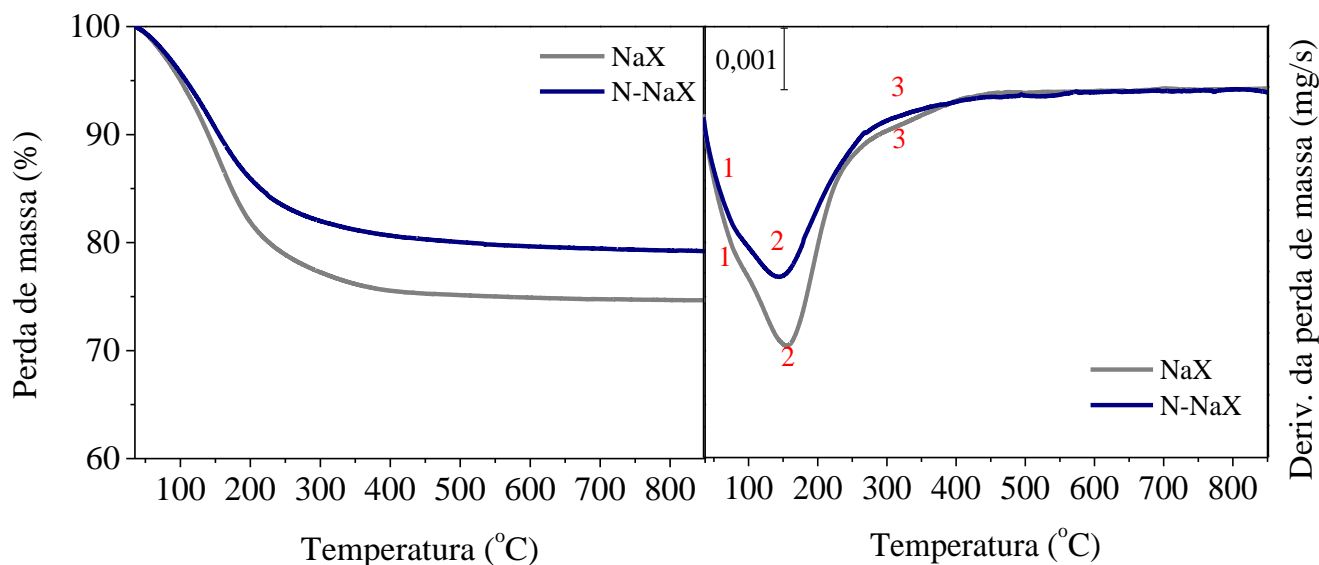
Medidas de análise termogravimétrica foram efetuadas para obter o perfil de perda de massas com a temperatura para as zeólitas contendo cátions  $\text{Na}^+$  e para as zeólitas contendo cátions alquilamônio lineares, conforme se apresentará nos subitens seguintes.

##### 4.2.4.1 Amostras sódicas

A Figura 42 apresenta os termogramas e suas respectivas derivadas das amostras sódicas

micrométricas e nanométricas para um intervalo de análise de 35 a 850°C.

Figura 42 –Análise termogravimétrica das amostras zeolíticas sódicas: (a) termogramas e (b) derivadas primeiras.



Fonte: própria.

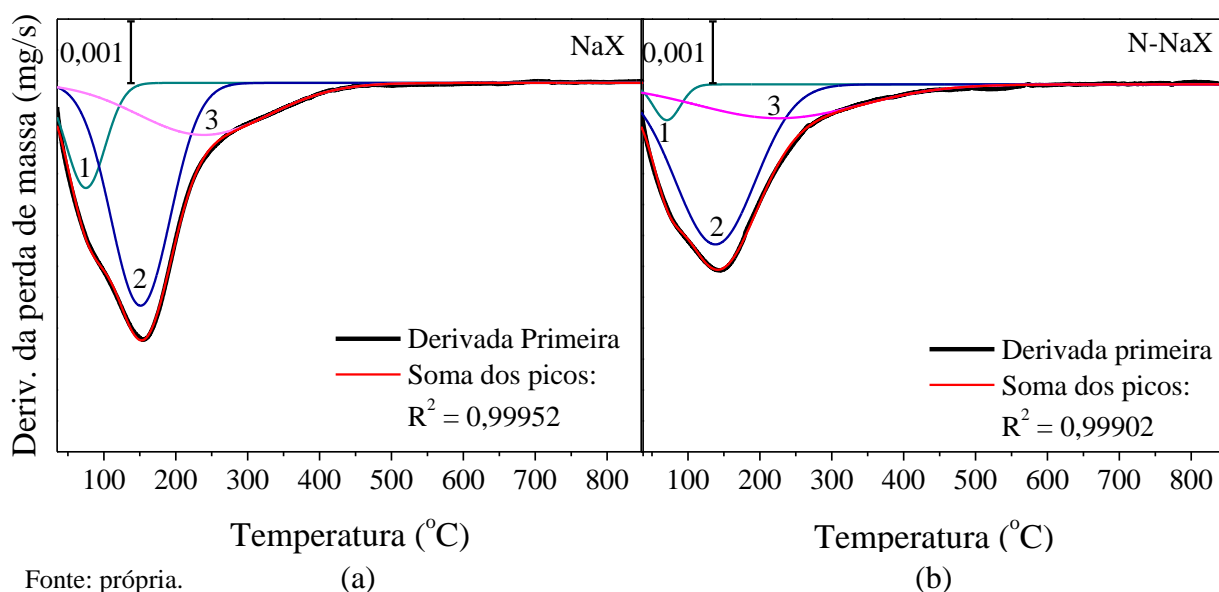
(a)

(b)

A Figura 42 (a) e a Figura 42 (b) demonstram que as amostras micro- e nanométrica apresentam perfis semelhantes de termogramas e de derivadas, respectivamente. A Figura 42 (b), em especial, ilustra um importante evento na análise térmica: visualiza-se um grande pico atribuído à dessorção de água fisissorvida na rede zeolítica, ou seja, de moléculas de água que possivelmente estão ligadas ao cátion sódio na estrutura, que se estende desde a temperatura ambiente até por volta de 400°C (VICENTE, 2015; INAGAKI et al., 2014; MORALES-PACHECO et al., 2011; ALMEIDA, 2009).

Os grandes picos visualizados na Figura 42 (b) apresentam ombros, indicando que ambos consistem na soma do sinal de mais picos detectados durante a análise termogravimétrica. Detectaram-se três sinais principais, numerados de 1 a 3. A fim de se identificar a posição relativa correta e a magnitude de cada um dos sinais que contribuiu para os grandes picos no gráfico, aplicou-se a técnica de deconvolução de curvas do tipo gaussiana para separar os sinais observados, cujos resultados podem ser visualizados na Figura 43 (a) e na Figura 43 (b).

Figura 43 – Deconvoluções dos picos da derivada primeira dos termogramas das amostras: (a) NaX; (b) N-NaX.



Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, há relatos da existência dos três picos apresentados em zeólitas NaX micro- e nanométricas (ALMEIDA, 2009; VICENTE, 2015). Os autores sugerem que o pico 1 seja atribuído à dessorção de moléculas de água que fracamente interagem com os cátions  $\text{Na}^+$ , possivelmente ocorrendo na superfície das partículas zeolíticas (ALMEIDA, 2009; VICENTE, 2015), enquanto o pico 2, de maior intensidade, provavelmente corresponde à perda de água ocluída nos poros das zeólitas (VICENTE, 2015). A existência de dois picos para a desidratação das zeólitas faujasita é semelhante ao que ocorre com a zeólita magadiita, que também apresenta dois picos referentes à dessorção de moléculas de água nos trabalhos de Vieira et al. (2014) e Moura et al. (2009). Quanto ao pico 3, não foram encontradas justificativas para a sua existência em faujasitas, apesar de ele se encontrar nas curvas de alguns trabalhos (ALMEIDA, 2009; VICENTE, 2015). Sugere-se, ainda em analogia à zeólita magadiita, que o terceiro pico encontrado corresponda à condensação de grupos silanol seguidos de perda de água através da formação de grupos siloxanos (VIEIRA et al., 2014; MOURA et al., 2009).

Verifica-se que a zeólita sódica nanométrica apresenta picos ligeiramente menos intensos e mais alargados, o que demonstra a maior facilidade que as moléculas de água encontram para abandonar a rede zeolítica. Além disto, os picos das derivadas da zeólita nanométrica são mais suaves pois estes materiais irregulares e heterogêneos, conforme já observado pelas técnicas de fisissorção de nitrogênio e RMN  $^{29}\text{Si}$ . Awala et al. (2015), ao estudarem zeólitas NaY de diferentes dimensões de cristalito, também verificaram por

termogravimetria que quanto menor o tamanho de partícula, mais suaves são as curvas do termograma.

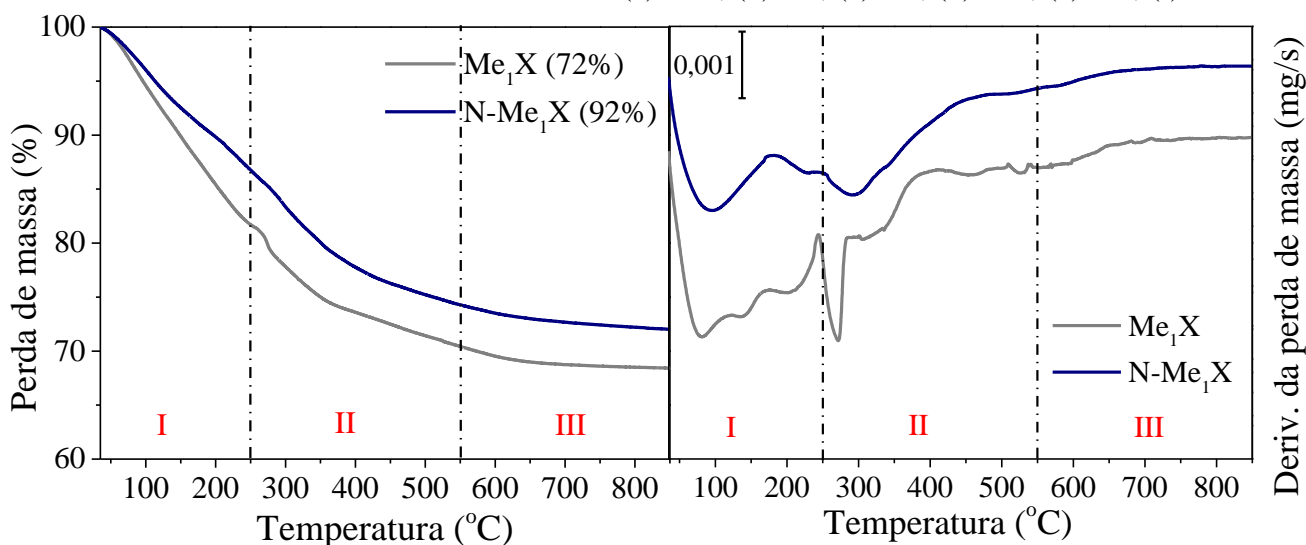
A zeólita micrométrica apresenta uma maior perda de massa do que a nanométrica, o que é resultado da combinação de vários fatores como porosidade entre partículas, dimensão e forma das partículas. Inagaki et al. (2014) também observaram comportamento semelhante: segundo os autores, quanto maior a organização ou grau de cristalização dos materiais, maior o teor de água confinada identificado por termogravimetria. Os autores compararam os termogramas de amostras submetidas a tratamento hidrotérmico por 5 (fase amorfa) e 7 dias (faujasita) a 35°C, verificando as perdas de massa de 22,3 e 24,4%. Dessa forma, a fase aparentemente amorfa já demonstra hidrofiliabilidade e capacidade de retenção de água similar à de zeólitas cristalizadas. Assim, a termogravimetria, além de oferecer informações sobre o perfil de perda de massa dos materiais, traz informações complementares acerca da organização dos materiais, complementando os dados obtidos por RMN  $^{27}\text{Al}$ , RMN  $^{29}\text{Si}$  e FT-IR.

#### 4.2.4.2 Amostras trocadas com cátions alquilamônio

##### 4.2.4.2.1 Atmosfera oxidante

A Figura 44 ilustra os termogramas e suas respectivas derivadas das zeólitas micro- e nanométricas trocadas com cátions alquilamônio lineares.

Figura 44 – Termogramas e respectivas derivadas primeiras para as amostras zeolíticas micro- e nanocristalinas trocadas com os cátions: (a)  $\text{Me}_1\text{X}$ ; (b)  $\text{Et}_1\text{X}$ ; (c)  $\text{Pr}_1\text{X}$ ; (d)  $\text{Bu}_1\text{X}$ ; (e)  $\text{Pe}_1\text{X}$ ; (f)  $\text{He}_1\text{X}$ .

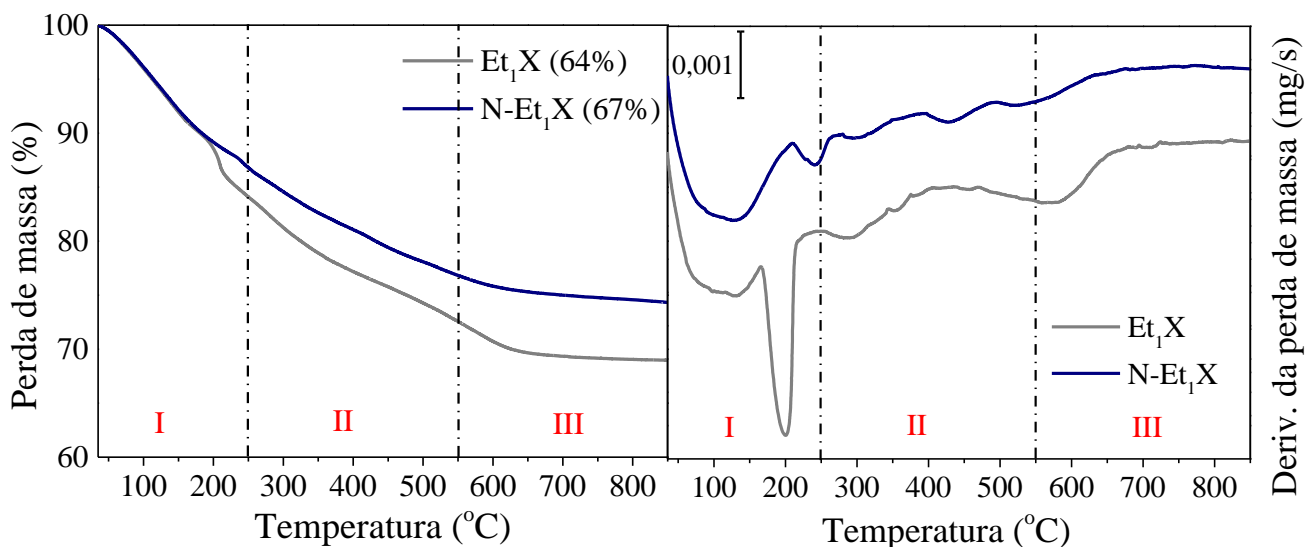


(a)

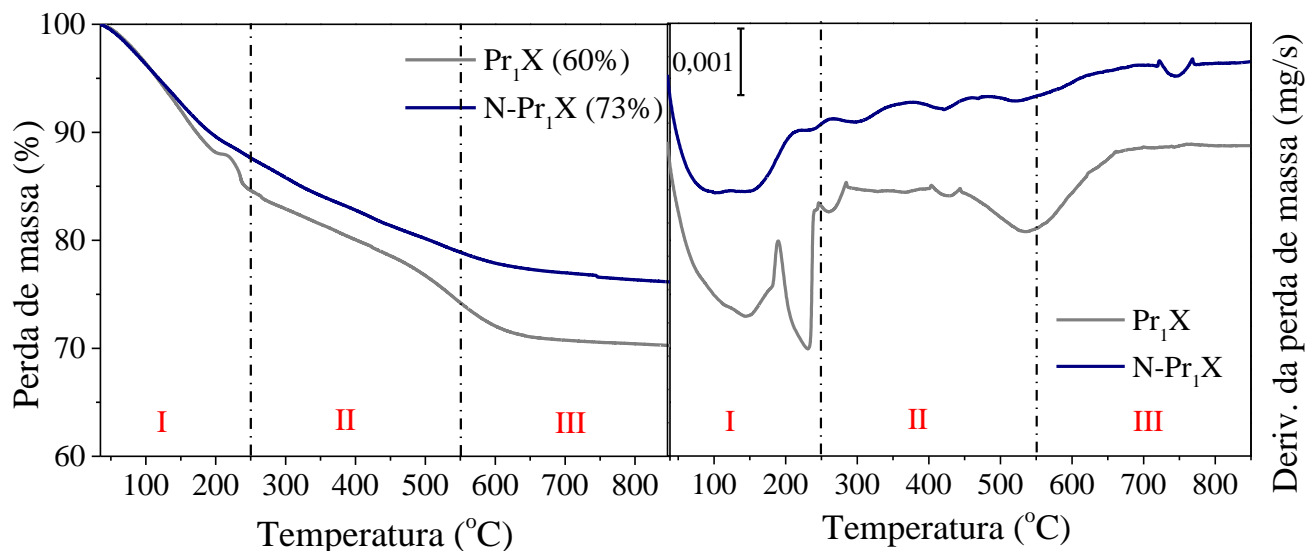
(continua)



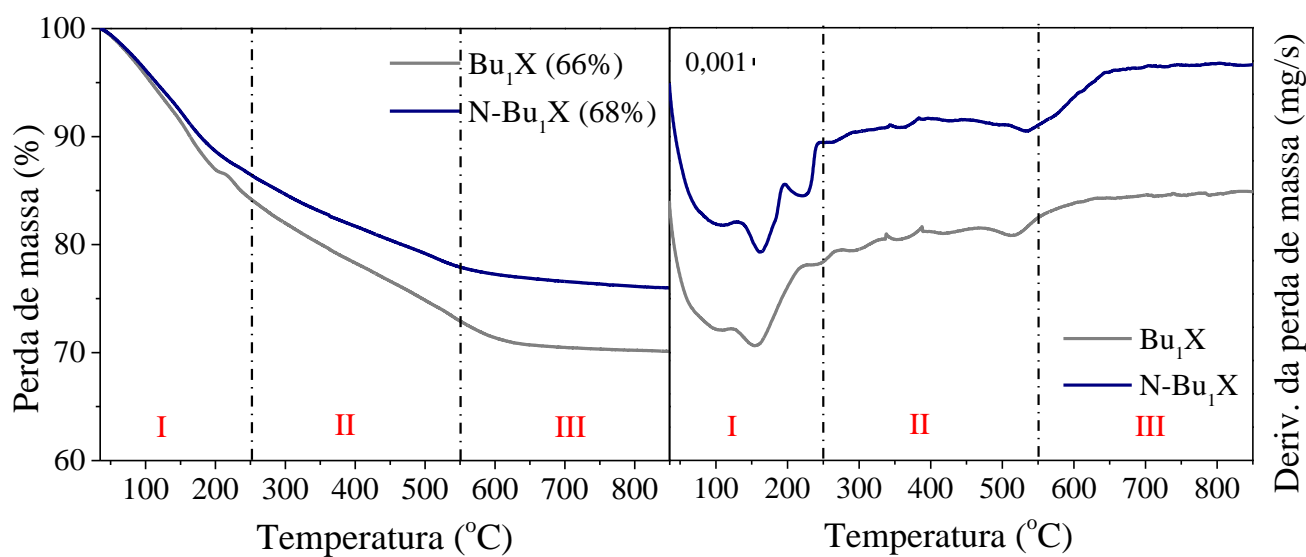
(continuação)



(b)



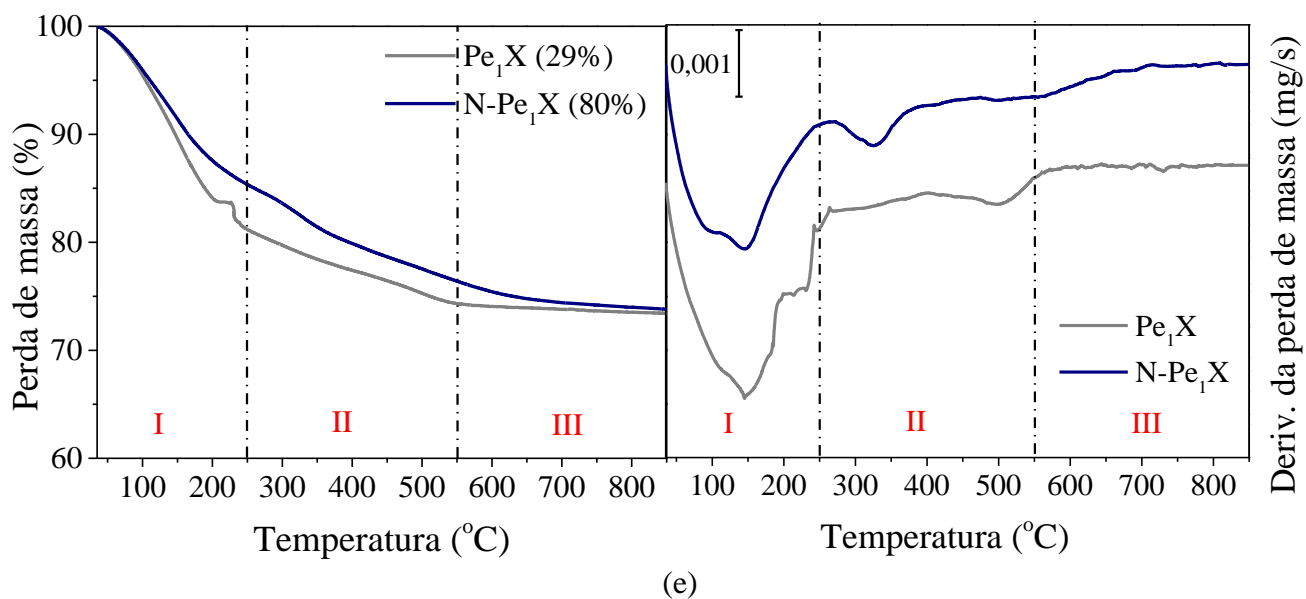
(c)



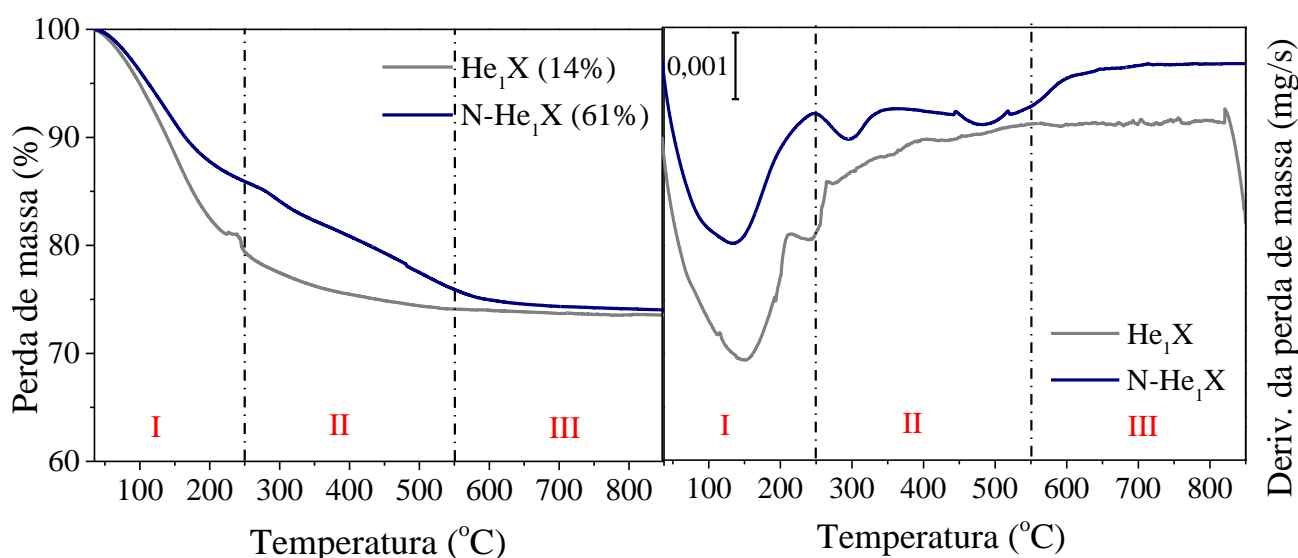
(d)

(continua)

(continuação)



(e)



(f)

Fonte: própria.

Analisando a Figura 44, é possível verificar a existência de três regiões características de perda de massa.

A região I, da temperatura ambiente até aproximadamente 250°C, corresponde ao evento de dessorção de água fisissorvida, semelhantemente ao que ocorre com as zeólitas sódicas apresentadas no item anterior.

A região II, compreendida entre 250 e 550°C, corresponde à decomposição dos cátions orgânicos. As principais possíveis etapas concernentes à decomposição dos cátions alquilamônio são apresentadas nas etapas 1 e 2 da Tabela 23, em analogia ao mecanismo proposto por Kresnawahjuesa et al. (2002) para a decomposição de zeólitas Y contendo cátions

Na<sup>+</sup> e tetrametilamônio. É importante mencionar que, além das etapas 1 e 2 da Tabela 23, é provável que haja outras reações não relatadas na literatura, como a decomposição das aminas formadas na etapa 1. Sugere-se isso pois Kresnawahjuesa e colaboradores (2002) no mesmo trabalho identificaram metilamina, dimetilamina e trimetilamina nos espectros de massa, compostos não previstos pelo mecanismo por eles apresentado. Portanto, espera-se que reações secundárias ocorram com a amina apresentada na etapa 1.

A região III, por fim, abrange a faixa de temperatura de 550 a 850°C. A literatura relata que pode se tratar de uma região de desidroxilação das zeólitas (KRESNAWAHJUESA et al., 2002), cujo mecanismo é apresentado na etapa 3 da Tabela 23.

Tabela 23 – Reações de decomposição dos cátions alquilamônio lineares.

Reações	Etapas
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_x - \text{NH}_3^+ - \text{O} - \text{Al} \longrightarrow \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_x - \text{NH}_2 + \text{H} - \text{O} - \text{Al}$	(1)
$\text{H} - \text{O} - \text{Al} + \text{H} - \text{O} - \text{Si} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Al-O-Si}$	(2)
$3 \left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \diagdown \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Al}^{\text{H}^+} - \text{O} - \text{Si} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si} \end{array} \right] \longrightarrow \left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \diagdown \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si} \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \diagdown \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si} \end{array} \right] + 2 \left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \diagdown \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{Si} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si} \end{array} \right] + \text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	(3)

Fonte: KRESNAWAHJUESA et al., 2002.

Na região I, são visualizados de 2 a 3 picos nas amostras, os quais podem estar bem definidos, como na amostra N-Bu<sub>1</sub>X, ou apresentar-se como parte de um grande pico composto por ombros, como na amostra Bu<sub>1</sub>X. A observação de amostras com 3 picos nesta região é um fato interessante pois confirma a existência física do terceiro pico sugerido na deconvolução das derivadas de perda de massa das amostras sódicas, apesar de ainda não haver uma explicação para ele. Ainda nesta região, não foram verificadas, entre as zeólitas nano- e micrométricas, diferenças significativas no formato das curvas ou na temperatura em que ocorre a máxima taxa de dessorção das zeólitas, à exceção do cátion Me<sub>1</sub><sup>+</sup>, em que a zeólita comercial teve sua máxima taxa de perda de água a uma temperatura quase 15°C inferior que a zeólita nanométrica, fato que está de acordo com relatos de outro trabalho para o mesmo cátion (VICENTE, 2015).

Na região II, por sua vez, a decomposição dos cátions pode ser visualizada nas amostras através de dois picos principais: o primeiro, entre 250 e 350°C e, o segundo, entre 400 e 500°C. Outros autores também encontraram estes dois picos em faixas de temperaturas similares (VICENTE, 2015; ALMEIDA, 2009; MARTINS, 2008; VIEIRA, 2007). As zeólitas nanométricas, nesta região, apresentam perfis muito mais suaves e, em algumas amostras, picos mais alargados do que as micrométricas comerciais. Semelhantemente às amostras sódicas nanométricas, evidenciam-se as menores limitações difusionais em razão dos defeitos de sua estrutura que a tornam irregular e pouco uniforme, da forma e dimensão de suas partículas e da consequente porosidade intrínseca a estes materiais (VICENTE, 2015). As zeólitas nanométricas X trocadas com cátions metilamônio ramificados de Vicente (2015) também apresentavam perfis de decomposição mais suaves.

Na região III, o principal pico de desidroxilação ocorre, segundo a literatura, na região entre 680 e 700°C. Entretanto, observou-se nas amostras com partículas micrométricas de 1 a 4 carbonos uma banda larga por volta de 600°C, podendo ser atribuída à desidroxilação uma vez que essa temperatura é muito elevada para ocorrer a decomposição de cátions orgânicos. Imagina-se que essa banda não apresente picos bem definidos pois a desidroxilação pode ocorrer simultaneamente à decomposição dos cátions na faixa de temperatura II (POCHEN e FRANCIS, 1980; HICKSON e CSICSERY, 1968), suavizando os picos que apareceriam na região III; além disso, Jacobs et al. (1972) relataram que o fenômeno de desidroxilação não é tão intenso em cátions alquilamônio primários quanto em cátions secundários e terciários. Almeida (2009) estudou zeólitas X micrométricas comerciais trocadas com cátions alquilamônio lineares cuja região III de decomposição no termograma continha uma curva suave sem picos bem definidos. As amostras microparticuladas com 5 e 6 carbonos e as nanocristalinas não apresentam esta banda devido aos seus menores graus de troca e à maior heterogeneidade das zeólitas nanocristalinas, respectivamente, sugerindo-se que, caso ocorra desidroxilação, ela também esteja compreendida na região II de perdas.

A Tabela 24 apresenta as perdas de massa percentuais de todas as amostras analisadas nas três regiões de perda.

Primeiramente, observa-se que todas as zeólitas trocadas com cátions alquilamônio lineares apresentam um menor teor de água que suas equivalentes sódicas. Este resultado é lógico pois, para que um cátion trocador de maior comprimento adentre as cavidades das zeólitas durante a troca iônica, é necessário que ele expulse as moléculas de água presentes. Os

cátions orgânicos, portanto, tendem a criar um ambiente hidrofóbico dentro dos poros das zeólitas, facilitando a saída da água (ALMEIDA, 2009; VIEIRA, 2007).

Observa-se que ocorre perda de massa nas zeólitas sódicas inclusive na região até 550°C, tendo sido obtidos valores de 3,9 e 3,5% para as zeólitas micro- e nanométrica, respectivamente. Este resultado reforça mais uma vez a existência de grupos silanol nas zeólitas tanto micro- quanto nanocristalinas, ocorrendo a condensação dos silanois seguida de perda de água através da formação de grupos siloxanos (VIEIRA et al., 2014; MOURA et al., 2009).

Finalmente, observa-se que, aumentando-se o comprimento do cátion, diminui-se a perda total de massa, uma vez que o grau de troca diminui nesta direção. As zeólitas nanométricas contendo cátions orgânicos, semelhantemente às nanométricas sódicas, também possuem um percentual de perda de massa total consideravelmente inferior às micrométricas, como já observado em trabalhos anteriores (VICENTE, 2015; INAGAKI et al., 2015), visto que as micrométricas retêm mais água devido à sua maior organização. A exceção observada são as zeólitas nanométricas contendo os cátions pentil- e hexilamônio, em razão de elas apresentarem graus de troca muito maiores devido às suas menores limitações difusionais e à maior exposição dos sítios trocáveis.

Tabela 24 – Perdas de massa de todas amostras por região de perda.

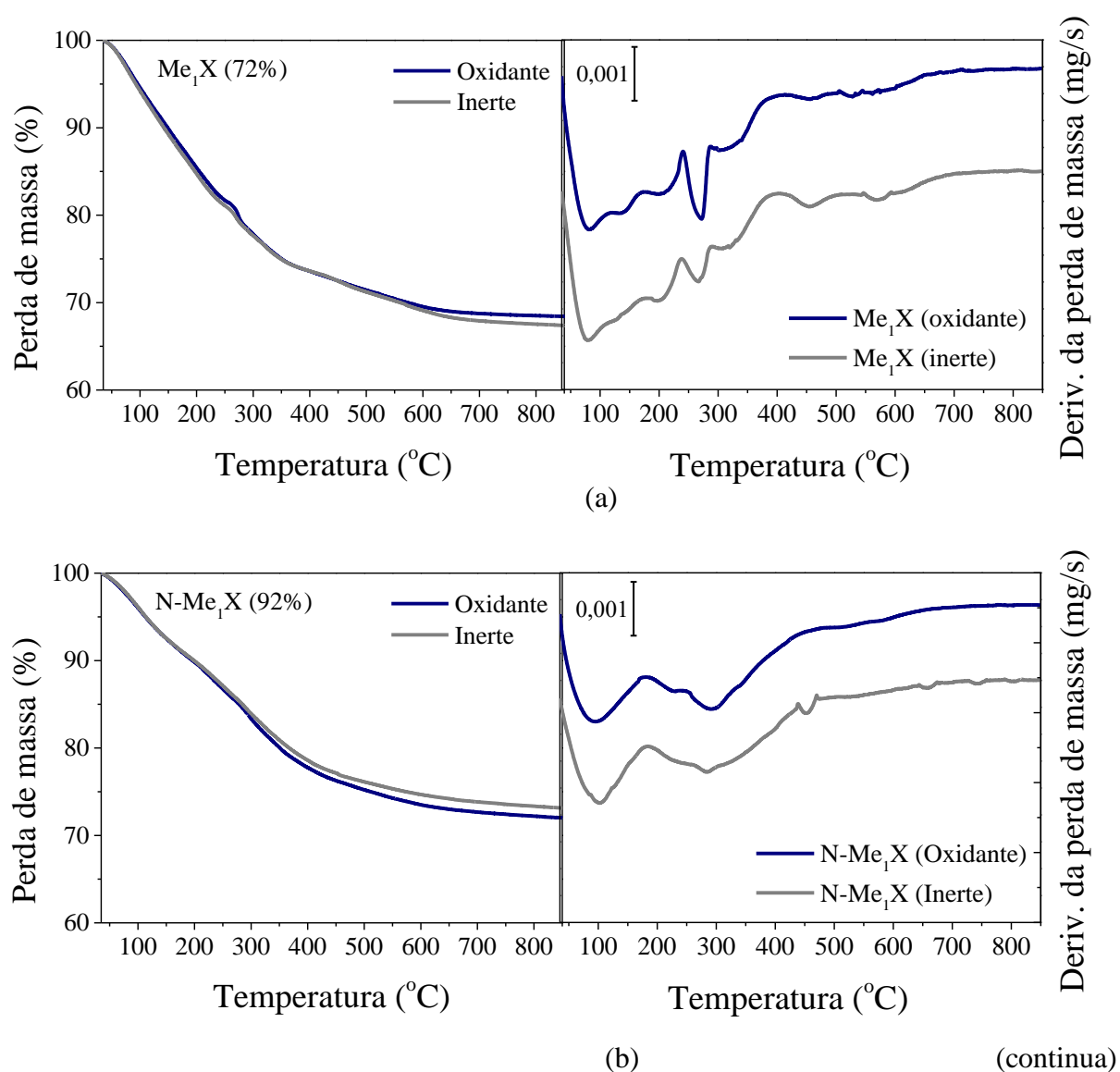
Perda de massa (%)								
Região	I (T < 250°C)		II (250 < T < 550°C)		III (T > 550°C)		Total	
Amostra	Micro	Nano	Micro	Nano	Micro	Nano	Micro	Nano
NaX	21,1	16,7	3,9	3,5	0,4	0,6	25,3	20,8
Me <sub>1</sub> X	18,3	13,2	11,3	12,5	2,0	2,3	31,6	28,0
Et <sub>1</sub> X	15,9	13,2	11,5	10,0	3,6	2,5	31,0	25,7
Pr <sub>1</sub> X	15,4	12,4	10,4	8,7	4,0	2,7	29,7	23,8
Bu <sub>1</sub> X	15,8	13,5	11,3	8,6	2,8	1,9	29,9	24,0
Pe <sub>1</sub> X	18,8	14,6	6,9	8,9	0,9	2,6	26,6	26,2
He <sub>1</sub> X	20,6	14,1	5,3	10,0	0,6	1,9	26,5	26,0

Fonte: própria.

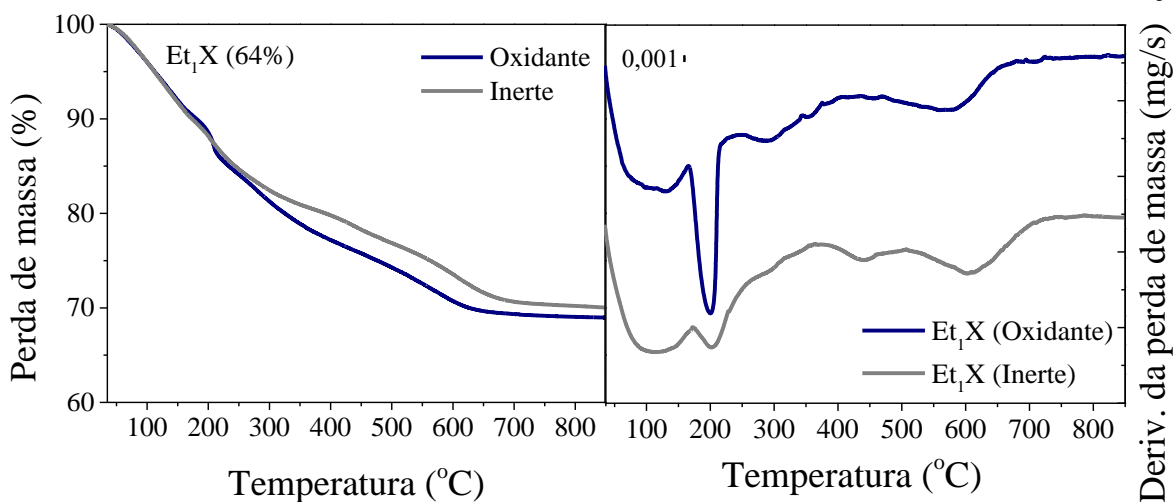
## 4.2.4.2.2 Atmosfera inerte

Avaliou-se, também, o efeito do oxigênio na atmosfera da análise termogravimétrica sobre as reações que ocorrem com as amostras. Logo, analisaram-se as amostras micro- e nanométricas contendo de 1 a 4 carbonos também sob atmosfera inerte. Os termogramas e suas respectivas derivadas primeiras são apresentados na Figura 45.

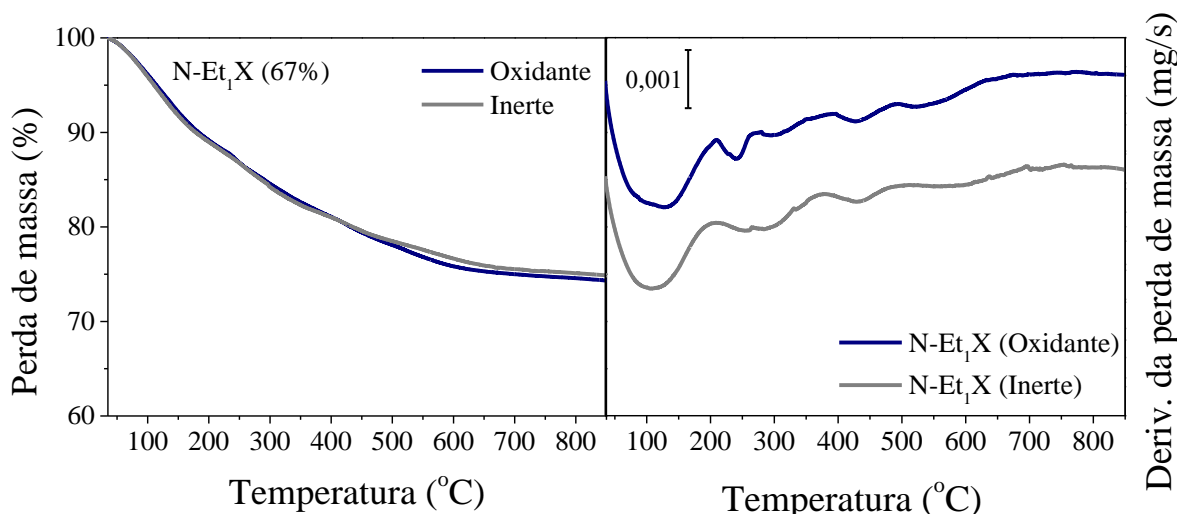
Figura 45 – Comparação entre ATG sob atmosfera oxidante e inerte das amostras: (a)  $\text{Me}_1\text{X}$ ; (b)  $\text{N-Me}_1\text{X}$ ; (c)  $\text{Et}_1\text{X}$ ; (d)  $\text{N-Et}_1\text{X}$ ; (e)  $\text{Pr}_1\text{X}$ ; (f)  $\text{N-Pr}_1\text{X}$ ; (g)  $\text{Bu}_1\text{X}$ ; (h)  $\text{N-Bu}_1\text{X}$ .



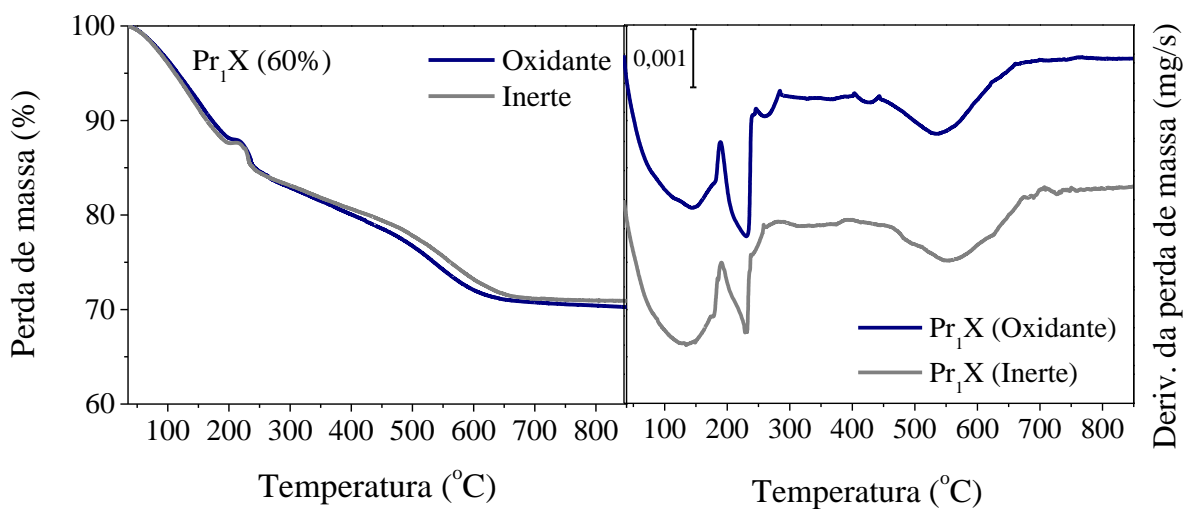
(continuação)



(c)



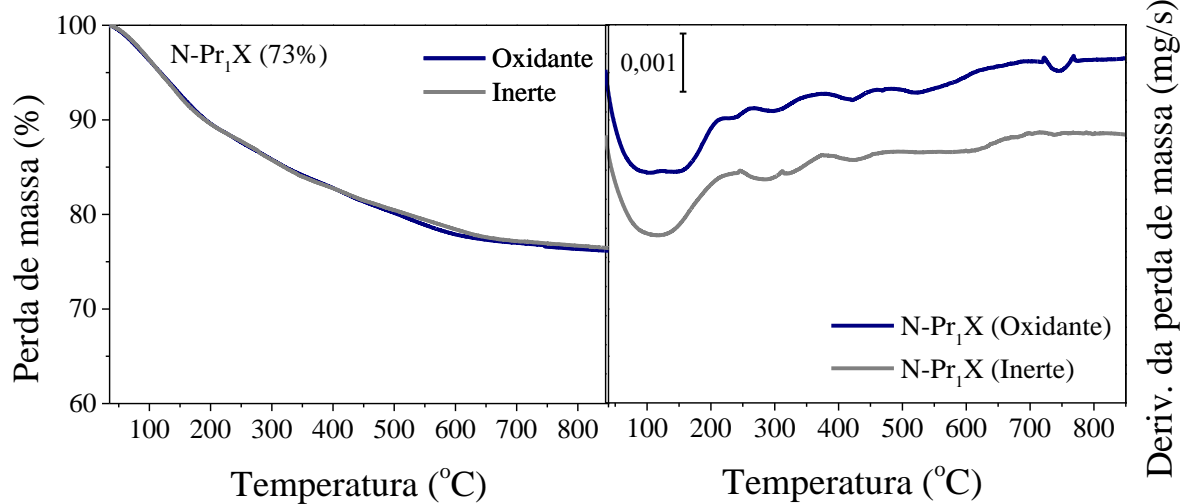
(d)



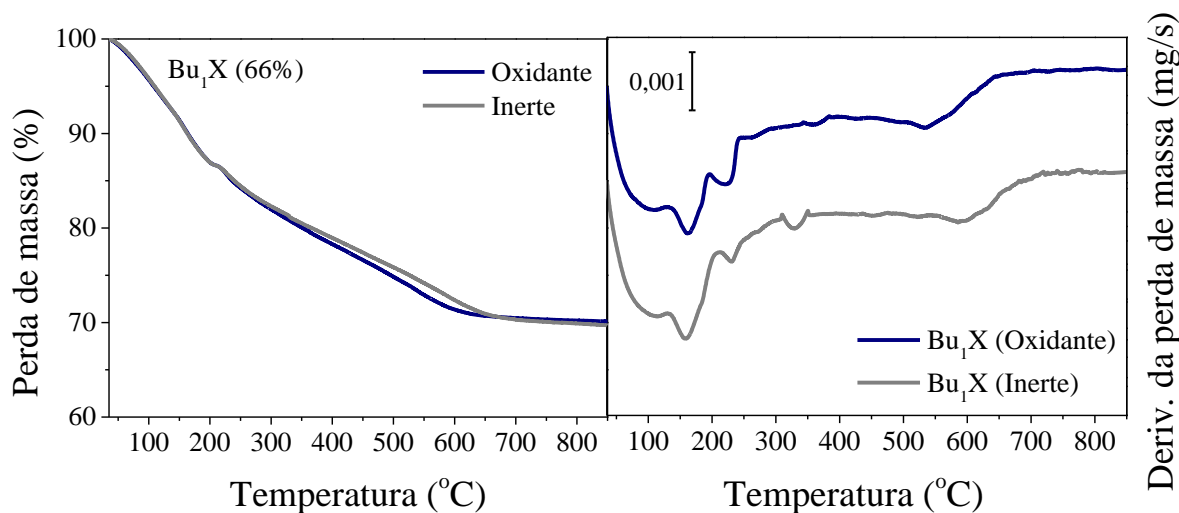
(e)

(continua)

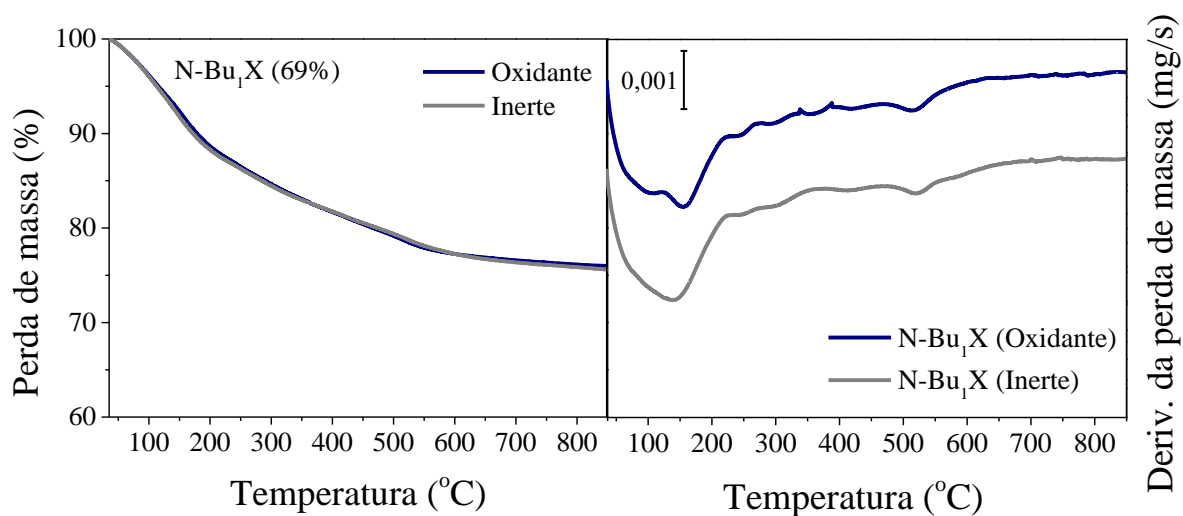
(continuação)



(f)



(g)



(h)

Fonte: própria.

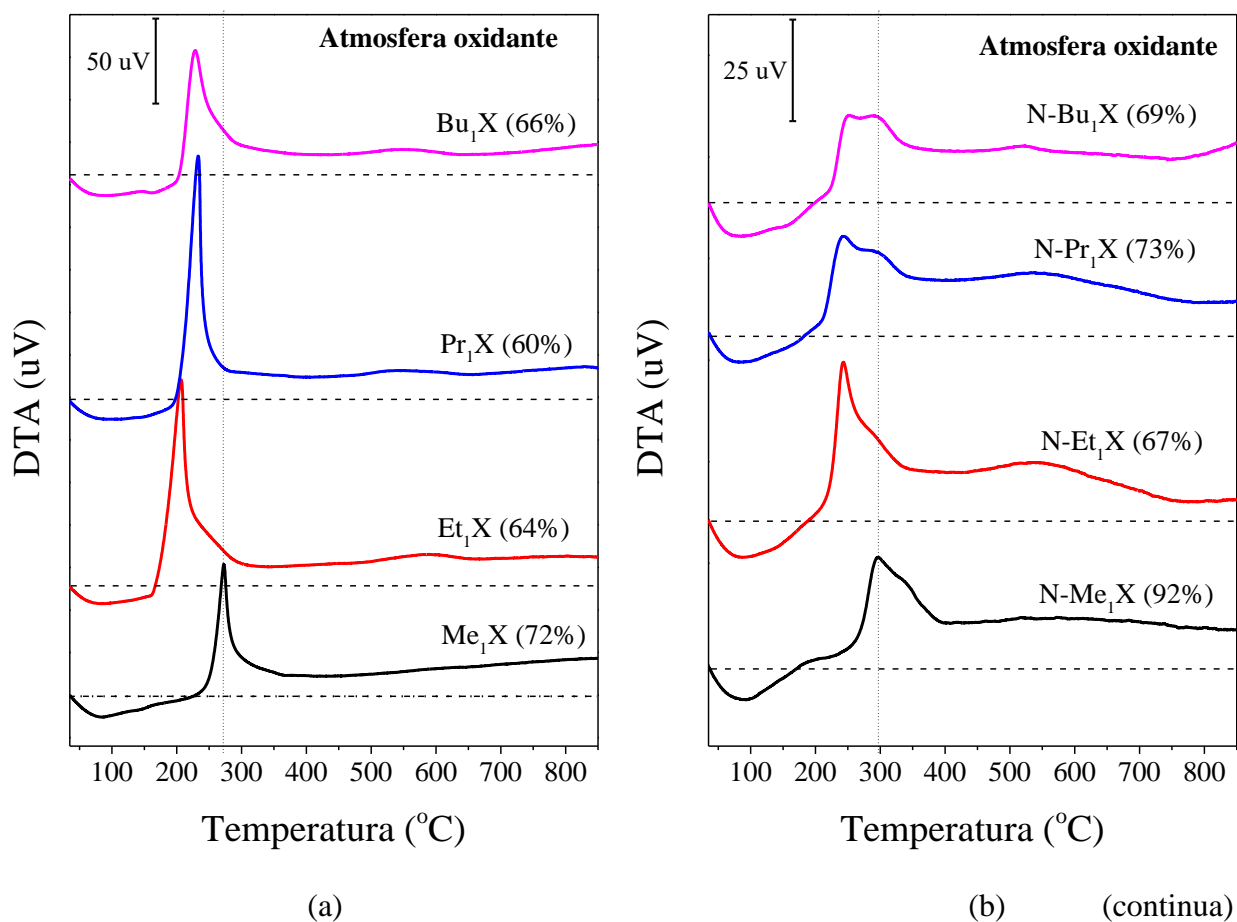


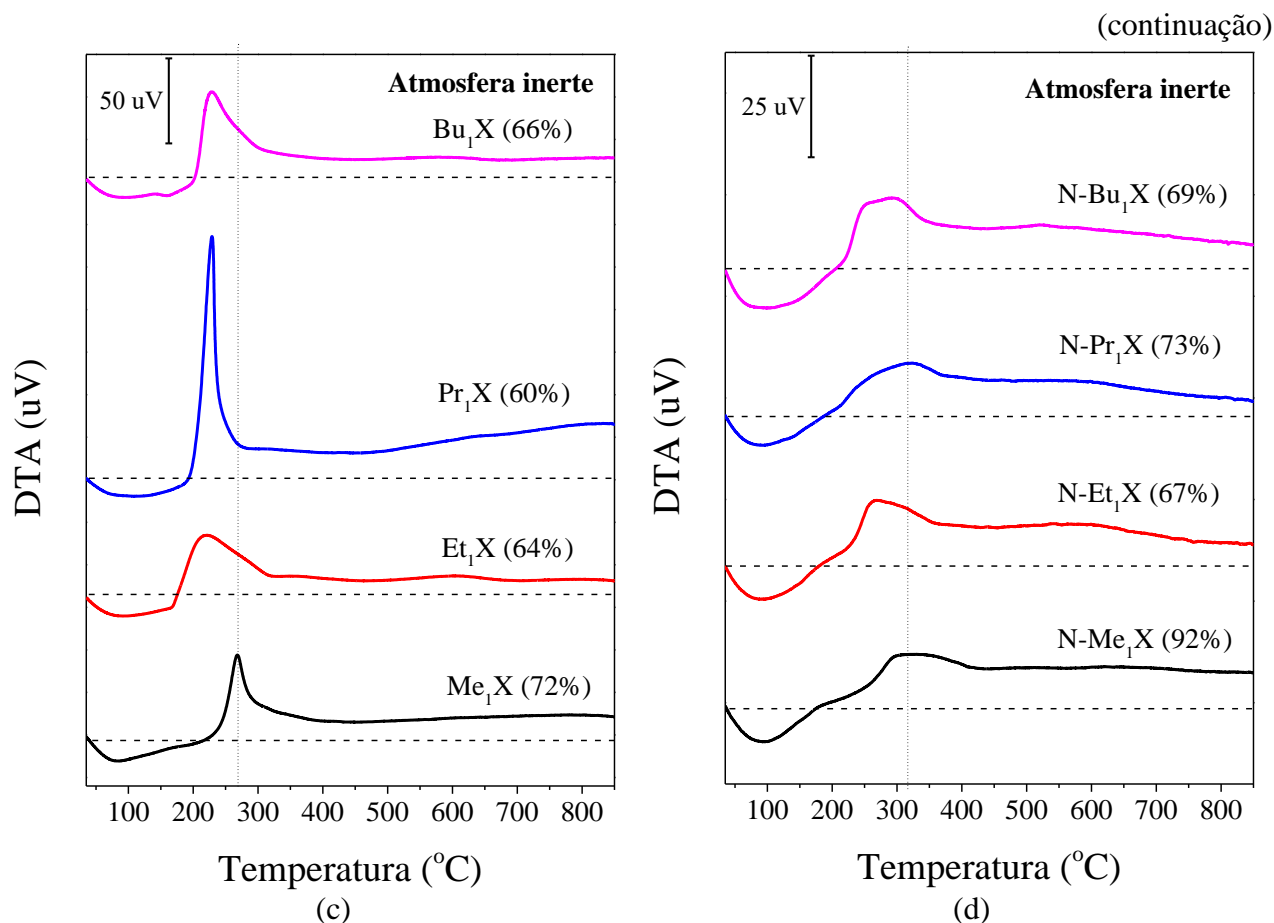
Os resultados de ATG da Figura 45 demonstram que as atmosferas oxidante ou inerte geram perfis de perda de massa e de derivadas primeiras muito semelhantes para todas as amostras, sugerindo que o oxigênio não provoque nenhum dos eventos observados sob atmosfera oxidante.

#### 4.2.5 Análise térmica diferencial

Simultaneamente às análises de termogravimetria em atmosfera oxidante ou inerte, medidas de análise térmica diferencial foram efetuadas para as amostras com partículas micro- e nanométricas contendo diferentes cátions orgânicos. A Figura 46 apresenta os resultados coletados.

Figura 46 – Análise térmica diferencial em atmosfera oxidante das amostras (a) micro- e (b) nanométricas; em atmosfera inerte das amostras (c) micro- e (d) nanométricas. Fonte: própria.





Analisando-se a Figura 45, verifica-se a existência de um grande pico exotérmico próximo à temperatura de 300 $^{\circ}\text{C}$ . Mintova et al. (1999) estudaram métodos de síntese de zeólitas de estrutura FAU que foram sintetizadas utilizando o cátion tetrametilamônio (TMA) como direcionador de estrutura. Nestes materiais, o cátion TMA se aloca tanto nas cavidades sodalita quanto nas grandes cavidades durante o processo de nucleação. Assim, em análises de DTA, os autores identificaram os picos exotérmicos a 300 $^{\circ}\text{C}$  e 465 $^{\circ}\text{C}$  referentes à saída dos cátions TMA dessas duas localizações, respectivamente, seguida de sua decomposição. Uma vez que as zeólitas do presente trabalho contêm cátions orgânicos devido à troca iônica após a síntese, e não em razão da utilização de cátions orgânicos como agentes direcionadores de estrutura, esses cátions serão encontrados nos sítios das supercavidades e das cavidades sodalita conforme o modelo proposto na Figura 30. Assim, afirma-se que o pico nas proximidades de 300 $^{\circ}\text{C}$  é atribuído à saída e à decomposição dos cátions orgânicos.

O pico referente à saída e à decomposição dos cátions orgânicos é, de acordo com as curvas da Figura 46, globalmente exotérmico. Apesar disso, espera-se que este processo contenha também eventos endotérmicos, visto que o mecanismo de decomposição dos cátions

orgânicos sugerido na primeira etapa da Tabela 23 é de caráter endotérmico – uma vez que o preparo dos cloretos dos cátions alquilamônio lineares por titulação, a reação inversa às suas decomposições, é um processo exotérmico. As reações de caráter exotérmico muito provavelmente consistem em reações posteriores à decomposição dos cátions em aminas: reações de combustão ou polimerização podem ocorrer. Na Figura 46 (b) e (d), em especial, verifica-se que, mesmo em atmosfera inerte, o pico de decomposição dos cátions ainda configura um processo exotérmico. Sugere-se que, não tenha sido efetuada uma purga adequada do oxigênio presente na câmara das análises anteriores, ocasionando um sinal exotérmico.

As curvas da Figura 46 ainda podem ser exploradas a depender do tipo de cátion, da atmosfera da análise e das dimensões das partículas. Verifica-se que o cátion metilamônio, independente da atmosfera e do tamanho de partícula, é eliminado da rede zeolítica à temperatura de 300°C, enquanto o mesmo ocorre aos demais cátions em temperaturas inferiores. Sugere-se que isto aconteça pois os graus de troca das amostras contendo metilamônio são sempre maiores que os graus de troca das demais zeólitas. Os demais cátions, em razão de serem mais extensos, vivenciam impedimentos estéricos mais fortes, alocando-se nos sítios de troca mais acessíveis e, por conseguinte, apresentando o pico de decomposição em temperaturas ligeiramente mais baixas.

Verifica-se também que, quando as amostras possuem cristais nanométricos, a intensidade dos picos é menor. Similarmente ao visualizado por termogravimetria, as zeólitas nanométricas são materiais mais heterogêneos e com menores limitações difusionais, fazendo com que os picos de DTA sejam menos intensos e mais suaves.

#### 4.2.6 XPS

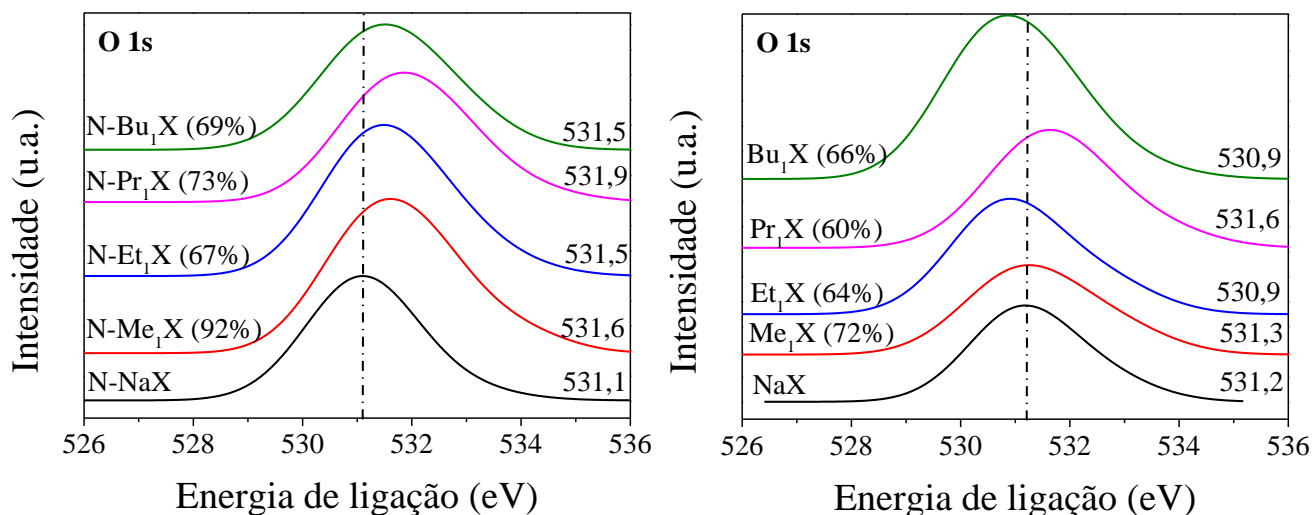
A técnica de XPS foi aplicada com o objetivo de se adquirir informações acerca da basicidade dos sítios ativos das zeólitas micro- e nanométricas, sendo essas sódicas ou trocadas ionicamente.

Nos espectros de XPS obtidos, o elemento de maior interesse para o presente estudo é o oxigênio pois a energia de ligação do O 1s indica, indiretamente, a força básica do elemento e da zeólita como um todo. Quanto menor a energia de ligação do O 1s numa estrutura, maior será sua capacidade de doar o par de elétrons localizado sobre o átomo de oxigênio e, consequentemente, o oxigênio será uma base de Lewis mais forte (TSOU et al., 2004).

A Figura 47 apresenta os espectros de XPS para as linhas do elemento O 1s para as

zeólitas micro- e nanométricas estudadas. A Tabela 25, por sua vez, traz as energias de ligação do O 1s dos catalisadores micro- e nanométricos, bem como seus graus de troca.

Figura 47 – Espectros de XPS da região do O 1s das amostras micro- (a) e nanométricas (b).



Fonte: própria.

(a)

(b)

Tabela 25 - Energias de ligação para o elemento O 1s e graus de troca dos catalisadores micrométricos.

Cátion	Zeólitas micrométricas		Zeólitas nanométricas	
	Grau de troca (%)	Energia de ligação (eV)	Grau de troca (%)	Energia de ligação (eV)
Na	N/A	531,2	N/A	531,1
Me <sub>1</sub>	72,0	531,3	92,4	531,6
Et <sub>1</sub>	63,5	530,9	67,3	531,5
Pr <sub>1</sub>	60,2	531,6	73,3	531,9
Bu <sub>1</sub>	66,2	530,9	68,5	531,5

Fonte: própria.

Analisando-se as energias de ligação do O1s de cada zeólita, verifica-se que não existe uma variação linear da energia de ligação com o aumento do número de carbonos do cátion, semelhantemente a trabalho anterior do grupo que efetuou análises de XPS de zeólitas NaX e NaY microcristalinas trocadas ionicamente com cátions alquilamônio lineares (VIEIRA, 2007;

ALMEIDA, 2009).

A não observação de uma relação linear reside no fato de que as gaussianas das linhas de O1s correspondem à soma de diferentes ambientes químicos do oxigênio. Segundo Almeida et al. (2012), tais ambientes químicos são nomeados: A = MAIO, atribuído aos oxigênios dos ânions aluminato compensados por cátions orgânicos; B = NaAlO, correspondente aos oxigênios dos ânions aluminato compensados por cátions sódio; C = Si-O-Si e; D = SiOH, equivalentes a grupos silanol. Assim, deconvoluções das curvas da Figura 47 precisam ser efetuadas a fim de se avaliar a variação da basicidade de Lewis dos materiais deste trabalho. Não foi possível efetuar este tratamento de resultados, porém a basicidade das zeólitas foi estudada por meio de testes catalíticos, conforme se apresentará no item posterior.

### 4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reação de condensação de Knoevenagel foi conduzida a fim de se avaliar o desempenho dos catalisadores em reação.

Conforme mencionado em Materiais e Métodos, dois meios reacionais com diferentes propósitos foram empregados ao longo da avaliação catalítica: (i) meio reacional I, que consistia em *vials* de 2 mL com volume útil de 1 mL submetidos a aquecimento em banho para a obtenção das conversões ao longo de 1 h; (ii) meio reacional II, o qual consistia em um reator encamisado de 50 mL com volume útil de 20 mL acoplado a um condensador.

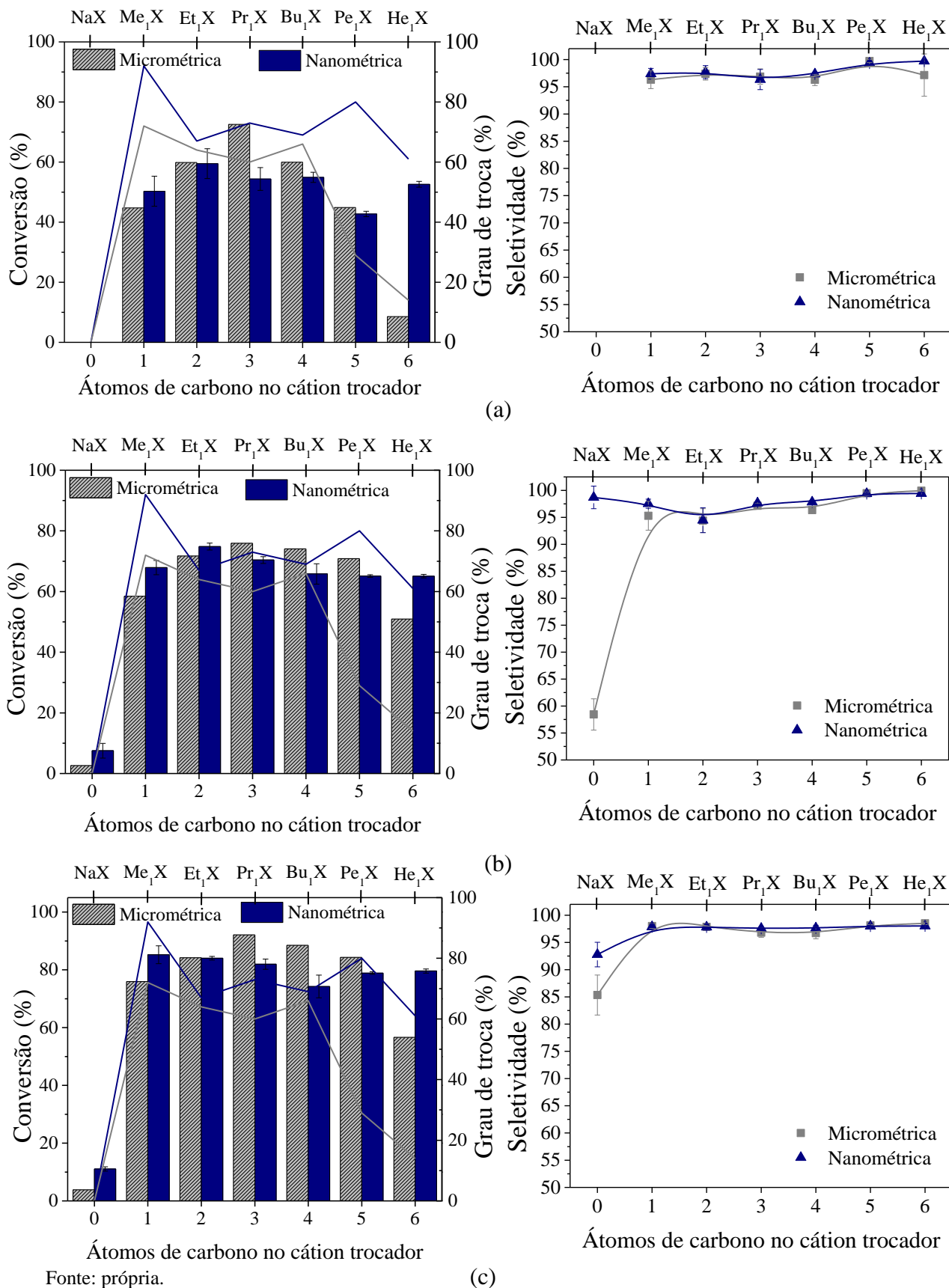
Assim, a discussão dos próximos resultados conterà os dados obtidos em cada meio reacional, bem como o tratamento destes para a estimativa de parâmetros catalíticos.

Neste trabalho, não foram efetuados testes de reuso uma vez que trabalhos envolvendo troca iônica de zeólitas contendo partículas micro- ou nanométricas com cátions alquilamônio já evidenciaram a estabilidade da estrutura durante a reação.

#### 4.3.1 Testes catalíticos no meio reacional I

Os catalisadores – micro- e nanométricos, na forma sódica ou trocados ionicamente – foram testados ao longo da condensação de Knoevenagel às temperaturas de 30, 50 e 70°C. A Figura 48 apresenta as conversões e seletividades obtidas nos testes catalíticos.

Figura 48 – Conversões e seletividades na reação de Knoevenagel às temperaturas de: (a) 30°C; (b) 50°C; (c) 70°C.



Analisando-se a Figura 48, é possível observar que, para as temperaturas de 50 e 70°C, as zeólitas trocadas ionicamente com cátions alquilamônio lineares de cadeias crescentes não apresentam conversões muito distintas, porém são verificados máximos de conversões para os cátions propil- e etilamônio das zeólitas micro- e nanométricas, respectivamente.

Diferenças mais bruscas entre as atividades promovidas por cada cátion são observadas para a temperatura de 30°C, na qual a máxima conversão para a zeólita comercial trocada com propilamônio se destaca, dado que coincide com os máximos parâmetros de cela unitária, determinados por difratometria de raios X.

Os resultados de conversão e seletividade obtidos são similares aos relatados por Vicente (2015) para amostras micro- e nanométricas sódicas e trocadas com o cátion metilamônio e por Almeida (2009) para zeólitas micrométricas trocadas com cátions alquilamônio lineares com graus de troca semelhantes.

Diversos trabalhos (VICENTE, 2015; AWALA et al., 2015; MORALES-PACHECO et al., 2011) relatam que a redução do tamanho das partículas pode promover aumento na atividade catalítica de materiais visto que um menor tamanho de partícula conferirá ao material uma maior área superficial e maior acessibilidade aos sítios catalíticos, reduzindo limitações difusionais durante a reação. Vicente (2015) verificou que cristais nanométricos de zeólita X trocados com cátions metilamônio ramificados – metil-, trimetil- e tetrametilamônio – alcançam conversões mais altas que as equivalentes comerciais ao longo da condensação de Knoevenagel, a mesma reação explorada neste trabalho. Awala et al. (2015) escolheram a reação de desalquilação do 1,3,5-triisopropilbenzeno para avaliar cataliticamente zeólitas Y de diferentes diâmetros de cristalito pois o diâmetro desta molécula é maior que o diâmetro de poro da zeólita. Como resultado, os autores observaram que as zeólitas com menores tamanhos de partícula apresentavam as maiores atividades. Morales-Pacheco et al. (2011) também escolheram a reação de craqueamento do 1,3,5-triisopropilbenzeno, verificando novamente que partículas menores são mais ativas que outras de maior tamanho. Outros trabalhos também destacam o potencial de partículas menores para ganhos catalíticos (INAGAKI et al., 2014; KONNO et al., 2013; ROWNAGHI et al., 2012).

No entanto, dentre os catalisadores testados no meio reacional I, apenas 4 de 7 zeólitas X nanométricas apresentaram conversões iguais ou superiores às de suas análogas micrométricas – aquelas que contêm os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Me}_1$ ,  $\text{Et}_1$  e  $\text{He}_1$  –, o que entra em contradição com as vantagens esperadas para catalisadores com cristais nanométricos. Atribuem-se esses resultados às limitações deste sistema de reações, o qual emprega uma quantidade muito pequena de reagentes e catalisador, provocando erros decorrentes de etapas

como aferição de massas de catalisador próximas ao limite da balança analítica e análise de concentrações possivelmente próximas ao limite de detecção do cromatógrafo a gás. Além disso, as modificações efetuadas nos catalisadores micro- ou nanocristalino são graduais – alterações nos comprimentos das cadeias carbônicas dos cátions de um em um carbono, necessita-se de um sistema de reações mais controlado para distinguir com exatidão o potencial catalítico dos diversos materiais estudados. Apesar de a ideia de se efetuar 6 reações simultaneamente em microrreatores ser benéfica para a tomada de mais resultados em um mesmo intervalo de tempo, eles são úteis somente quando já existe uma grande disparidade entre os desempenhos catalíticos dos materiais, conforme observado, por exemplo, para zeólitas contendo cátions metilamônio ramificados (VICENTE, 2015; ALMEIDA et al., 2010; MARTINS et al. (2008A). Portanto, o sistema reacional II será mais adequado visto que ele não apresenta as deficiências do sistema I.

Todos os catalisadores contendo cátions orgânicos apresentaram seletividades superiores a 95%, uma vez que a condensação de Knoevenagel é uma reação simples, não favorecendo a ocorrência de reações paralelas. Trabalhos que empregaram os cátions metilamônio (VICENTE, 2015; ALMEIDA, 2009) e os cátions alquilamônio lineares (ALMEIDA, 2009) em zeólitas X nano- e micrométricas também obtiveram altas seletividades na mesma reação. Os catalisadores nanométricos demonstraram seletividades equiparáveis às das zeólitas micrométricas, indicando que tanto a diminuição do tamanho de partícula quanto as diferenças estruturais decorrentes dessa redução não influenciaram a seletividade das zeólitas trocadas ionicamente com cátions volumosos, conforme já relatado por outros trabalhos (AWALA et al., 2015).

A última informação a ser extraída da Figura 48 refere-se às zeólitas contendo cátions  $\text{Na}^+$ : observa-se que, quando essas possuem atividade catalítica – em temperaturas a partir de  $50^\circ\text{C}$  –, as zeólitas nanométricas apresentam seletividades superiores às das micrométricas, o que é atribuído a dois possíveis fatores: (i) parte dos produtos talvez se encontre quimissorvida nas zeólitas microparticuladas, não sendo os produtos, portanto, completamente quantificados por cromatografia; (ii) como as conversões de butiraldeído para os materiais microparticulados são menores, as concentrações dos produtos pode estar próxima ao limite de detecção do aparelho, gerando, assim, menores seletividades. O último fator é reforçado pelo fato de que, a altas temperaturas, as seletividades das amostras com partículas micrométricas são mais elevadas: como a conversão é mais alta, a concentração de produtos é mais alta e superior ao limite de detecção do aparelho, originando, portanto, valores de seletividade mais próximos a 100%.

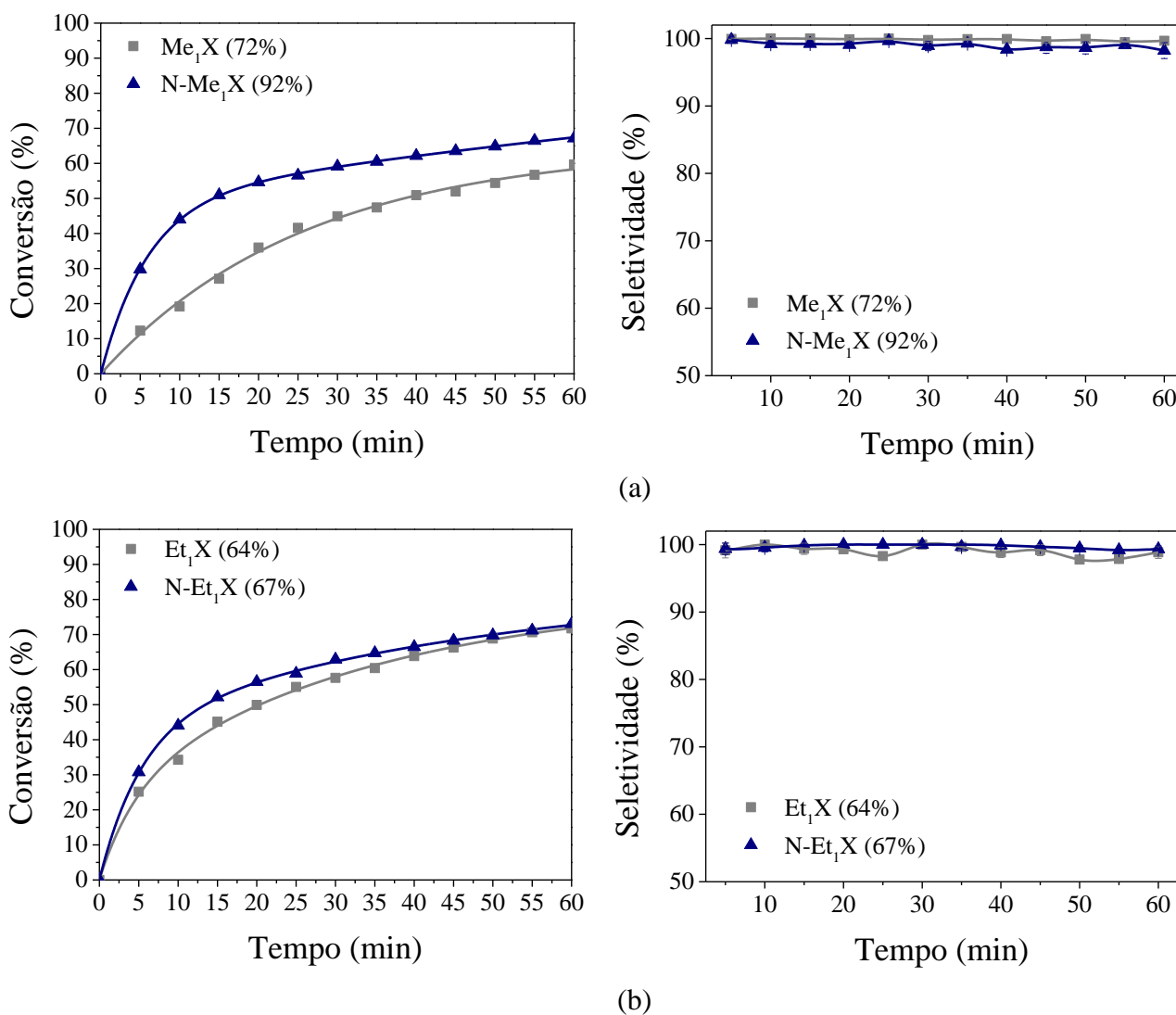


### 4.3.2 Testes catalíticos no meio reacional II – cinética da reação

Os catalisadores micro- e nanométricos também foram avaliados em duplicata no meio reacional II à temperatura de 50°C durante 1 h. A cada 5 minutos, alíquotas foram extraídas para compor as curvas de cinética. Os resultados foram ajustados matematicamente segundo um modelo de curva exponencial de associação, cujas equações encontram-se no Apêndice F.

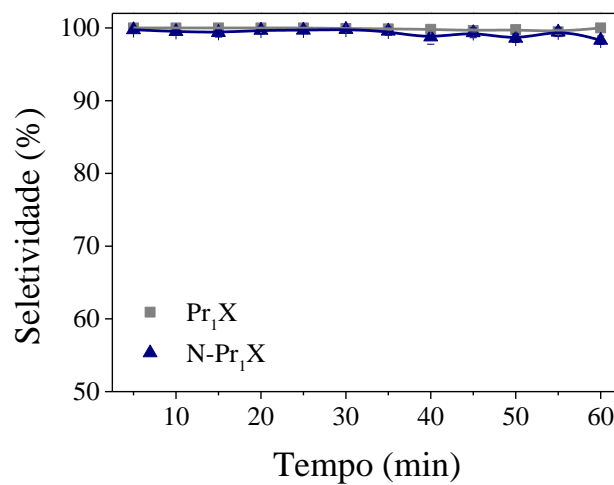
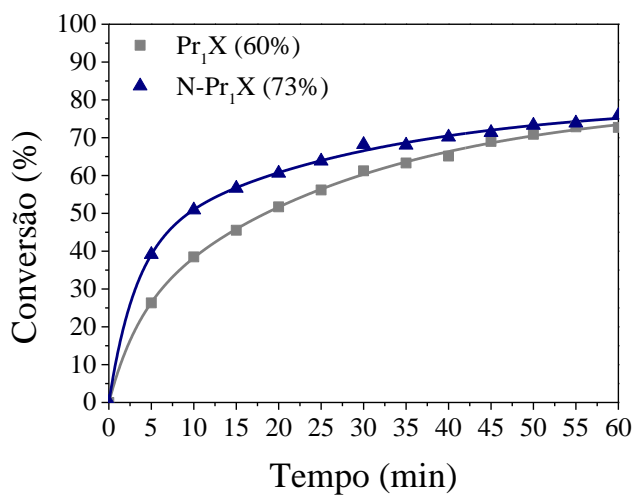
A Figura 49 apresenta as médias das curvas de cinética obtidas para os catalisadores estudados.

Figura 49 – Cinéticas das zeólitas trocadas com cátions: (a)  $\text{Me}_1\text{X}$ ; (b)  $\text{Et}_1\text{X}$ ; (c)  $\text{Pr}_1\text{X}$ ; (d)  $\text{Bu}_1\text{X}$ ; (e)  $\text{Pe}_1\text{X}$ ; (f)  $\text{He}_1\text{X}$ .

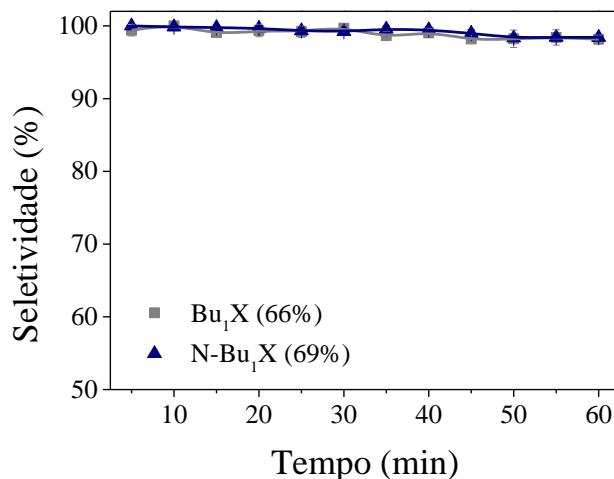
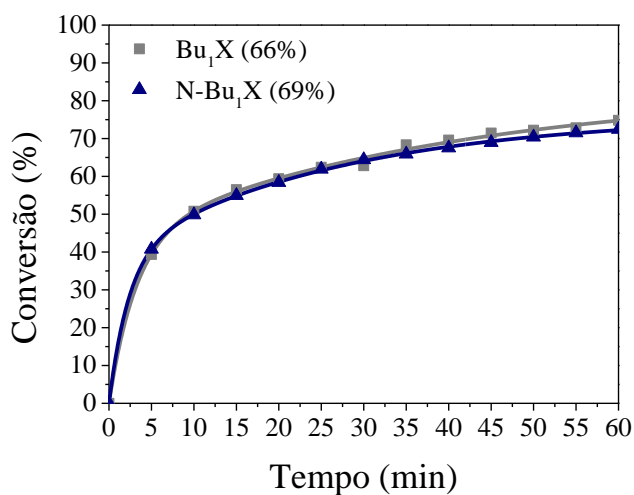


(continua)

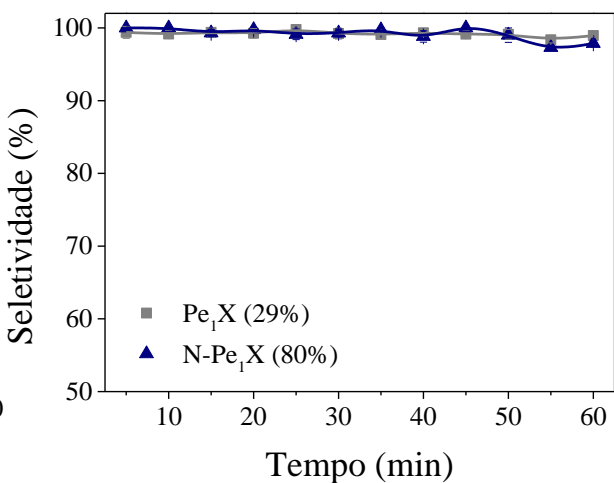
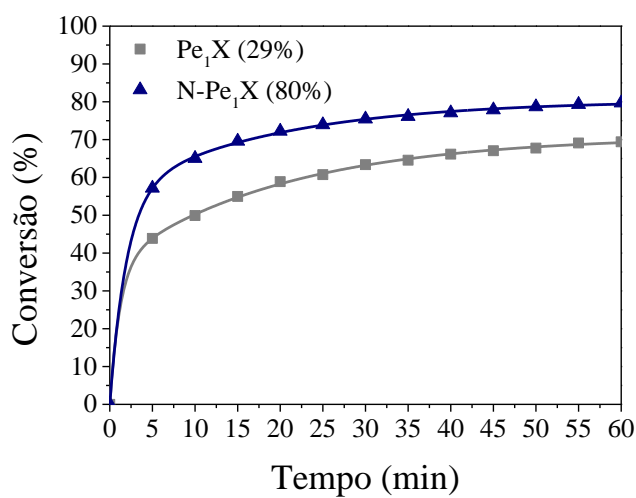
(continuação)



(c)



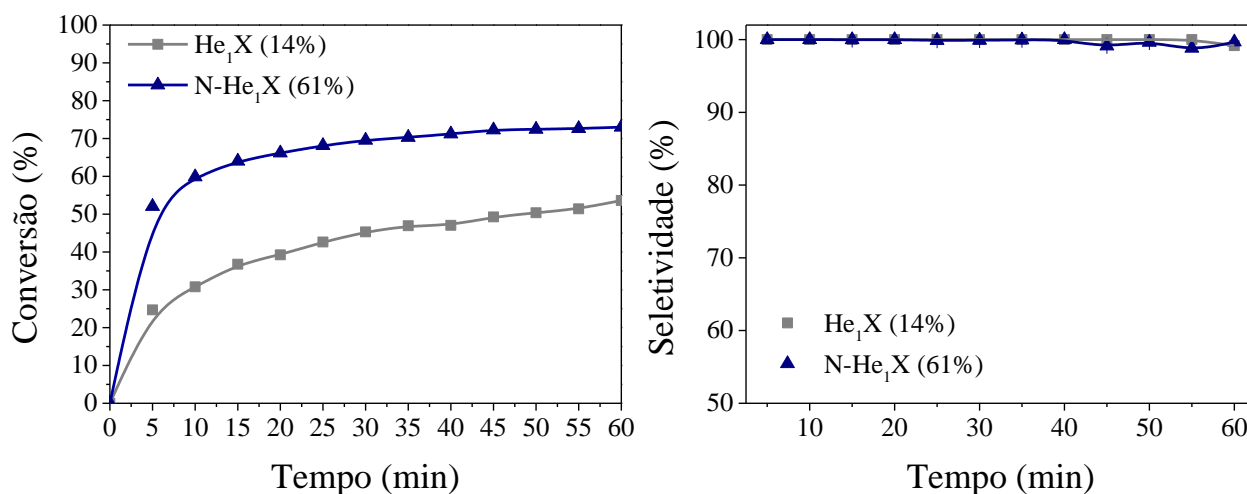
(d)



(e)

(continua)

(continuação)



Fonte: própria.

(f)

As curvas cinéticas da Figura 49 mostram que 5 de 6 zeólitas nanométricas (N-Me<sub>1</sub>X, N-Et<sub>1</sub>X, N-Pr<sub>1</sub>X, N-Pe<sub>1</sub>X e N-He<sub>1</sub>X) são mais ativas que suas correspondentes micrométricas aos 5 minutos de reação. Essa é uma vantagem que pequenos tamanhos de partícula possuem sobre partículas maiores: a maior acessibilidade aos sítios ativos devido a dois motivos: (i) materiais nanométricos possuem um maior volume entre partículas, gerando mesoporosidade secundária; (ii) como as zeólitas nanométricas do corrente trabalho correspondem a materiais que tiveram a etapa de crescimento dos cristais interrompida, é possível que as celas unitárias apresentem deformidades que também facilitam o acesso aos sítios ativos. A maior atividade das zeólitas nanométricas verificada no meio reacional II destoa dos resultados oscilantes obtidos no meio reacional I, indicando, mais uma vez, que o último não é o mais adequado, principalmente quando as modificações efetuadas nos catalisadores são graduais – alterações nos comprimentos das cadeias carbônicas de um em um carbono, como no caso deste trabalho.

Além disso, observa-se que, até o cátion butilamônio, aumentando-se o comprimento da cadeia carbônica do cátion, as diferenças entre as conversões das zeólitas micro- e nanométricas diminuem. A partir do cátion pentilamônio, as zeólitas micrométricas passam a ser menos ativas, o que é devido aos impedimentos estéricos que se intensificam para este comprimento de cadeia nestes materiais, gerando menores graus de troca iônica e, por fim, menores conversões do butiraldeído.

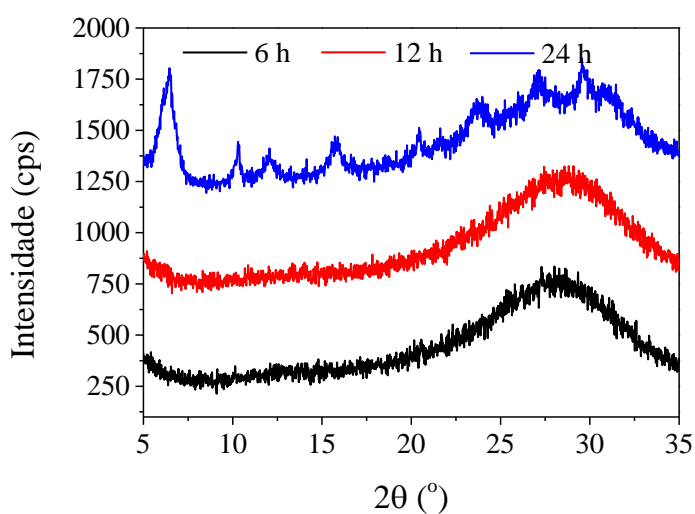
Todos os catalisadores apresentaram seletividades superiores a 95%, em concordância com os resultados obtidos para os testes catalíticos no meio reacional I, uma vez que a condensação de Knoevenagel consiste numa reação simples que apresenta elevadas seletividades.

### 4.3.3 Influência do tempo de síntese sobre a atividade catalítica

Conforme apresentado ao longo deste trabalho, as zeólitas nanométricas sob estudo apresentam ótimas atividades catalíticas mesmo apresentando baixas cristalinidades e microporosidades relativas. Diante deste fato, surgiu a curiosidade de se avaliar se materiais com menores cristalinidades ou até mesmo amorfos apresentariam resultados equiparáveis, visto que alguns pesquisadores, ao acompanhar o crescimento de cristais de faujasita a diferentes tempos, observaram que misturas de aluminossilicatos e materiais cristalinos não apenas podem apresentar atividades catalíticas, como também podem até ser superiores às de materiais com maior cristalinidade (INAGAKI et al., 2014).

Para tal, decidiu-se realizar novas sínteses seguindo o mesmo método de preparo da zeólita nanométrica deste trabalho, porém testando-se diferentes tempos de síntese: 6, 12 e 24 h. Após a síntese, os materiais foram submetidos a troca iônica com o cátion metilamônio. Os materiais sintetizados foram analisados por difratometria de raios X, espectroscopia por energia dispersiva para a determinação dos graus de troca iônica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para se acompanhar a formação dos materiais e também foram avaliados cataliticamente através da reação de condensação de Knoevenagel a 50°C. A Figura 50 traz os resultados coletados pelas técnicas utilizadas.

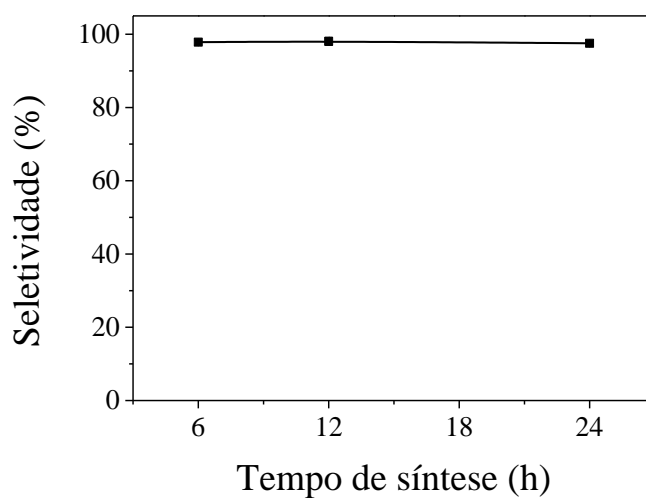
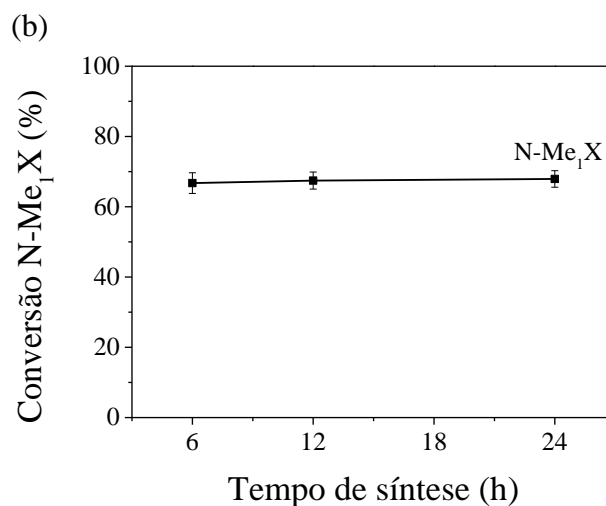
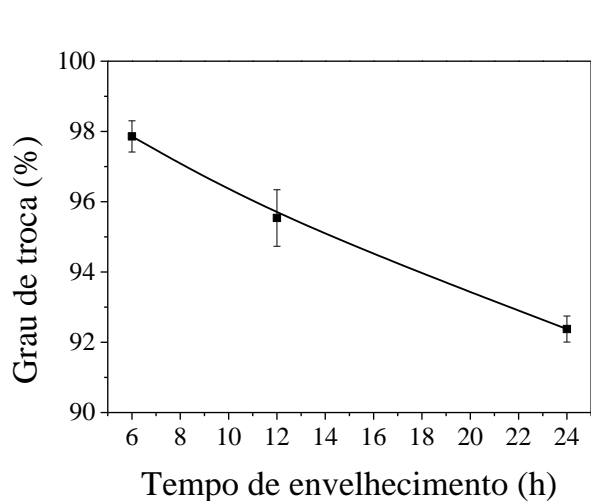
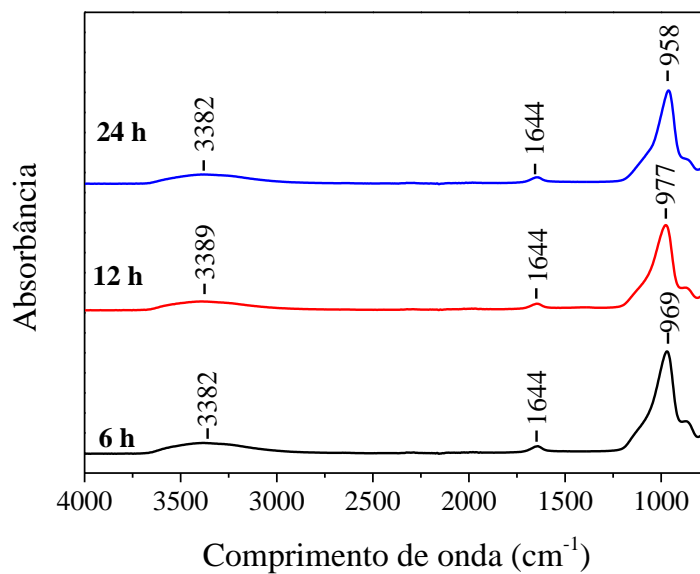
Figura 50 – Caracterizações das sínteses a 6, 12 e 24 h: (a) DRX; (b) espectros de FT-IR; (c) graus de troca; (d) conversões na condensação de Knoevenagel; (e) seletividades na condensação de Knoevenagel.



(a)

(continua)

(continuação)



Fonte: própria.

(e)

Analisando-se a Figura 50 (a), observam-se os picos de Bragg característicos da estrutura faujasita somente na amostra obtida após 24 h de síntese, tendo sido obtidos materiais não cristalinos a 6 e 12 h de síntese. Na Figura 50 (b), entretanto, verifica-se que os espectros de infravermelho são iguais independentemente do tempo de síntese, sendo identificadas as bandas de  $3380\text{ cm}^{-1}$  (grupos  $\text{OH}^{-1}$  estruturais) e  $1640\text{ cm}^{-1}$  (vibração do próton das moléculas de água), os quais fazem referência à presença de moléculas de água (MORALES-PACHECO et al., 2011);  $1070\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de alongamento assimétrico dos tetraedros internos) e  $950\text{ cm}^{-1}$  (vibrações de alongamento assimétrico de ligações externas) (MORALES-PACHECO et al., 2011; VUONG et al., 2010; HOLMBERG et al., 2003). Portanto, através dos espectros de FT-IR, percebe-se que os materiais de 6 e 12 h, aparentemente amorfos por difratometria de raios X, já são compostos por aluminossilicatos que estão em processo de se tornar um material de estrutura FAU. Quando os aluminossilicatos de 6 e 12 h de síntese, bem como a zeólita FAU nanométrica de 24 h de síntese, são submetidos a troca iônica, nota-se que o grau de troca tende a diminuir com o tempo de síntese, indicando que, quanto menor a organização dos materiais, mais aberta e menos rígida é a rede em formação, proporcionando maiores graus de troca, conforme apresenta a Figura 50 (c). Finalmente, os aluminossilicatos apresentam atividade catalítica e seletividade semelhantes à da zeólita faujasita como esperado, conforme descrito na Figura 50 (d) e na Figura 50 (e).

#### 4.3.4 Frequências de reação (TOF)

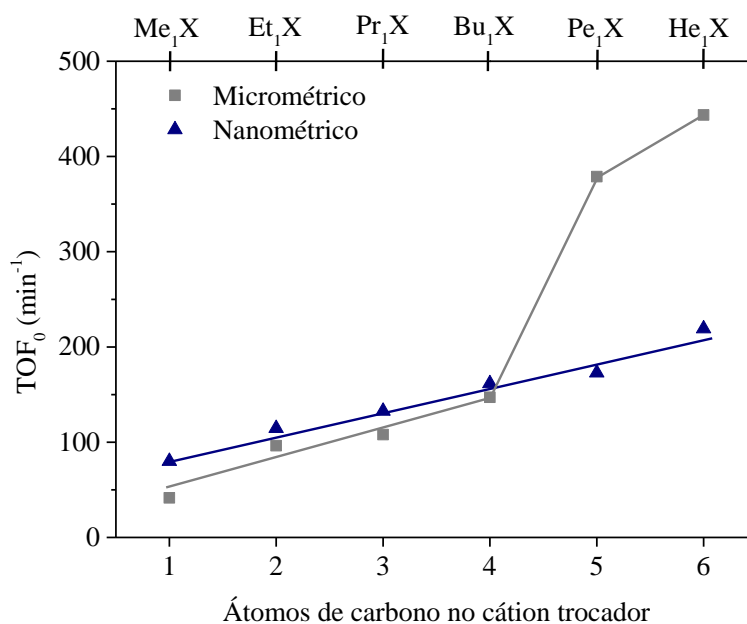
A partir das curvas cinéticas correlacionando tempo de reação e conversão, calcularam-se os valores de  $\text{TOF}_0$  – *turnover frequencies* no tempo zero – utilizando-se a equação (22). Escolheu-se o tempo zero pois, ao início da reação, todos os catalisadores apresentam suas maiores velocidades de reação. Dessa forma, os catalisadores poderão ser comparados no momento em que apresentam seu maior potencial catalítico.

A Tabela 26 exhibe as velocidades de reação no tempo zero e os  $\text{TOF}_0$  calculados para os catalisadores micro- e nanométricos. A Figura 51, por sua vez, apresenta os resultados de  $\text{TOF}_0$  por amostra e em comparação com o volume dos cátions orgânicos, respectivamente. O detalhamento dos cálculos é apresentado no Apêndice G.

Tabela 26 – Valores de  $TOF_0$  obtidos para catalisadores micro- e nanométricos.

Amostra	$r_A _0 = -(dC_A/dt) _0$		$TOF_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
	Micrométrica	Nanométrica	Micrométrica	Nanométrica
Me <sub>1</sub> X	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$	41,6	80,1
Et <sub>1</sub> X	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	96,3	114,5
Pr <sub>1</sub> X	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	108,0	132,7
Bu <sub>1</sub> X	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-3}$	147,1	161,6
Pe <sub>1</sub> X	$3,94 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-3}$	378,9	172,8
He <sub>1</sub> X	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$4,65 \cdot 10^{-3}$	443,6	219,2

Fonte: própria.

Figura 51 –  $TOF_0$  dos catalisadores testados.

Fonte: própria.

Observando-se a Tabela 26, observa-se que as zeólitas nanométricas sempre apresentam velocidades de reação no tempo zero superiores às das micrométricas, o que ratifica que a diminuição do tamanho da partícula produz uma maior acessibilidade aos sítios ativos e uma redução das limitações difusionais dos reagentes e produtos nos poros das zeólitas (VICENTE, 2015). Já na Figura 51, observa-se que tal perfil praticamente se mantém ao se calcular os valores de frequência de reação no tempo zero: os materiais com cristais nanométricos possuem valores de  $TOF_0$  mais elevados até o cátion butilamônio, em concordância com o observado entre zeólitas de partículas micro- e nanométricas trocadas ionicamente com cátions

metilamônio ramificados (VICENTE, 2015). Os  $TOF_0$  das amostras micrométricas contendo cátions pentil- e hexilamônio são mais altos que de suas equivalentes nanométricas pois as primeiras apresentam baixos graus de troca, valor que está contido no número de sítios ativos do denominador da equação (22).

Ainda na Figura 51, é possível ver que o  $TOF_0$  é um parâmetro diretamente proporcional ao comprimento dos cátions, o que representa um índice da basicidade global dos sítios ativos, a qual leva em consideração não apenas a quantidade e força básica dos sítios ativos, mas também a acessibilidade aos sítios. Assim, a metodologia de cálculo de  $TOF_0$  vem a complementar os resultados obtidos por XPS. Além disso, a relação diretamente proporcional entre as frequências de reação no tempo zero e o comprimento dos cátions é interessante pois, em trabalhos anteriores do grupo, relatou-se que o aumento do volume de cátions metilamônio ramificados não produz aumentos no  $TOF_0$ : o cátion metilamônio possui um potencial catalítico mais acentuado que os cátions tri- e tetrametilamônio (VICENTE, 2015; ALMEIDA et al., 2012). Portanto, observa-se que esse padrão não se aplica a cátions alquilamônio lineares visto que as variações nos comprimentos das cadeias desses cátions é muito mais gradual do que de metilamônios ramificados.

A Tabela 27 faz uma breve comparação entre os  $TOF_0$  obtidos por outros autores que estudaram zeólitas contendo o cátion metilamônio. Pode-se perceber que, tanto para a zeólita micro- quanto nanométrica, os  $TOF_0$  calculados neste trabalho condizem com trabalhos anteriores.

Tabela 27 – Valores de  $TOF_0$  obtidos por diferentes trabalhos na reação de condensação de Knoevenagel.

Zeólita	$TOF_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )		
	Trabalho atual	Vicente (2015)	Almeida et al. (2012)
$\text{Me}_1\text{X}$	41,6	48,2	49,7
$\text{N-Me}_1\text{X}$	80,1	71,2	N/A

Fonte: própria.



## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho estudou o efeito de cátions alquilamônio lineares como compensadores de cargas em zeólitas X de cristais micro- ou nanométricos, explorando a influência desses cátions sobre as características estruturais das zeólitas, sobre a basicidade dos oxigênios dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  e sobre a atividade catalítica na reação de Knoevenagel.

Ao longo do trabalho, foi possível efetuar a síntese das zeólitas NaX de tamanho nanométrico segundo o método proposto por Vicente (2015), comprovando sua reprodutibilidade. Com a síntese, obteve-se zeólita NaX com ligeira anisotropia com diâmetro de cristalito de 16 nm, cristalinidade relativa de 12%, razão molar Si/Al de 1,5 (EDS), formada por partículas de hábito indefinido de diâmetro médio de 426 nm. A zeólita de partículas micrométricas, por sua vez, apresentou diâmetro de cristalito de 103 nm, razão molar Si/Al (EDS) de 1,2 e diâmetro médio de partícula de 2952 nm. Apesar de ter sido identificada somente a presença de átomos de alumínio tetraédrico nas amostras micro- e nanométricas por meio de análise de RMN  $^{27}\text{Al}$ , imagina-se que as primeiras sejam mais bem organizadas a longas distâncias uma vez que o sinal a 60 ppm é mais agudo e intenso. A maior organização das amostras micrométricas foi confirmada pelas análises de RMN  $^{29}\text{Si}$  (HPDEC).

As zeólitas nanométricas sintetizadas, bem como suas análogas micrométricas, foram submetidas a troca iônica com os cloretos dos cátions de interesse. Os catalisadores obtidos foram submetidos a diversas técnicas de caracterização e avaliados cataliticamente ao longo da reação de Knoevenagel, com o intuito de se avaliar a correlação existente entre ambos.

Observou-se que os graus de troca das zeólitas nanométricas são sempre maiores que os das equivalentes comerciais devido ao tamanho de partícula que proporciona maior acessibilidade aos sítios trocáveis. Verificou-se também que, ao aumentar o comprimento da cadeia dos cátions trocadores, o grau de troca de ambas as zeólitas diminui, fato atribuído a impedimentos estéricos nas supercavidades que limitam as trocas iônicas. Entretanto, deve-se citar que, entre as zeólitas nanométricas, essa redução é muito menos brusca, também em razão da maior acessibilidade aos sítios.

A difratometria de raios X demonstrou que, em comparação às zeólitas contendo cátion sódio, as celas unitárias das zeólitas expandem à medida que se inserem cátions mais volumosos pois ocorrem variações nos comprimentos e nos ângulos O-Si-O e O-Al-O, causando alterações na cela.

Todos os materiais estudados apresentaram isotermas do tipo I quando analisadas por fisissorção de nitrogênio, verificando-se que as amostras nanométricas possuem um volume de

microporos menor e uma área superficial um pouco maior que as micrométricas. Além disso, as zeólitas nanométricas apresentaram uma grande porosidade, a qual permitiu que os volumes de microporos dessas zeólitas fossem sempre decrescentes, diferentemente das amostras micrométricas que atingiram um valor mínimo de volume de microporos com o cátion butilamônio.

Medidas de análise termogravimétrica em atmosfera oxidante exibiram dois eventos térmicos principais: dessorção da água fisissorvida seguido da decomposição dos cátions com a temperatura. As zeólitas nanométricas possuem perfis de perda de massa muito mais suaves e menores perdas de massa, propriedades características de materiais com menores limitações difusionais e de materiais com cristais nanométricos, respectivamente. Análises com atmosfera inerte demonstraram que a presença do oxigênio não interfere nos eventos térmicos, visto que os termogramas e suas derivadas em atmosfera inerte e oxidante foram muito semelhantes. Por análise térmica diferencial, identificou-se um pico atribuído à decomposição dos cátions orgânicos localizados nas supercavidades, sendo este um evento exotérmico.

Finalmente, as avaliações catalíticas em reator encamisado demonstraram que as zeólitas com cristais nanométricos são mais ativas que aquelas com cristais micrométricos, confirmando as vantagens de menores tamanhos de partícula em aplicações catalíticas. Todos os catalisadores apresentaram seletividades acima de 95%, visto que a condensação de Knoevenagel é uma reação simples. Além disso, as zeólitas nanocristalinas apresentam velocidades de tempo zero superiores aos das microcristalinas e valores de  $TOF_0$  mais elevados até o cátion butilamônio.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho conseguiu caracterizar as zeólitas de estrutura FAU contendo cátions sódio ou orgânicos por meio de diferentes técnicas. Ainda assim, outras características destes materiais podem ser investigadas, sugerindo-se o emprego das seguintes técnicas ou métodos de tratamento de dados:

- Executar o refinamento de Rietveld das amostras NaX e N-NaX misturadas mecanicamente a um padrão interno amorfo, a fim de se calcular o teor de material amorfo das zeólitas de partida;
- Analisar a zeólita N-NaX utilizando a técnica de porosimetria de mercúrio com e sem extrusão, com o objetivo de se avaliar a existência de macroporos neste material;
- Analisar as zeólitas NaX e N-NaX através de RMN  $^{29}\text{Si}$  com polarização cruzada, a fim de confirmar a existência de grupos silanol possivelmente verificados por ATG e XPS;
- Analisar as zeólitas NaX e N-NaX tratadas com acetilacetona através de RMN  $^{27}\text{Al}$ , com o intuito de confirmar a inexistência de átomos de alumínio octaédrico;
- Efetuar análises de termogravimetria das amostras NaX e N-NaX a baixas taxas de aquecimento (menores que  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ), a fim de verificar se ocorre uma melhor segregação dos picos referentes às diferentes águas de hidratação das zeólitas, determinando as perdas de massa concernentes a cada evento térmico;
- Realizar as deconvoluções das curvas de XPS da região de O1s dos catalisadores estudados;
- Efetuar análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) acoplada a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, com o intuito de se observar os anéis duplos de 6 membros das zeólitas nanométricas, obtendo, assim, uma caracterização mais adequada desses materiais do que a determinada por difratometria de raios-X;
- Testar os catalisadores sintetizados utilizando menores temperaturas ou menores massas de catalisador;
- Efetuar análises de ângulo de contato, a fim de se avaliar a hidrofobicidade dos materiais zeolíticos, a qual pode ter influência sobre a basicidade e sobre a atividade catalítica.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ALABI, W.O.; TOPE, B.B.; JERMY, R.B.; AITANI, A.M.; HATTORI, H.; AL-KHATTAF, S.S. Modification of Cs-X for styrene production by side-chain alkylation of toluene with methanol. *Catalysis Today*: v. 226, 117-123, 2014.
- ALMEIDA, K. A. Zeólita faujasita contendo cátions alquilamônio aplicada à Catálise Básica. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- ALMEIDA, K. A.; LANDERS, R.; CARDOSO, D. Properties of faujasite zeolites containing methyl-substituted ammonium cations. *Journal of Catalysis*, v. 294, 151-160, 2012.
- ARMSTRONG, J. *General, Organic and Biochemistry: an applied approach*. Cengage Learning: Stamford, 2015.
- AUGUSTINE, R. L. *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*. New York: Marcel Dekker, Inc, 1996.
- AWALA, H.; GILSON, J-P.; RETOUX, R.; BOULLAY, P.; GOUPIL, J-M.; VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. Template-free nanosized faujasite-type zeolites. *Nature Materials*, v. 14, 447-451, 2015.
- BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. *Atlas of zeolite framework type 6th revised edition*. Elsevier: Amsterdam, 2007.
- BALBUENA, P. B.; GUBBINS, K. E. Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores. *Langmuir*: v. 9, 1081-1814, 1993.
- BARCZYK, K.; MOZGAWA, W.; KRÓL, M. Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, V. 133, 876-882, 2014.
- BARRER, R. M.; PAPADOPOULOS, R.; REES, L. V. C. Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 29, 2047-2063, 1967.
- BARTHOMEUF, D. Acidity and basicity in zeolites. *Catalysis and adsorption in zeolites*. Elsevier Science, Amsterdam, 157-169, 1991.
- BARTHOMEUF, D. *Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis*. *Catalysis Reviews*: v. 38, 521-612, 1996.
- BARTHOMEUF, D. Conjugate acid-base pairs in zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 88, n. 1, 1984.
- BARTHOMEUF, D. Framework induced basicity in zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, v. 66, 1-14, 2003.

- BEDARD, R. L. Synthesis of zeolites and manufacture of zeolitic catalysts and adsorbents. Zeolites in industrial separation and catalysis. Capítulo 3. Wiley-VCH: Glasgow, 2010.
- BHATIA, S. Zeolite catalysis: principles and applications. CRC Press: 1990.
- BIGI, F.; QUARANTELLI, C. The Knoevenagel Condensation in Water. *Current Organic Chemistry*: v. 9, 31-39, 2012.
- BONELLI, B.; RIBEIRO, M. F.; ANTUNES, A. P.; VALANGE, S.; GABELICA, Z.; GARRONE, E. Al-MCM-41 systems exchanged with alkali-metal cations: FT-IR characterization and catalytic activity towards 1-butene isomerization. *Microporous and mesoporous materials*: v. 54, 305-317, 2002.
- BRECK, D.W. Crystalline molecular sieves. *Journal Chemical Education*, 1964, 41, 678-689.
- BRUCKNER, R. Organic mechanisms: reactions, stereochemistry and synthesis. Springer: Berlin, 2010.
- CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, 59-74, 1998.
- CHAVES, T. F.; PASTORE, H. O.; CARDOSO, D. A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*: v. 161, 67-75, 2012.
- CHAVES, T.F.; PASTORE, H.O.; HAMMER, P.; CARDOSO, D. As-synthesized TEA-BEA zeolite: Effect of Si/Al ratio on the Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*: v. 202, 198-207, 2015.
- CHEN, H.; LI, X.; ZHAO, G.; GU, H.; ZHU, Z. Free radical mechanism investigation of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites X. *Chinese Journal of Catalysis*: v. 36, 1726-1732, 2015.
- COLELLA, C. Ion exchange equilibria in zeolite materials. *Mineralium Deposita*: v. 31, 554-562 (1996).
- CONCEPCIÓN-HEYDORN, P.; JIA, C.; HEREIN, D.; PFÄNDER, N.; KARGE, H. G.; JENTOFT, F. C. Structural and catalytic properties of sodium and cesium exchanged X and Y zeolites and germanium-substituted X zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 162, 227-246, 2000.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v. 34, n. 3, 477-486, 2011.
- CORMA, A.; DÍAZ-CABAÑAS, M. J.; JORDÁ, J. L.; MARTÍNEZ, C.; MOLINER, M. High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings. *Nature*: v. 443, 842-845, 2006.

- DEB, M. L.; BHUYAN, P. J. Uncatalysed Knoevenagel condensation in aqueous medium at room temperature. *Tetrahedron Letters*: v. 46, 6453-6456, 2005.
- DUNN, P. J. The importance of green chemistry in process research and development. *Chemical Society Reviews*: v. 41, 1452-1461, 2012.
- DUQUE, M. del M. S.; ALLAIS, C.; ISAMBERT, N.; CONSTANTIEUX, T.; RODRIGUEZ, J.  $\beta$ -Diketo building blocks for MCRs-based syntheses of heterocycles. *Synthesis of heterocycles via multicomponent reactions*. Springer: New York, 2010.
- FEJES P., HANNUS I., KIRICSI I., VARGA K. Investigation of the skeletal isomerization of cyclopropane on NaY modified by elementary Na. *Acta Phys. Chem*: v. 24, p. 119-130, 1978.
- FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 58. p. 13, 1991.
- FYFE, C. A.; STROBL, H.; KOKOTAILO, G. T.; KENNEDY, G. J.; BARLOW, G. E. Ultrahigh-resolution silicon-29 solid-state MAS NMR investigation of sorbate and temperature-induced changes in the lattice structure of zeolite ZSM-5. *Journal of the American Chemical Society*, v. 110 (11), p. 3373-3380, 1988.
- GEUS, J. W.; VEEN, J. A. R. van. Preparation of supported catalysts. In: SANTEN, R. A. van; LEEUWEN, P. W. N. M. van; MOULIJN, J. A.; AVERILL, B. A. *Catalysis: an integrated approach*, 2<sup>nd</sup> revised and enlarged edition. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2000.
- GOA, Y.; WU, P.; TATSUMI, T. Liquid-phase Knoevenagel reactions over modified microporous titanosilicate ETS-10. *Journal of Catalysis*: v. 224, 107-114, 2004.
- HATHAWAY, P. E.; DAVIS, M. E. Base catalysis by alkali-modified zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 116, 263-278, 1989.
- HATTORI, H. Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, 537-558, 1995.
- HATTORI, H. Solid base catalysts: fundamentals and their applications in organic reactions. *Applied Catalysis A: General*: v. 504, 103-109, 2015.
- HEINEMANN, H. Technological Applications of Zeolites in Catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 23, issue 1-2, 1981.
- HEINZ, H., VAIA, R.A., KRISHNAMOORTI, R. e FARMER, B.L. "Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, lead group structure, and cation exchange capacity". *Chemical of Materials*, v.19, p.59-68, 2007.
- HICKSON, D.A.; CSICSERY, S.M. The Thermal Behavior of Crystalline Aluminosilicate Catalysts. *Journal of Catalysis*, v.10, p. 27-33, 1968.

- HOLMBERG, B. A.; WANG, H.; NORBECK, J. M.; YAN, Y. Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 59, 13-28, 2003.
- HUANG, M.; KALIAGUINE, S. Zeolite basicity characterized by pyrrole chemisorption - An infrared study". *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, v. 88, n. 5, p. 751-58, 1992.
- HUNGER, M. Catalytically active sites: generation and characterization. *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications v. 2. Capítulo 17*. Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- IKEDA, T.; SASAKI, M.; YASUNAGA, T. Kinetic studies of ion exchange of alkylammonium ion for sodium ion in aqueous suspensions of zeolite 4A using the pressure-jump method. *Journal of Physical Chemistry*, v. 87, 745-749, 1983.
- INAGAKI, S.; THOMAS, K.; CLET, G.; WAKIHARA, T.; SHINODA, S. Crystal growth kinetics as a tool for controlling the catalytic performance of a FAU-type basic catalyst. *ACS Catalysis*, v. 4, p. 2333-2341, 2014.
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML online corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins.
- IZA-A. "Zeolite framework types". Disponível em: < <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>>. Acesso: 27/09/2015.
- IZA-B. "Product characterization by NMR". Disponível em: <[http://www.iza-online.org/synthesis/V5\\_2ndEd/NMR.htm](http://www.iza-online.org/synthesis/V5_2ndEd/NMR.htm)>. Acesso: 10/12/2015.
- IZA-C. "Framework Type FAU". Disponível em: < [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xsl?-db=crystal\\_data&-lay=web&-max=25&STC=FAU&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?-db=crystal_data&-lay=web&-max=25&STC=FAU&-find)>. Acesso: 16/12/2015.
- JACOBS, P. A.; UYTTERHOEVEN, J. B. Quantitative infrared spectroscopy of amines in synthetic zeolites X and Y. *Journal of Catalysis*, v. 26, 175-190, 1972.
- JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; CONSTABLE, D. J. C. *Green chemistry and engineering: a practical design approach*. John Wiley and Sons Inc.: Hoboken, 2011.
- JOSHI, U. D.; JOSHI, P. N.; TAMHANKAR, S. S.; JOSHI, V. V.; RODE, C. V.; SHIRALKAR, V. P. Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites. *Applied Catalysis*, v. 239, 209-220, 2003.

- KIKHTYANIN, O.; KELBICHOVÁ, V.; VITVAROVÁ, D.; KUBŮ, M.; KUBIČKA, D. Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. *Catalysis Today*: v. 227, p. 154-162, 2014.
- KIKHTYANIN, O.; KUBIČKA, D.; ČEJKA, J. Toward understanding of the role of Lewis acidity in aldol condensation of acetone and furfural using MOF and zeolite catalysts. *Catalysis Today*: v. 243, p. 158-162, 2015.
- KRESNAWAHJUESA, O.; OLSON, D. H.; GORTE, R. J.; KÜHL, G. H. Removal of tetramethylammonium cations from zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 51, n. 3, p. 175-188, 2002.
- KOKOTAILO, G. T.; REIKERT, L.; TISSLER, A. Phase transformations and changes in lattice parameters of ZSM-5 as a function of Al content and temperature. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 46, p. 821-826, 1989.
- KONNO, H.; TAGO, T.; NAKASAKA, Y.; OHNAKA, R.; NISHIMURA, J.; MASUDA, T. Effectiveness of nano-scale ZSM-5 zeolite and its deactivation mechanism on catalytic cracking of representative hydrocarbons of naphtha. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.175, p. 25–33, 2013.
- KÜHL, G. H. Modification of zeolites. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Capítulo 3. Springer: New York, 1999.
- LARSEN, S. C. Nanocrystalline zeolites and zeolite structures: synthesis, characterization and applications. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, 18464-18474, 2007.
- LIU, H.; XU, W.; LIU, X.; GUO, Y.; GUO, Y.; LU, G.; WANG, Y. Aldol condensation of furfural and acetone on layered double hydroxides. *Kinetics and Catalysis*, v. 51, n. 1, 75-80, 2010.
- LIU, R.; WANG, X.; ZHAO, X., FENG, P. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*, v. 46, p.1664-1669, 2008.
- LOBO, R. F. Introduction to the structural chemistry of zeolites. *Handbook of zeolite science and technology*, Capítulo 3. Marcel Dekker, Inc: New York, 2003.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR, J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 4, 5353-5363, 2005.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, 885-892, 2001.
- MAESEN, T.; MARCUS, B. The zeolite scene. *Introduction to zeolite science and practice*. Capítulo 1. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2001.



- MARTENS, L. R. M.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. Preparation and catalytic properties of ionic sodium clusters in zeolites. *Nature*, v. 315, 568-570, 1985.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, 358-364, 2006.
- MARTINS, L.; BOLDO, R. T.; CARDOSO, D. Ion Exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite. *Microporous and mesoporous materials*, v. 98, 166-173, 2007.
- MARTINS, L.; VIEIRA, K. M.; RIOS, L. M.; CARDOSO, D. Basic catalyzed Knoevenagel condensation by FAU zeolites exchanged with alkylammonium cations. *Catalysis Today*, v. 133-135, 706-710, 2008A.
- MARTINS, L. Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2008B.
- MARTINS, L.; HÖLDERICH, W.; CARDOSO, D. Methylammonium-FAU zeolite: Investigation of the basic sites in base catalyzed reactions and its performance. *Journal of Catalysis*: v. 258, 14-24, 2008.
- McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite Structures. *Studies in surface Science and catalysis*, Capítulo 3. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2001.
- MCLAUCHLIN, A. R. e THOMAS, N. L., "Preparation and characterization of organoclays based on an amphoteric surfactant". *Journal Colloid Interface Science*, v. 321, p.39-43, 2008.
- MINTOVA, S.; VALTCHEV, V. Synthesis of nanosized FAU-type zeolite. *Porous materials in environmentally friendly processes. Studies in surface science and catalysis*, v. 125, Capítulo 18. Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1999.
- MORALES-PACHECO, P.; DOMÍNGUEZ, J. M.; BUCIO, L. Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. *Catalysis Today*, v. 166, n. 1, p. 25-38, 2011.
- MORTIER, W. J.; COSTENOBLE, M. L.; UYTTERHOEVEN, J. B. Location of Cations in Synthetic Zeolites X and Y. I 11. Potassium-Alkylammonium Y Zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, v. 77, n. 24, p. 2880-2885, 1973.
- MORTIER, W. J. Zeolite electronegativity related to physico-chemical properties. *Journal of Catalysis*, v. 55, 138-145, 1978.
- MOURA, A. O.; PRADO, A. G. S. Effect of thermal dehydration and rehydration on Na-magadiite structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 330, p. 392-398, 2009.
- MOZGAWA, W.; KRÓL, M.; BAJDA, T. IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure*, v. 993, 109-114, 2011.

- NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K. Characterization and design of zeolite catalysts: solid acidity, shape selectivity and loading properties. Springer: New York, 2010.
- OGURA, M.; KAWAZU, Y.; TAKASASHI, H.; OKUBO, T. Aluminosilicate species in the hydrogel phase formed during the aging process for the crystallization of FAU zeolite. *Chemistry of Materials*, v. 15, 2661-2667, 2003.
- ON, D. T.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, v, 253, 545-602, 2003.
- ONO, Y. Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals. *Journal of Catalysis*: v. 216, 406-415, 2003.
- ONO, Y.; BABA, T. Selective reactions over solid base catalysts. *Catalysis Today*, v. 38, 321-337, 1997.
- PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. Handbook of zeolite science and technology, Capítulo 1. Marcel Dekker, Inc: New York, 2003.
- PAN, D.; MERSMANN, A. B. How can and adsorption system show phase transition: a case study on the adsorption of p-xylene in ZSM-5. *Studies in Surface Science and Catalysis* v. 62: Characterization of Porous Solids II. Elsevier: Nova Iorque, 1990.
- POCHEN, C.; FRANCIS, G.D. The Deammoniation Reaction of Ammonium X Zeolite. *Journal of Catalysis*, v.61, p. 452-460, 1980.
- REN, X.; WANG, J.; LIANG, J.; ZHANG, W.; JIANG, M. Preparation of acid-base bifunctional MCM-22 zeolite by ultrasonic impregnation for Knoevenagel condensation. *Research on Chemical Intermediates*: v. 41, 5301-5310.
- RENSCHLER, C. L.; ARNOLD JR, C. Generation of hydrophobic zeolite X by exchange with octadecylammonium ion. *Journal of Materials Science Letters*, v. 5, 1169-1171, 1986.
- ROWNAGHI, A.; REZAEI, F.; HEDLUND, J. Selective formation of light olefin by n-hexane cracking over HZSM-5: influence of crystal size and acid sites of nano- and micrometer-sized crystals. *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 528-533, 2012.
- RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; SERRATOSA, J. M., Clay–Organic. Interactions: Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. In: AUERBACH, S. M. Handbook layered materials. New York: Marcel dekker, 2004.
- RÜSCHER, C. H.; SALMAN, N.; BUHL, J.; LUTZ, W. Relation between growth-size and chemical composition of X and Y type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 92, 309-311, 2006.
- SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa. *Química Nova*, v. 23, 102-107, 2000.

- SERP, P.; MACHADO, B. Nanostructured carbon materials for catalysis. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015.
- SEYBOLD, P. G. Analysis of the pK<sub>a</sub>s of aliphatic amines using quantum chemical descriptors. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 108, 2849-2855, 2008.
- SHARMA, P.; JEONG, S-J.; HAN, M-H.; CHO, C-H. Influence of silica precursors on octahedron shaped nano NaY zeolite crystal synthesis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 50, 259-265, 2015.
- SHELDON, R. A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. *Chemical Society Reviews*: v, 41, 1437-1451, 2012.
- SHERRY, H. S. The ion-exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite. *The Journal of Physical Chemistry*: 1158-1168, 1965.
- SILVA, J. G. C. da. Introdução à probabilidade. Universidade Federal de Pelotas: Pelotas, 2004.
- SILVA, L. L. da. Síntese da sílica MCM-41 usando um surfactante catiônico polimerizável e avaliação na transesterificação catalítica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- SIMON, A.; KÖHLER, J.; KELLER, P.; WEITKAMP, J.; BUCCHOLZ, A.; HUNGER, M. Phase transformation of zeolites Cs,Na-Y and Cs,Na-X impregnated with cesium hydroxide. *Microporous and mesoporous materials*, v. 68, 143-150, 2004.
- SKOOG, W.; HOLLER, C. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª edição norte-americana. Thomson: São Paulo, 2005.
- SMITH, M. B.; MARCH, J. March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure. John Wiley & Sons: Hoboken, 2007.
- SONG, L.; YU, Y.; LI, Z.; GUO, S.; ZHAO, L.; LI, W. Side-chain alkylation of toluene with methanol over zn-modified KX zeolite. *Journal of the Brazilian Chemical Society*: v. 25, 1346-1354, 2014.
- SOOKNOI, T.; DANUTHAI, D.; LOBBAN, R. G. ; MALLINSON, D. E. R. Desoxygenation of methylesters over CsNaX. *Journal of Catalysis* v. 258, 199-209, 2008.
- STEKROVA, M.; KUMAR, N.; DÍAZ, S.F.; MÄKI-ARVELA, P.; MURZIN, D.Y. H- and Fe-modified zeolite beta catalysts for preparation of trans-carveol from  $\alpha$ -pinene oxide. *Catalysis Today*: v. 241, p. 237-245, 2015.
- SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2004.
- SUN, J.; BONNEAU, C.; CANTÍN, A.; CORMA, A.; DÍAZ-CABAÑAS, M. J.; MOLINER, M.; ZHANG, D.; LI, M.; ZOU, X. The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite. *Nature*: v. 458, 1154-

1158, 2009.

SZMANT, H. H. Organic building blocks of the chemical industry. John Wiley and Sons: Nova Iorque, 1989.

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

THENG, B. K. G.; VANSANT, E.; UYTTERHOEVEN, J. B. Ion exchange in synthetic zeolites I. Ammonium and some of its alkyl derivatives in linde sieves X and Y. *Transactions of the Faraday Society*, v. 64, p. 3370-3382, 1968.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, 5<sup>th</sup> revised edition. Elsevier: Amsterdam, 2007.

TSCHERNICH, R. W. Zeolites of the world. Geoscience Press: Phoenix, 1992.

TSOU, J.; MAGNOUX, P.; GUISET, M.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Catalytic oxidation of methyl-isobutyl-ketone over basic zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 51, p. 123-133, 2004.

UK Surface Analysis Forum. Disponível em: <<http://www.uksaf.org/data/table.html>>. Acesso: 11/09/2015.

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

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

VANSANT, E. F.; UYTTERHOEVEN, J. B. Ion exchange in synthetic zeolites. Part 2 – Thermodynamic formalism for incomplete exchange. *Transactions of the Faraday Society*, v. 67, 2961-2969, 1971.

VANSANT, E. F.; UYTTERHOEVEN, J. B. Ion exchange in synthetic zeolites. Part 2 – Thermodynamic formalism for incomplete exchange. *Transactions of the Faraday Society*, v. 67, p. 2961-2969, 1971.

VICENTE, J. G. P. V. Síntese e Propriedades da Zeólita Faujasita Nanométrica aplicada à Catálise Básica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

VIEIRA, K. M. Preparação e propriedades da zeólita Y contendo cátions alquilamônio lineares. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

- VIEIRA, R. B.; PASTORE, H. O. polyethylenimine-magadiite layered silicate sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 2472-2480, 2014.
- VINCENT, R.; MAN, P.; FRAISSARD, J. Flexibility in zeolites: <sup>29</sup>Si NMR studies of ZSM-5 frame transitions. *Catalysis Letters*, v. 4, p. 75-84, 1990.
- VUONG, G-T.; HOANG, V-T.; NGUYEN, D-T.; DO, T-O. Synthesis of nanozeolites and nanozeolite-based FCC catalysts, and their catalytic activity in gas oil cracking reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 382, 231-239, 2010.
- WANG, Y.; ZHU, M.; KANG, L.; DAI, B. Density functional theory study of side-chain alkylation of toluene with formaldehyde over alkali-exchanged zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*: v. 196, 129-135, 2014.
- WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. *Industrial organic chemistry* 3rd edition. VCH: Nova Iorque, 1997.
- WEITKAMP, J.; PUPPE, L. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Springer: Berlin, 1999.
- WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, 175-188, 2000.
- WU, E. L.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; ROHRMAN, A. C.; KOKOTAILO, G. T. ZSM-5-Type materials. Factors affecting crystal symmetry. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 83, p. 2777-2781, 1979.
- XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. *Chemistry of zeolites and related porous materials*. Wiley: Singapore, 2007.
- YAGI, F.; KANUKA, N.; TSUJI, H.; KITA, H.; HATTORI, H. Preparation of basic zeolite. *Acid-base catalysis II. Capítulo 3*. Elsevier Science BV: Amsterdam, 1994.
- ZAHARRI, N.D., OTHMAN, N., ISHAK, Z.A.M. Effect of zeolite modification via cationic exchange method on mechanical, thermal, and morphological properties of ethylene vinyl acetate/zeolite composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2013, artigo no. 394656, 2013.
- Zeolite Framework Types. Disponível em: <<http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>>. Acesso: 27/09/2015.
- ZHANG, Z.; SHAN, W.; LI, H.; ZHU, W.; ZHANG, N.; TANG, Y.; YU, J.; JIA, M.; ZHANG, W.; ZHANG, C. Side-chain alkylation of toluene with methanol over boron phosphate modified cesium ion-exchanged zeolite X catalysts. *Journal of Porous Materials*: v. 22, 1179-1186, 2015A.
- ZHANG, X. LAI, E. S. M.; MARTIN-ARANDA, R.; YEUNG, K. L. An investigation of

Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst. *Applied Catalysis A*: v. 261, 109-118, 2004.

ZHANG, Y.; DUBE, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Bioresour. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, v. 90, 229-240, 2003.

ZHANG, L.; PHAM, T.N.; FARIA, J.; RESASCO, D.E. Improving the selectivity to C4 products in the aldol condensation of acetaldehyde in ethanol over faujasite zeolites. *Applied Catalysis A: General*: v. 504, p. 119-129, 2015B.

ZHOU, H.; KORELSKIY, D.; LEPPÄJÄRVI, T.; GRAHN, M.; TANSKANEN, J.; HEDLUND, J. Ultrathin zeolite X membranes for pervaporation dehydration of ethanol. *Journal of Membrane Science*, v. 399, 106-111, 2012.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – (a) Comparação entre o número de publicações em catálise ácida e básica e; (b) destaque para o crescente interesse em trabalhos de catálise básica. ....	14
Figura 2 – Esquema de formação de uma estrutura zeolítica. ....	19
Figura 3 – Unidade de construção primária. ....	20
Figura 4 – Exemplos de unidades de construção secundárias. ....	21
Figura 5 – Efeito de peneira molecular em anel de 0,5 nm (CaA): (a) passagem da molécula de n-octano; (b) molécula de isooctano presa no anel. ....	22
Figura 6 – Tipos de seletividade em zeólitas. ....	23
Figura 7 – Carga do oxigênio como função do conteúdo de Al de zeólitas contendo os cátions: (a) H <sup>+</sup> ; (b) Li <sup>+</sup> ; (c) Na <sup>+</sup> ; (d) K <sup>+</sup> ; (e) Rb <sup>+</sup> ; (f) Cs <sup>+</sup> . ....	28
Figura 8 - Relação da carga do oxigênio e eletronegatividade intermediária com a eletronegatividade de componentes usuais de zeólitas (a) X, (b) Y, (c) L, (d) MOR, (e), BEA, (f) ZSM-5. ....	28
Figura 9 – Sistema de canais da estrutura faujasita. ....	30
Figura 10 – Esquemas de isotermas de troca iônica completa: (a) comportamento seletivo; (b) comportamento não-seletivo; (c) comportamento de seletividade reversa. Setas indicam a reversibilidade da reação de troca. ....	35
Figura 11 – Esquemas de isotermas de troca iônica: (d) comportamento seletivo de uma troca incompleta; (e) comportamento não-seletivo de uma troca incompleta; (f) loop de histerese. ....	35
Figura 12 – Mecanismo de reação de condensação aldólica. ....	45
Figura 13 – Reação global da condensação de Knoevenagel. ....	47
Figura 14 – Reação global da transesterificação. ....	49
Figura 15 – Mecanismo de reação de transesterificação para catálise básica heterogênea. ....	50
Figura 16 – Fluxograma do procedimento de obtenção da zeólita X nanométrica. Fonte: própria. ....	53
Figura 17 – Procedimento de preparo dos sais de troca: (a) titulação ácido-base; (b) aferição de pH até o ponto de equivalência. ....	55
Figura 18 – (a) Procedimento experimental de troca iônica; (b) procedimento de recuperação do catalisador e secagem. ....	56
Figura 19 – Reação de condensação de Knoevenagel. ....	64
Figura 20 – Sistemas reacionais para a condensação de Knoevenagel. (a) Reatores batelada; (b) sistema de reator encamisado acoplado a condensador. ....	65

Figura 21 – Cromatograma típico da reação de condensação de Knoevenagel entre butiraldeído e cianoacetato de etila. Fonte: própria .....	66
Figura 22 – Difractogramas das sínteses de zeólita FAU nanométrica: (a) S1 e (b) S2. ....	69
Figura 23 – Micrografias das zeólitas micrométricas comerciais à ampliação de: (a) 10.000 x; (b) 40.000 x. ....	73
Figura 24 - Micrografias das zeólitas nanométricas sintetizadas à ampliação de: (a) 40.000 x; (b) 200.000 x. ....	74
Figura 25 – Distribuição do tamanho de partículas das amostras (a) NaX e (b) N-NaX. ....	75
Figura 26 – RMN <sup>27</sup> Al das amostras NaX e N-NaX. ....	76
Figura 27 – Espectros de RMN <sup>29</sup> Si das amostras (a) NaX e (b) N-NaX.....	77
Figura 28 - Espectros de FT-IR das amostras NaX e N-NaX. ....	80
Figura 29 – Graus de troca iônica obtidos para as zeólitas: (a) micrométricas; (b) nanométricas. ....	81
Figura 30 – Tipos de impedimentos estéricos existentes nas cavidades zeolíticas: (a) tipo 1, conhecido como efeito peneira (fonte: própria) e; (b) tipo 2, existente no interior das supercavidades (fonte: ALMEIDA, 2009, modificado). ....	82
Figura 31 – Correlação entre o volume do cátion trocador e o grau de troca. ....	85
Figura 32 – Volumes realmente ocupados pelos cátions orgânicos nas zeólitas: (a) micrométricas; (b) nanométricas. ....	86
Figura 33 – Difractogramas das zeólitas micro- (a) e nanométricas (b). ....	88
Figura 34 – Parâmetros de cela unitária de zeólitas micro- e nanométricas.....	89
Figura 35 - Relação entre parâmetro de cela unitária e o volume do cátion de compensação das zeólitas. ....	90
Figura 36 – Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> das amostras sódicas (CNTP). ....	92
Figura 37 – Método t-plot (CNTP) aplicado às isotermas de fisissorção das amostras (a) NaX e (b) N-NaX.....	92
Figura 38 – Distribuição de poros pelo método BJH. ....	95
Figura 39 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio para amostras trocadas: (a) micrométricas; (b) nanométricas (CNTP). ....	96
Figura 40 – Volumes de microporo das amostras. ....	98
Figura 41 – Correlação entre o volume ocupado pelos cátions e volume de microporos. ....	99
Figura 42 –Análise termogravimétrica das amostras zeolíticas sódicas: (a) termogramas e (b) derivadas primeiras.....	101



Figura 43 – Deconvoluções dos picos da derivada primeira dos termogramas das amostras: (a) NaX; (b) N-NaX. ....	102
Figura 44 – Termogramas e respectivas derivadas primeiras para as amostras zeolíticas micro- e nanocristalinas trocadas com os cátions: (a) Me <sub>1</sub> ; (b) Et <sub>1</sub> ; (c) Pr <sub>1</sub> ; (d) Bu <sub>1</sub> ; (e) Pe <sub>1</sub> ; (f) He <sub>1</sub> . ....	103
Figura 45 – Comparação entre ATG sob atmosfera oxidante e inerte das amostras: (a) Me <sub>1</sub> X; (b) N-Me <sub>1</sub> X; (c) Et <sub>1</sub> X; (d) N-Et <sub>1</sub> X; (e) Pr <sub>1</sub> X; (f) N-Pr <sub>1</sub> X; (g) Bu <sub>1</sub> X; (h) N-Bu <sub>1</sub> X.....	109
Figura 46 – Análise térmica diferencial em atmosfera oxidante das amostras (a) micro- e (b) nanométricas; em atmosfera inerte das amostras (c) micro- e (d) nanométricas. Fonte: própria. ....	112
Figura 47 – Espectros de XPS da região do O 1s das amostras micro- (a) e nanométricas (b). ....	115
Figura 48 – Conversões e seletividades na reação de Knoevenagel às temperaturas de: (a) 30°C; (b) 50°C; (c) 70°C. ....	117
Figura 49 – Cinéticas das zeólitas trocadas com cátions: (a) Me <sub>1</sub> X; (b) Et <sub>1</sub> X; (c) Pr <sub>1</sub> X; (d) Bu <sub>1</sub> X; (e) Pe <sub>1</sub> X; (f) He <sub>1</sub> X.....	120
Figura 50 – Caracterizações das sínteses a 6, 12 e 24 h: (a) DRX; (b) espectros de FT-IR; (c) graus de troca; (d) conversões na condensação de Knoevenagel; (e) seletividades na condensação de Knoevenagel. ....	123
Figura 51 – TOF <sub>0</sub> dos catalisadores testados.....	126

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Zeólitas e diâmetros de poros. ....	21
Tabela 2 – Caráter ácido ou básico de um aluminossilicato a depender da quantidade de ligações SiO em sequência. ....	26
Tabela 3 – Distribuição de sítios cristalográficos por cela unitária em NaX e NaY. ....	31
Tabela 4 – Resumo dos trabalhos envolvendo troca iônica de zeólitas com cátions orgânicos. ....	40
Tabela 5 – Reagentes aplicados na síntese de zeólita NaX nanométrica. ....	52
Tabela 6 – Nomenclatura utilizada para os reagentes ....	54
Tabela 7 – Descrição dos reagentes empregados para preparo dos sais de troca iônica. ....	55
Tabela 8 – Condições de análise das medidas de RMN de <sup>27</sup> Al e <sup>29</sup> Si. ....	61
Tabela 9 – Reagentes empregados na condensação de Knoevenagel. ....	64
Tabela 10 – Diâmetros médios $d_{hkl}$ e cristalinidades relativas. ....	70
Tabela 11 – Rendimentos das sínteses nanométricas. ....	71
Tabela 12 - Razões Si/Al das amostras sódicas micro- e nanométrica determinadas por EDS. ....	72
Tabela 13 – Dimensões dos sinais das amostras nos espectros de RMN <sup>27</sup> Al. ....	76
Tabela 14 – Cálculo da razão molar Si/Al a partir de espectros de RMN <sup>29</sup> Si das amostras NaX e N-NaX. ....	78
Tabela 15 – Volumes e dimensões dos cátions sódio e alquilamônio lineares. ....	83
Tabela 16 – Características estruturais da zeólita X de razão molar Si/Al $\approx 1,2$ . ....	83
Tabela 17 – Volumes ocupados pelos cátions orgânicos nas zeólitas X micro- e nanométricas. ....	86
Tabela 18 – Razões Si/Al obtidas por todas as técnicas. ....	91
Tabela 19 – Resultados das retas obtidas no método t-plot aplicado para as zeólitas NaX e N-NaX. ....	92
Tabela 20 – Principais propriedades das zeólitas NaX e N-NaX. ....	93
Tabela 21 – Volumes adsorvidos aproximados de N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /g) por amostra para diferentes pressões relativas (CNTP). ....	99
Tabela 22 – Volumes de microporos e mesoporos das amostras. ....	100
Tabela 23 – Reações de decomposição dos cátions alquilamônio lineares. ....	106
Tabela 24 – Perdas de massa de todas amostras por região de perda. ....	108

---

Tabela 25 - Energias de ligação para o elemento O 1s e graus de troca dos catalisadores micrométricos. ....	115
Tabela 27 – Valores de TOF <sub>0</sub> obtidos para catalisadores micro- e nanométricos.....	126
Tabela 28 – Valores de TOF <sub>0</sub> obtidos por diferentes trabalhos na reação de condensação de Knoevenagel. ....	127

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

$2\theta$	Ângulo $2\theta$ em difratometria de raios X
ATG	Análise Termogravimétrica
$a_0$	Parâmetro de cela unitária
$C_A$	Concentração de um reagente A
$C_{A0}$	Concentração de um reagente A ao início da reação
$CT_{\text{teórico}}$	Capacidade de troca iônica
DRX	Difratometria de raios X
DQ	Departamento de Química
EDS	Técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia
$Et_1$	Cátion etilamônio
FAU	Estrutura Faujasita
BEA	Estrutura Beta
$Bu_1$	Cátion butilamônio
$d_{hkl}$	Diâmetro de domínio cristalográfico
$d_p$	Diâmetro de poro
$\phi_i$	Diâmetro interno dos poros zeolíticos
$\phi_a$	Diâmetro de acesso dos poros zeolíticos
GT	Grau de troca
$\eta$	Número de sítios trocáveis por grama
$\eta_S$	Número de sítios trocáveis da supercavidade por grama
$\eta_T$	Número de sítios trocáveis totais por grama
Hkl	Índices de Miller
$He_1$	Cátion hexilamônio
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin (UNICAMP)
IZA	International Zeolite Association
$K_a$	Constante de ionização do ácido
$K_b$	Constante de ionização da base
$K_w$	Constante de ionização da água
$\lambda$	Comprimento de onda do aparelho de DRX
LabCat	Laboratório de Catálise (UFSCar)

---

LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores (UFAL)
$m_{\text{cat}}$	Massa de catalisador
$\text{Me}_1$	Cátion metilamônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N-	Prefixo utilizado para designar zeólitas nanométricas neste trabalho
$N_{\text{AS}}$	Número de mols de sítios ativos totais em uma dada massa de catalisador
NaX	Zeólita X na forma sódica
NaY	Zeólita Y na forma sódica
$N_{\text{S}}$	Número de sítios ativos totais em uma dada massa de catalisador
$P/P_0$	Pressão relativa nas análises de fisissorção de nitrogênio
$\text{Pe}_1$	Cátion pentilamônio
pH	Potencial hidrogênioônico
pKa	Cologaritmo do $K_a$
pOH	Potencial hidroxiliônico
$\text{Pr}_1$	Cátion propilamônio
$r_{\text{A}} _{t=0}$	Velocidade de reação no tempo zero
$S_{\text{int}}$	Eletronegatividade intermediária
t	Espessura média da camada de nitrogênio adsorvido
T	Temperatura
TOF	<i>Turnover frequency</i>
$V_{\text{C}}$	Volume do cátion orgânico
$V_{\text{meso}}$	Volume de mesoporos
$V_{\text{micro}}$	Volume de microporos
$V_{\text{m}}^{\text{T}}$	Volume total disponível nos poros das zeólitas
$V_{\text{Na}^+}$	Volume do cátion sódio
$V_{\text{OC}}$	Volume máximo a ser ocupado pelos cátions na zeólita
$V_{\text{OC}}^{\text{S}}$	Volume efetivamente ocupado pelos cátions na zeólita
$V_{\text{P}/\text{P}_0 = 0,98}$	Volume de $\text{N}_2$ adsorvido quando a pressão relativa é igual a 0,98
$V_{\text{V}}^{\text{S}}$	Volume de vazios na zeólita
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFScar	Universidade Federal de São Carlos
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USY	Zeólita <i>Ultra-Stable Y</i> , de estrutura FAU e razão molar Si/Al $\geq 5,6$

---

X	Zeólita X, de estrutura FAU e razão molar Si/Al = 1,3
X <sub>A</sub>	Conversão de um reagente A
Y	Zeólita Y, de estrutura FAU e razão molar Si/Al = 2,3
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
-δ <sub>i</sub>	Carga parcial negativa localizada sobre um ânion

## ANEXO A

**Desenvolvimento de cálculo para determinação de parâmetros de cela unitária cúbica**

Para a determinação dos parâmetros de cela unitária das zeólitas micro- e nanométricas, empregou-se a metodologia apresentada por Martins (2008).

Sabe-se que a Lei de Bragg para interferência construtiva é expressa por:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad (\text{A.1})$$

Sendo  $d$  a distância interplanar;  $\lambda$ , o comprimento de onda característico da radiação incidente e;  $\theta$ , o ângulo de Bragg.

Sabe-se, também, que o parâmetro de cela unitária  $a_0$  está relacionado à distância interplanar  $d$  em um sistema cúbico pela equação:

$$a_0 = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.2})$$

Sendo  $h$ ,  $k$  e  $l$  os índices de Miller.

Substituindo-se a equação (A.1) na equação (A.2), elevando ambos os membros da equação resultante ao quadrado e isolando-se o termo  $\text{sen}^2\theta$ , obtém-se:

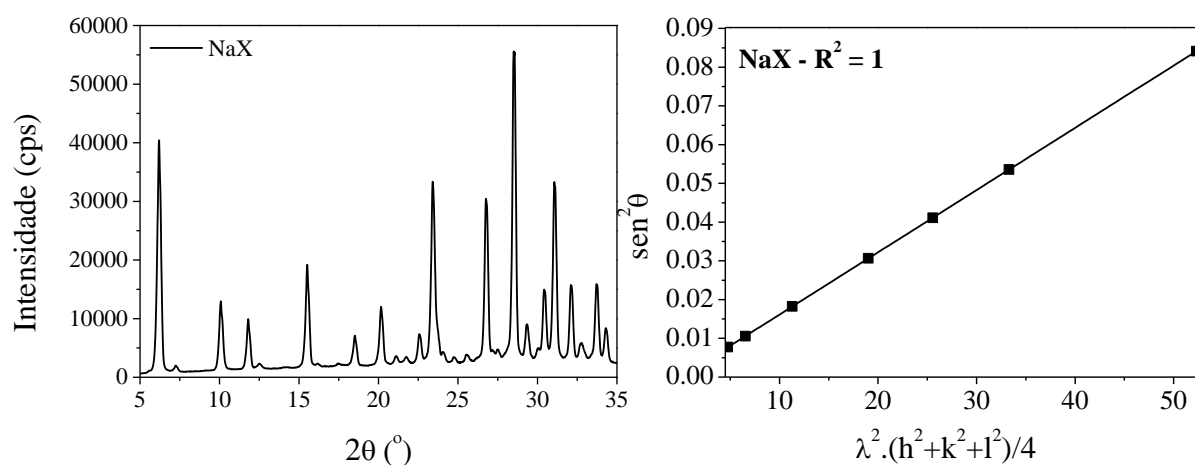
$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \\ (a_0)^2 &= \left[ \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \\ (a_0)^2 &= \frac{\lambda^2}{4 \cdot \text{sen}^2\theta} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \\ \text{sen}^2\theta &= \frac{\lambda^2}{4 \cdot (a_0)^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

A equação (A.3) corresponde a uma equação da reta. Assim, pode-se aplicar o método de mínimos quadrados de modo que o termo  $[\lambda^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)/4]$  seja a abscissa e, o termo  $\text{sen}^2\theta$ ,

a ordenada. A partir do valor da inclinação, determina-se o parâmetro de cela unitária cúbico de cada catalisador, o qual apresenta a mesma unidade do comprimento de onda  $\lambda$ .

A Figura A.1 apresenta o difratograma da amostra NaX e o ajuste linear obtido. Os ajustes dos demais catalisadores podem ser encontrados no Apêndice C.

Figura A.1 – (a) Difratograma da amostra NaX. (b) Ajuste por mínimos quadrados da amostra NaX.



Fonte: própria.

(a)

(b)



## ANEXO B

## Configuração do método para condensação de Knoevenagel em CG

<b>SPL1</b>			<b>Column</b>		
Temperature:	210	°C	Temperature:	180	°C
Injection mode:	Split		Equilibration Time:	1.0	min
Carrier Gas:	He		Column Information:	(RTX-1)	
Flow Control Mode:	Pressure		Serial Number:	958921	
Pressure:	80.9	kPa	Installation Date:	11/02/2008	
Total flow:	141.6	mL/min	Column Max. Temp.:	300	°C
Column Flow:	1.37	mL/min	Length:	29.9	m
Linear Velocity:	31.3	cm/sec	Inner Diameter:	0.32	mm
Purge Flow:	3.0	mL/min	Film Thickness:	3	µm
Split Ratio:	100.0				
INJ. Program:	Pressure		Program Type:	Column Temp	
Rate	Pressure	Hold Time	Rate	Temperature	Hold Time
-	80.9	0.00	-	180.0	4.30
0.00	0.0	0.00	40.00	210.0	7.40
Total Program Time:	0.00	min	Total Program Time:	8.0	min

<b>F1D1</b>			<b>General</b>		
Temperature:	250	°C	Ready Check		
Signal Acquire:	On		Heat Unit:		
Sampling Rate:	40	msec	Column	On	
Stop Time:	8.0	min	SPL1	On	
Delay Time:	0.00	min	F1D1	On	
Subtract Detector:	None		Baseline Drift:		
Makeup Gas:	He		F1D1	Off	
Makeup Flow:	30.0	mL/min	Injection Flow		
H2 Flow:	40.0	mL/min	SPL1 Carrier	On	
Air Flow:	400.00	mL/min	SPL1 Purge	On	
Flow Program	Makeup		Detector APC Flow		
Rate	Flow	Hold Time	F1D1 Makeup	On	
-	30.0	0.00	F1D1 H2	On	
0.00	0.0	0.00	F1D1 Air	On	
Total Program Time:	0.00	min	Total Program Time:	0.00	min
			Auto Flame	On	
			Reignite	Off	
			Auto Zero after Ready	On	

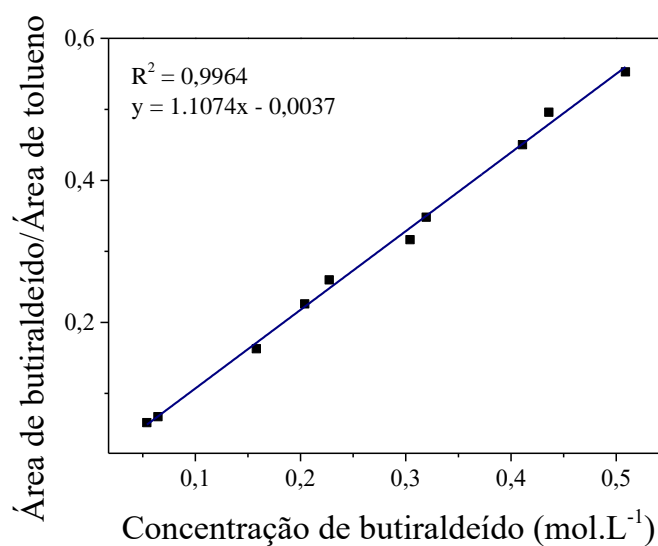
Fonte: Vicente (2015).

## ANEXO C

## Cálculo de Conversões

Para o cálculo das conversões do butiraldeído, prepararam-se várias misturas homogêneas de butiraldeído e tolueno, mantendo-se a quantidade em mols de tolueno fixa – uma vez que ele é empregado como solvente na reação e não é consumido – e variando-se a quantidade em mols de butiraldeído. Em seguida, estas misturas foram analisadas em cromatógrafo a gás segundo o método do Anexo B. Finalmente, construiu-se uma curva analítica que correlaciona concentração de butiraldeído na mistura (abscissa) e razão das áreas dos picos correspondentes ao butiraldeído e ao tolueno (ordenada), respectivamente. A Figura C.1 apresenta a curva analítica construída.

Figura C.1 – Curva analítica para cálculo de concentração de butiraldeído nos testes catalíticos.



A partir da equação linear, pode-se determinar a concentração de butiraldeído das misturas reacionais.

## ANEXO D

### Cálculo de TOF (*Turnover frequency*)

O cálculo dos valores de  $TOF_0$  (*turnover frequency* no tempo zero) de cada catalisador foi efetuado segundo metodologia aplicada por Almeida et al. (2012).

Sabe-se que TOF é um parâmetro que fornece a quantidade de moléculas ou mols de reagente que são transformados por sítio ativo e por tempo. Em termos cinéticos, o TOF pode ser expresso da seguinte forma:

$$TOF = \frac{r_A}{N_{AS}} \quad (D.1)$$

Na equação (D.1),  $r_A$  é a velocidade de reação (mol de reagente.tempo<sup>-1</sup>) e  $N_{AS}$  corresponde ao número de mols de sítios ativos de uma dada massa de catalisador. Assim, deve-se determinar estes parâmetros.

A velocidade de reação pode ser expressa pelo negativo da derivada da concentração ao longo do tempo.

$$r_A = - \frac{dC_A}{dt} \quad (D.2)$$

Uma vez que:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (D.3)$$

Diferenciando a equação (D.3) em relação à variável tempo, obtém-se que:

$$r_A = - \frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (D.4)$$

Assim, para se determinar a velocidade de reação  $r_A$ , é necessário obter a derivada da conversão em relação ao tempo, a qual é calculada mediante a derivação da equação cinética que descreve a reação para cada catalisador. As equações cinéticas em questão são apresentadas no Apêndice F.

Como se deseja calcular o TOF no tempo zero, ou seja, ao início da reação, a derivada de interesse é aquela também no tempo zero.

Para calcular o termo  $N_{AS}$ , por sua vez, utiliza-se a equação (D.5):

$$N_{AS} = \frac{N_S \cdot GT \cdot m_{cat}}{\text{número de Avogadro}} \quad (\text{D.5})$$

Na equação (D.5):

- $N_S$  é o número total de sítios existentes em 1 g de catalisador;
- $GT$  é o grau de troca iônica do catalisador zeolítico. Este fator deve ser considerado pois nem todos os sítios  $N_S$  deverão ser contabilizados no cálculo do TOF, visto que apenas uma parte deles, limitada pelo grau de troca iônica, participará efetivamente da reação;
- $m_{cat}$  é a massa de catalisador empregada nos ensaios reacionais, usada na equação para converter número de sítios ativos de 1 g de catalisador em número de sítios de uma massa conhecida de catalisador e;
- número de Avogadro é igual a  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Este parâmetro é usado para converter número de sítios ativos em mols de sítios ativos.

Os detalhes dos cálculos efetuados para  $TOF_0$  são apresentados no Apêndice G.

## APÊNDICE A

## Planilha de síntese de zeólitas nanométricas

Composição da síntese		
Componente necessário	Composição	Reagente utilizado
Na <sub>2</sub> O	8,5	NaOH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	Aluminato de Sódio (Riedel de Haen)
SiO <sub>2</sub>	10	Aerosil 380
H <sub>2</sub> O	180	H <sub>2</sub> O

Composição Aluminato de sódio (Riedel de Haen)		
Componente	Proporção em massa (g)	Proporção em mols
Aluminato de sódio	1,000	1,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,540	0,500
Na <sub>2</sub> O	0,410	0,625
Na	0,304	1,249

Massa de gel na síntese (g)	Reagente usado	Massa de reagente (g)
300	Aerosil 380	39,2303
	NaOH	37,8772
	Aluminato de Sódio (Riedel)	12,3290
	H <sub>2</sub> O	210,5635
	Total	300,0000

Obs 1:  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH}$

Componente	Razão Molar	Massa Molar (g/mol)	Reagente correspondente	Massa molar do reagente (g/mol)	Mols de reagente	Mols de H <sub>2</sub> O	Mols de Na	Massa reagente (g)	Massa Percentual (%)
Na <sub>2</sub> O	8,5	61,98	NaOH	40,00	14,502	0,000	14,502	580,079	12,6%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	101,96	Aluminato de Sódio (Riedel)	94,41	2,000	1,048	2,498	188,815	4,1%
SiO <sub>2</sub>	10	60,08	Aerosil 380	60,08	10,000	0,000	0,000	600,800	13,1%
H <sub>2</sub> O	180	18,02	H <sub>2</sub> O	18,02	178,952	178,952	0,000	3224,719	70,2%
					<b>Total</b>	180,000	17,000	4594,412	100,0%

Fonte: própria

## APÊNDICE B

### Preparo dos sais de troca de propil- a hexilamônio

Os cloretos de propil-, butil-, pentil- e hexilamônio podem ser adquiridos na forma de sais porém seus valores são muito elevados. Por essa razão, optou-se por sintetizar os sais de troca a partir de suas aminas correspondentes.

O desenvolvimento de cálculos para preparo dos sais de troca iônica foi efetuado para os cloretos de cátions apresentados na Tabela B.1.

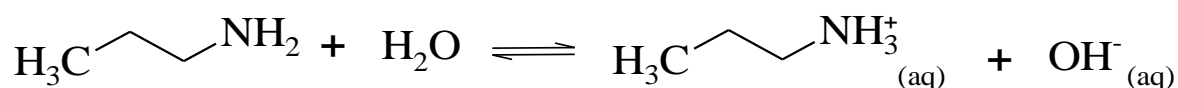
Tabela B.1 – Sais de troca preparados.

Sal de troca	Fórmula química	Amina correspondente
Cloreto de propilamônio	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$	Propilamina
Cloreto de butilamônio	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$	Butilamina
Cloreto de pentilamônio	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$	Amilamina
Cloreto de hexilamônio	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$	Hexilamina

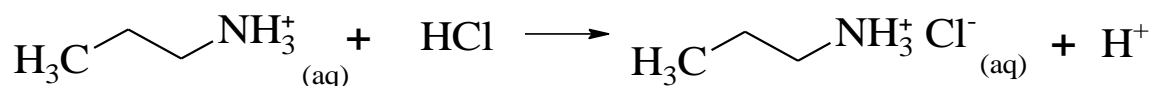
Fonte: própria.

As aminas são conhecidas como bases de Brønsted pois sãoceptoras de íons  $\text{H}^+$ . Assim, quando aminas são dissolvidas em água, o átomo de nitrogênio de sua estrutura se liga ao átomo de hidrogênio da água. Esta reação de ionização faz com que as aminas se protonem e gerem ânions  $\text{OH}^-$ . Por essa razão, soluções aquosas de aminas apresentam pHs acima de 7 (ARMSTRONG, 2015).

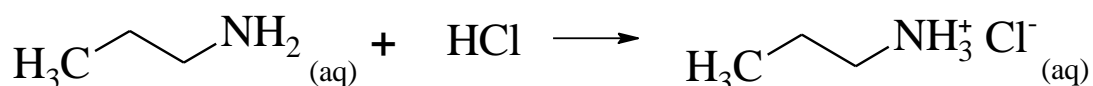
Utilizando-se a propilamina como exemplo, a reação de ionização ocorre da seguinte forma:



Ao entrar em contato com um ácido como, por exemplo, o ácido clorídrico, a amina atrai para si a parte aniônica do ácido, liberando espécies  $H^+$  na solução e abaixando o pH. A reação descrita é apresentada abaixo:



Como reação global, tem-se:



Dois métodos de cálculo podem ser aplicados para o preparo dos sais de troca: o primeiro, leva em consideração a reação global e as proporções estabelecidas entre os componentes dessa reação; o segundo, por sua vez, consiste no cálculo dos parâmetros de titulação de uma base fraca, visto que as aminas da Tabela B.1 são bases fracas e, o ácido clorídrico, um ácido forte (SKOOG et al., 2005). O segundo método deve relacionar concentrações das espécies presentes e o pH resultante. Os resultados de ambos os procedimentos deverão ser condizentes.

A planilha de cálculos do método 1 é apresentada na Tabela B.2.

Tabela B.2 – Propriedades físico-químicas dos reagentes e produtos do preparo de sais de troca.

Composto	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Pureza (%)	Título (%)
n-propilamina	59,11	0,719	98,0	-
n-butilamina	73,14	0,74	99,5	-
n-amilamina	87,16	0,75	99,0	-
n-hexilamina	101,19	0,766	99,0	-
HCl	36,46	1,18	-	37,0
Água	18,00	1	-	-
cloreto de n-propilamônio	95,57	-	-	-
cloreto de n-butilamônio	109,60	-	-	-
cloreto de n-pentilamônio	123,63	-	-	-
cloreto de n-hexilamônio	137,65	-	-	-

Fonte: própria

### Preparo de cloreto de n-propilamônio

**Objetivo:** solução aquosa de cloreto de n-propilamônio

<b>Concentração (mol/L)</b>	4
<b>Volume (mL)</b>	250

Tabela B.3 – Cálculo de volumes de reagentes e produtos para preparo de cloreto de n-propilamônio.

Composto	Razão molar	Volume (mL)	Número de Mols	Massa (g)
cloreto de n-propilamônio	1	250,00	1	-
n-propilamina	1	83,89	1	59,11
HCl	1	83,51	1	36,46
Água	-	82,60	4,59	82,60

Fonte: própria

### Preparo de cloreto de n-butilamônio

**Objetivo:** solução aquosa de cloreto de n-butilamônio

<b>Concentração (mol/L)</b>	4
<b>Volume (mL)</b>	250

Tabela B.4 - Cálculo de volumes de reagentes e produtos para preparo de cloreto de n-butilamônio.

Composto	Razão molar	Volume (mL)	Número de Mols	Massa (g)
cloreto de n-butilamônio	1	250,00	1	-
n-butilamina	1	99,33	1	73,14
HCl	1	83,51	1	36,46
Água	-	67,16	3,73	67,16

Fonte: própria

### Preparo de cloreto de n-pentilamônio

**Objetivo:** solução aquosa de cloreto de n-pentilamônio

<b>Concentração (mol/L)</b>	4
<b>Volume (mL)</b>	200

Tabela B.5 - Cálculo de volumes de reagentes e produtos para preparo de cloreto de n-pentilamônio.

Composto	Razão molar	Volume (mL)	Número de Mols	Massa (g)
cloreto de n-pentilamônio	1	200,00	0,8	-
n-amilamina	1	93,91	0,8	69,73
HCl	1	66,81	0,8	29,17
Água	-	39,28	2,18	39,28

Fonte: própria



### Preparo de cloreto de n-hexilamônio

**Objetivo:** solução aquosa de cloreto de n-hexilamônio

**Concentração (mol/L)**

4

**Volume (mL)**

187

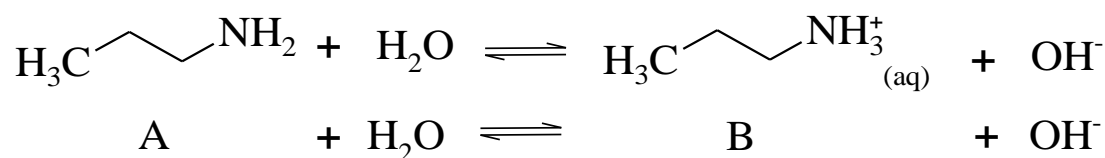
Tabela B.6 - Cálculo de volumes de reagentes e produtos para preparo de cloreto de n-hexilamônio.

Composto	Razão molar	Volume (mL)	Número de Mols	Massa (g)
cloreto de n-hexilamônio	1	187,00	0,748	-
n-hexilamina	1	99,81	0,748	75,69
HCl	1	62,46	0,748	27,27
Água	-	24,73	1,37	24,73

Fonte: própria

Portanto, as células destacadas em verde indicam os volumes necessários para preparar cada solução de troca.

Quanto ao método 2, a reação que regerá os cálculos será aquela que gera a base de Brønsted fraca, ou seja, a reação 1, na qual a amina será denominada espécie A e, sua base de Brønsted conjugada, espécie B:



A constante de ionização da base B,  $K_b$ , é determinada por:

$$K_b = \frac{[B] \cdot [\text{OH}^-]}{[A]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (\text{B.1})$$

Na equação (B.1), [B],  $[\text{OH}^-]$  e [A] são as concentrações de B, A e  $\text{OH}^-$ , respectivamente;  $K_w$  é a constante de ionização da água e;  $K_a$ , a constante de ionização da amina A.

Como  $[B] = [\text{OH}^-]$ ,

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[A]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (\text{B.2})$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{[A] \cdot K_w}{K_a}} \quad (B.3)$$

Entretanto, busca-se o pH teórico da solução para diferentes concentrações de amina. Portanto,

$$pOH = -\log[OH^-] = 14 - pH \quad (B.4)$$

$$pH = 14 + \log \left[ \sqrt{\frac{[A] \cdot K_w}{K_a}} \right] \quad (B.5)$$

Finalmente, para se calcular o pH teórico da solução, necessita-se dos valores de  $[A]$ ,  $K_w$  e  $K_a$ :

$$[A] = \frac{V_A \cdot [A]_0 - V_{HCl} \cdot [HCl]}{V_A + V_{HCl}} \quad (B.6)$$

$$K_w = 1 \cdot 10^{-14} \quad (B.7)$$

$$K_a = 10^{-pKa} \quad (B.8)$$

Nas equações anteriores,  $V_A$  é o volume de amina admitido à solução;  $[A]_0$  é a concentração de amina ao início da solução;  $V_{HCl}$  é o volume de HCl adicionado à solução durante a titulação;  $pKa$  é característico de cada amina, cujo valor é dado pela literatura. A Tabela B.7 contém os  $pKas$  utilizados para os cálculos:

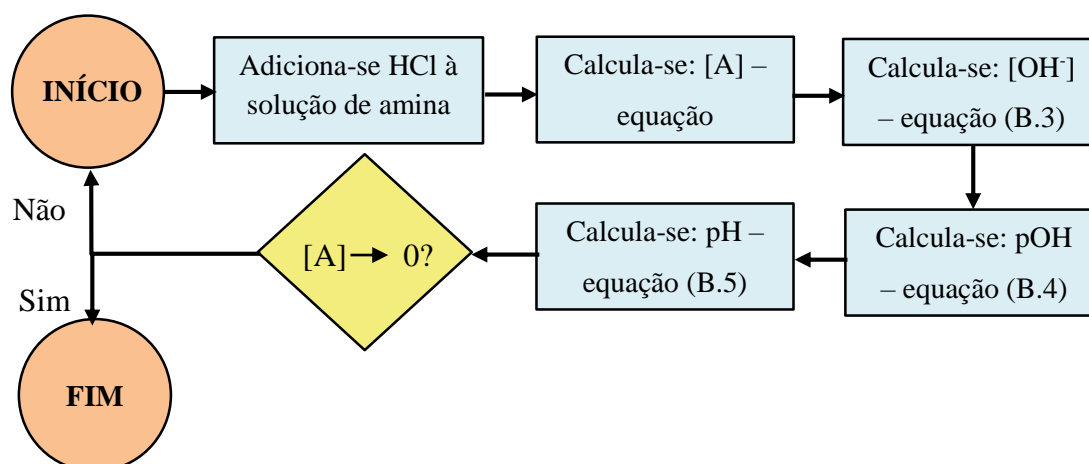
Tabela B.7 –  $pKas$  das aminas utilizadas.

Amina	$pKa$
Propilamina	10,7
Butilamina	10,7
Amilamina	10,6
Hexilamina	10,6

Fonte: Seybold, 2008.

Portanto, o algoritmo de cálculo empregado foi:

Figura B.1– Algoritmo de preparo de soluções de troca.



Fonte: própria.

O algoritmo Figura B.1 pode ser aplicado de duas formas: na primeira, utiliza-se um *solver*, utilizando-se a restrição de que a concentração  $[A]$  tende a zero, variando-se  $[A]$  e  $V_{\text{HCl}}$  e obtendo-se o pH do ponto de equivalência; na segunda, determinam-se todos os parâmetros do algoritmo até  $[A]$  tender a zero. Na última resolução, é possível obter as curvas teóricas de  $V_{\text{HCl}}$  versus pH, podendo esta ser comparada à curva experimental.

Para o cálculo segundo o método 2, utilizaram-se as constantes e/ou valores iniciais para  $V_{\text{HCl}} = 0$  mL, apresentados na Tabela B.8.

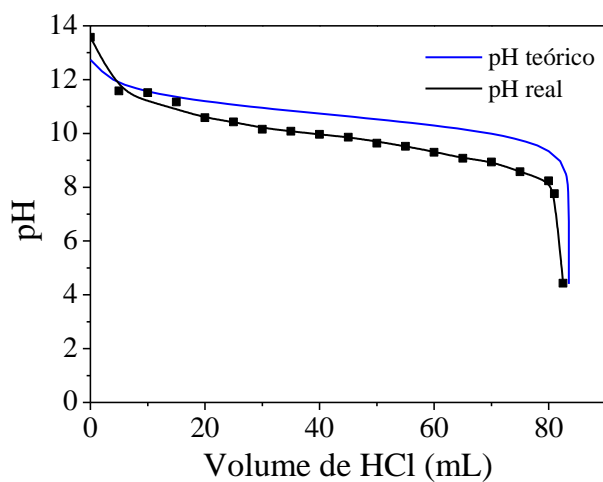
Tabela B.8 – Parâmetros do cálculo de preparo de sais de troca segundo metodologia 2.

Constante ou parâmetro em $V_{\text{HCl}} = 0$	Valor
pKa	De acordo com Tabela B.7
Kw	$1,00 \cdot 10^{-14}$
$[A]_0$ (mol/L)	6,00
$[\text{HCl}]$ (mol/L)	11,97
Volume de A (mL)	166,49

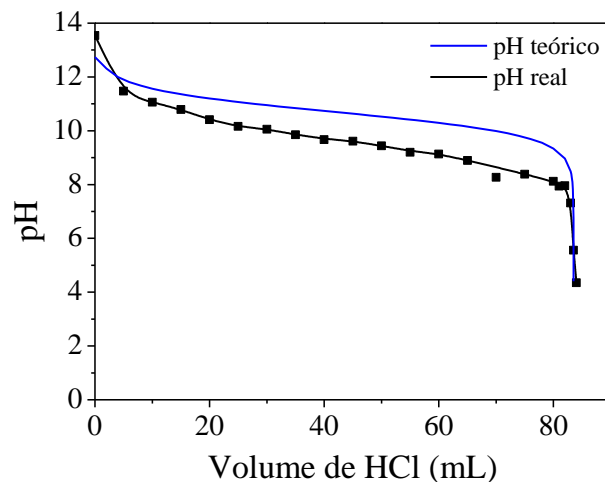
Fonte: própria.

A Figura B.2 apresenta as curvas  $V_{\text{HCl}}$  versus pH teóricas e experimentais.

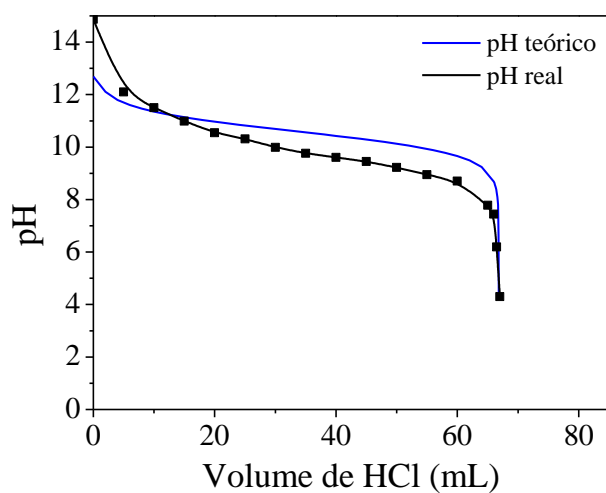
Figura B.2 –  $V_{\text{HCl}}$  versus pH para cloretos de: (a) propilamônio; (b) butilamônio; (c) pentilamônio; (d) hexilamônio.



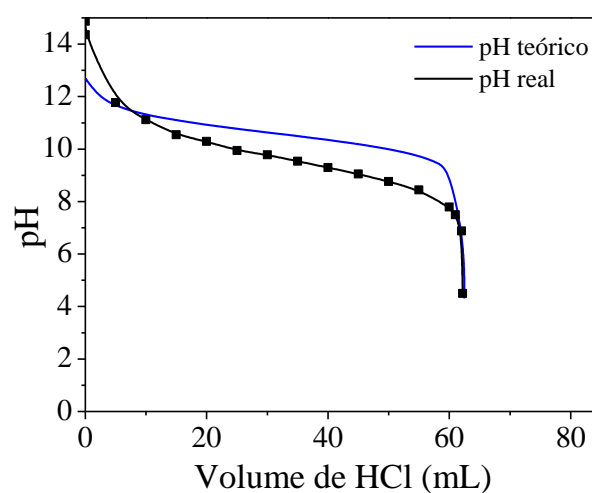
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: própria.

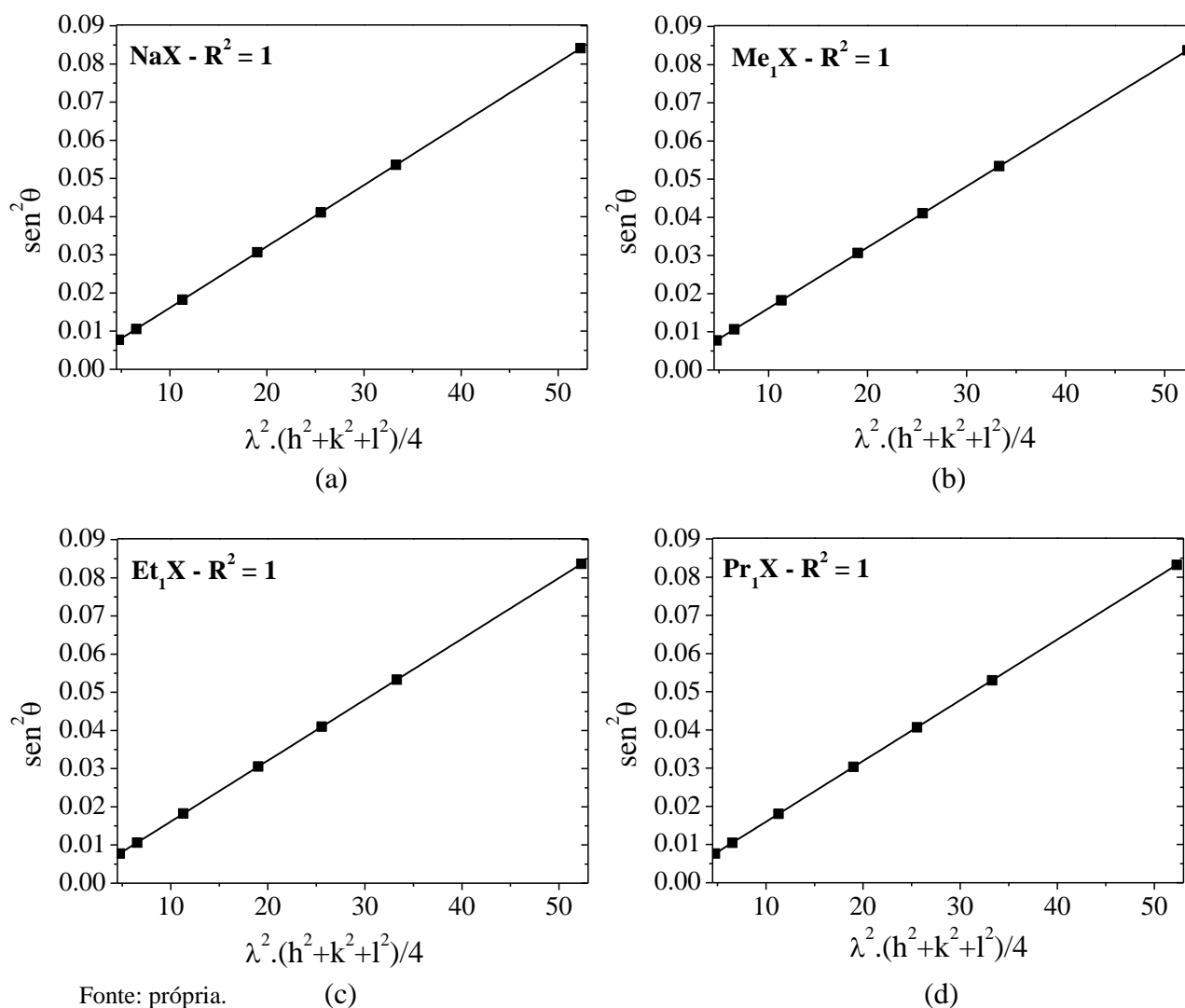
## APÊNDICE C

## Mínimos quadrados para determinação de parâmetros de cela unitária

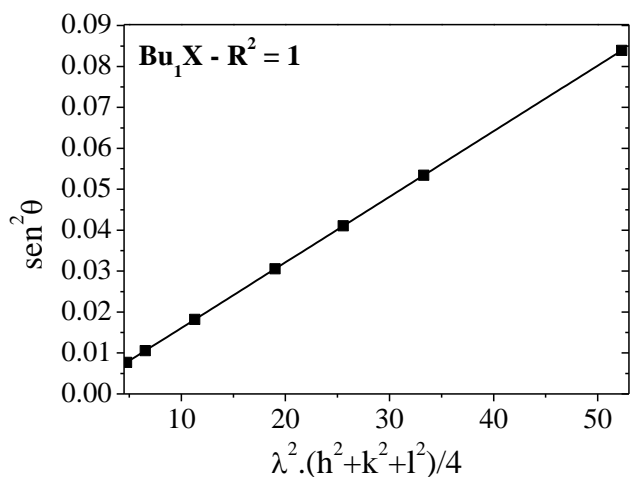
Os ajustes através de mínimos quadrados efetuados para cada catalisador são apresentados na sequência.

## C.1 ZEÓLITAS MICROMÉTRICAS

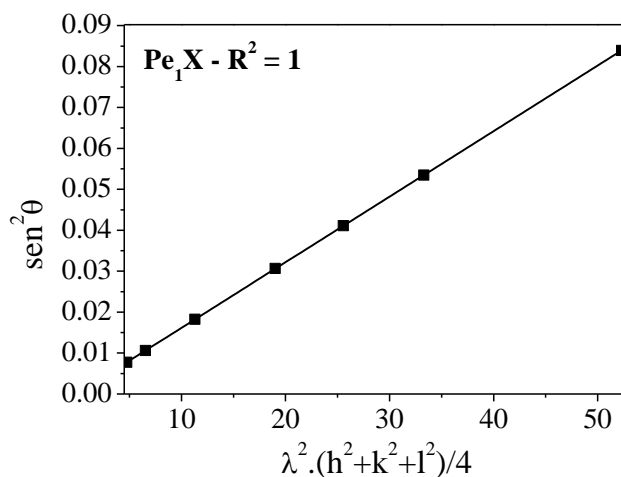
Figura C.1 – Mínimos quadrados para determinação de parâmetros de cela das zeólitas: (a) NaX; (b) Me<sub>1</sub>X; (c) Et<sub>1</sub>X; (d) Pr<sub>1</sub>X; (e) Bu<sub>1</sub>X; (f) Pe<sub>1</sub>X; (g) He<sub>1</sub>X (continua).



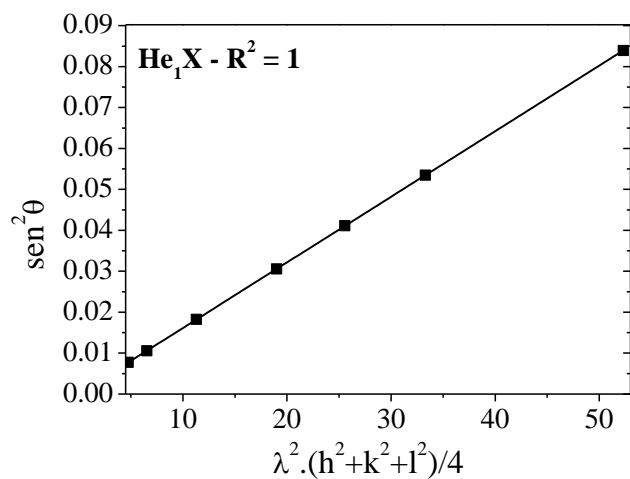
(continuação)



(e)



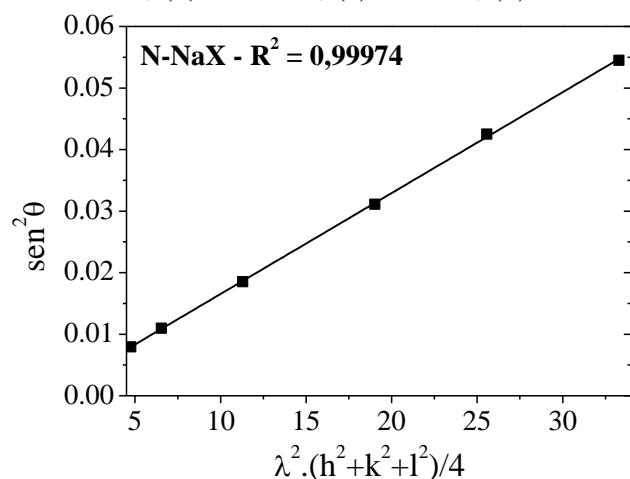
(f)



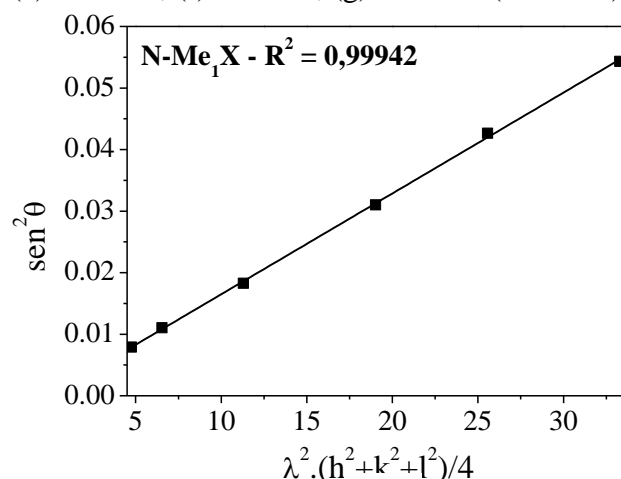
Fonte: própria. (g)

## C.2 ZEÓLITAS NANOMÉTRICAS

Figura C.2 - Mínimos quadrados para determinação de parâmetros de cela das zeólitas: (a) N-NaX; (b) N-Me<sub>1</sub>X; (c) N-Et<sub>1</sub>X; (d) N-Pr<sub>1</sub>X; (e) N-Bu<sub>1</sub>X; (f) N-Pe<sub>1</sub>X; (g) N-He<sub>1</sub>X (continua).

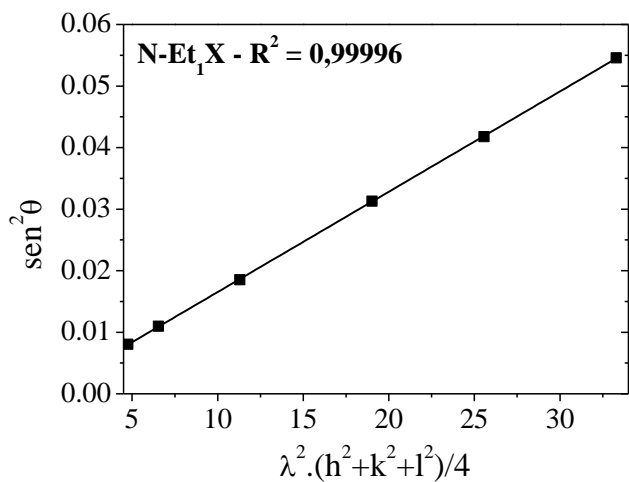


Fonte: própria. (a)

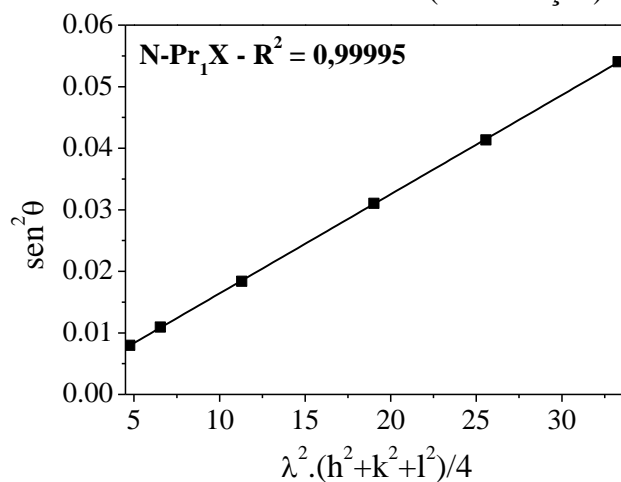


(b)

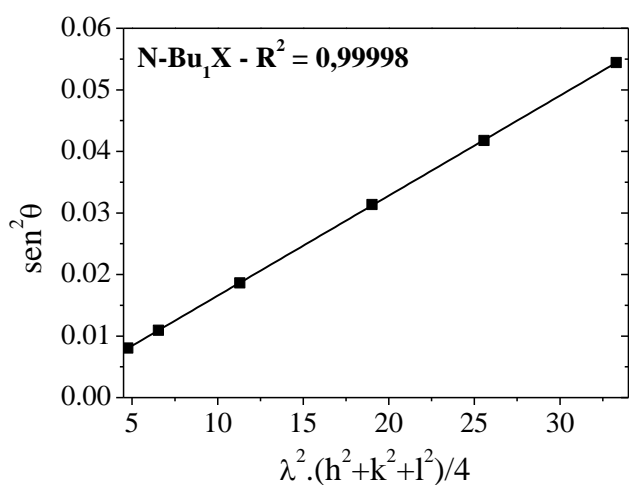
(continuação)



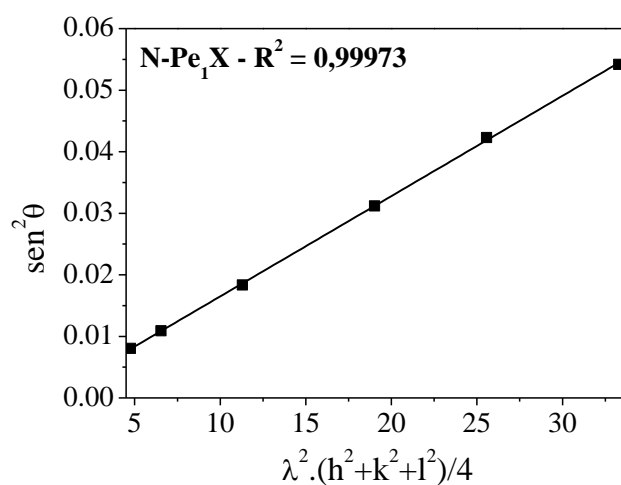
(c)



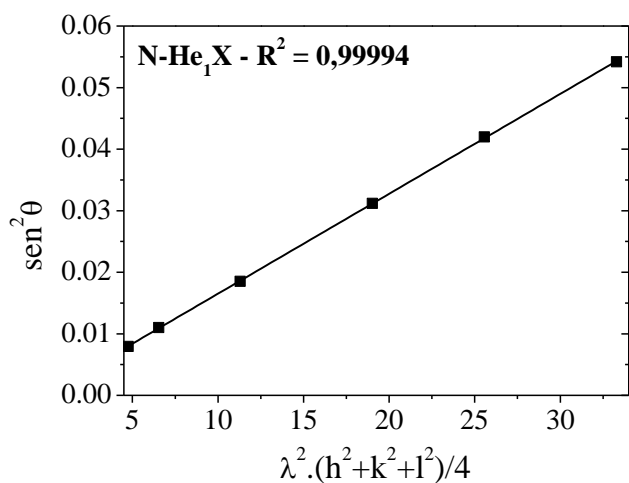
(d)



(e)



(f)



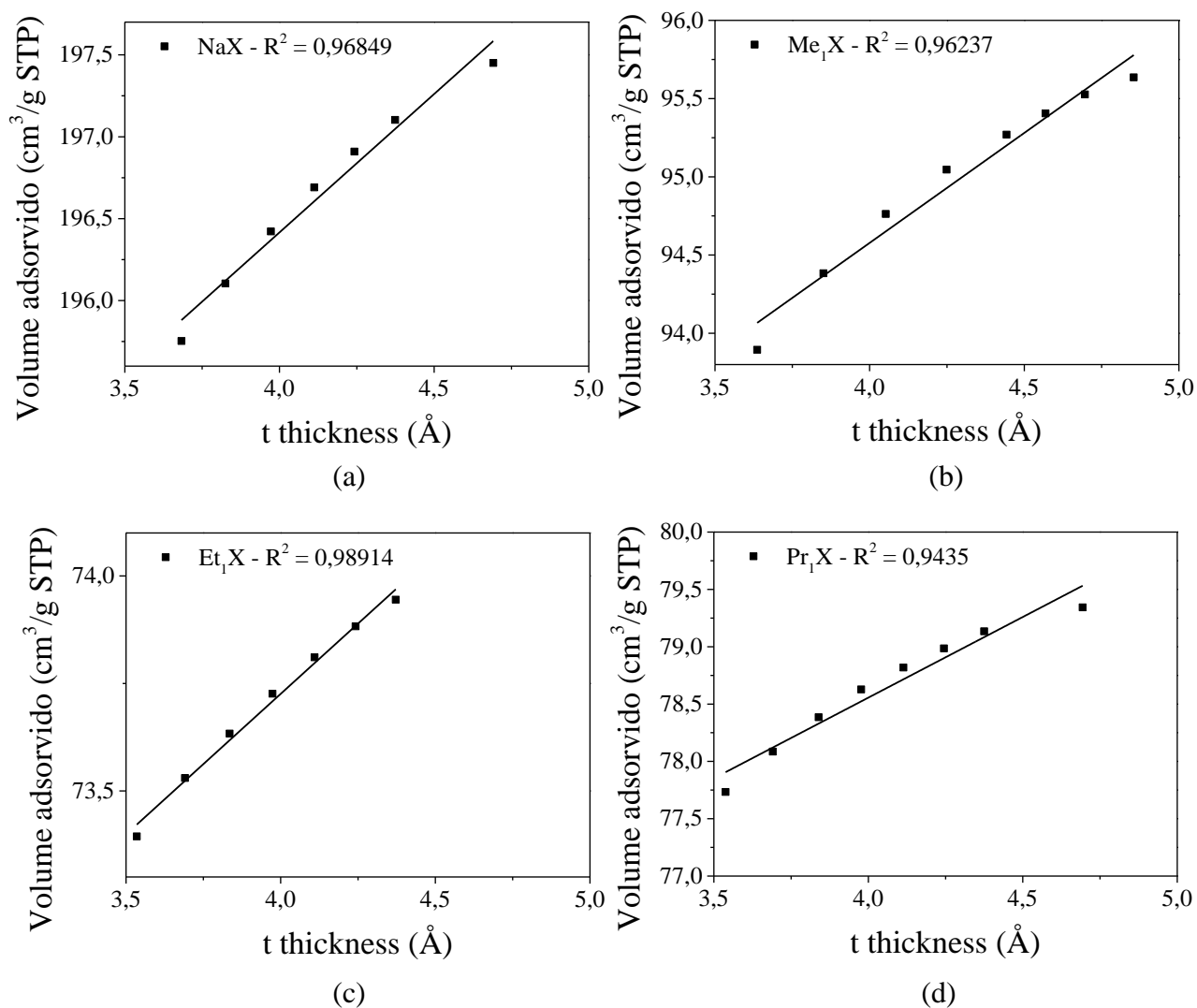
(g)

Fonte: própria.

## APÊNDICE D

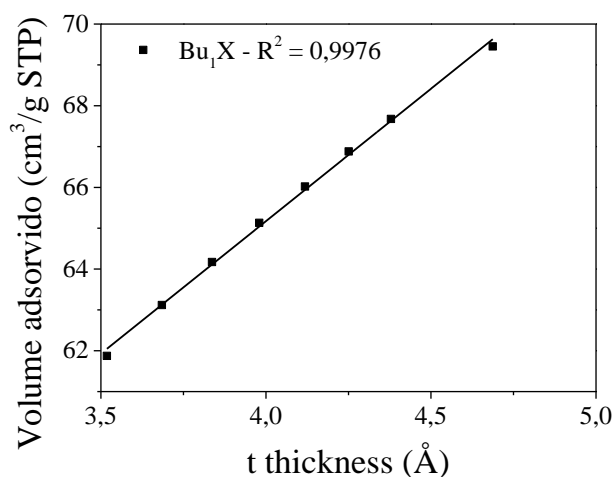
Aplicação do método *t*-plot – Fisissorção de nitrogênioD.1 AJUSTE LINEAR DO MÉTODO *T*-PLOT – AMOSTRAS MICROMÉTRICAS

Figura D.1 - Método *t*-plot aplicado às isotermas das zeólitas: (a) NaX; (b) Me<sub>1</sub>X; (c) Et<sub>1</sub>X; (d) Pr<sub>1</sub>X; (e) Bu<sub>1</sub>X; (f) Pe<sub>1</sub>X; (g) He<sub>1</sub>X.

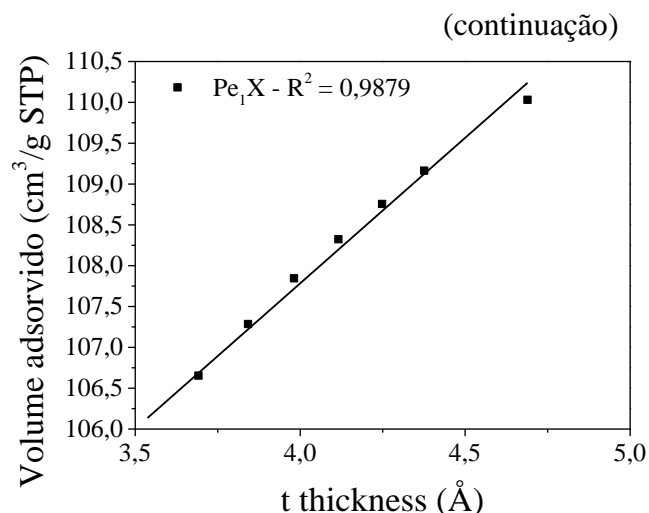


(continua)

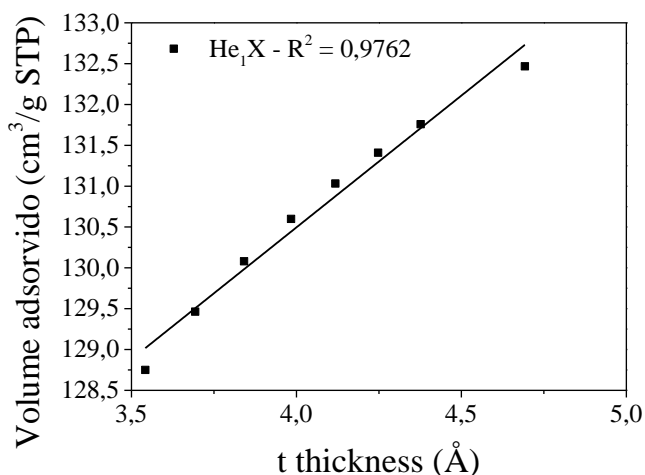




(e)



(f)

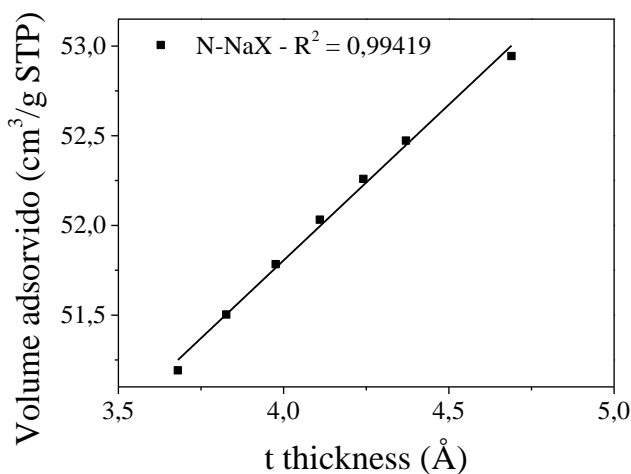


(g)

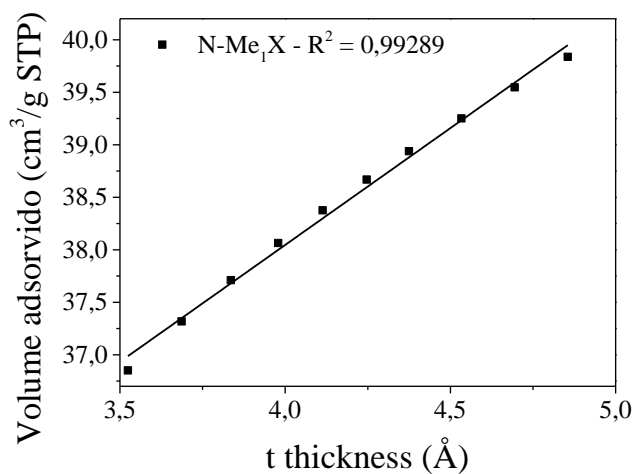
Fonte: própria.

## D.2 AJUSTE LINEAR DO MÉTODO T-PLOT – AMOSTRAS NANOMÉTRICAS

Figura D.2 - Método t-plot aplicado às isotermas das zeólitas: (a) N-NaX; (b) N-Me<sub>1</sub>X; (c) N-Et<sub>1</sub>X; (d) N-Pr<sub>1</sub>X; (e) N-Bu<sub>1</sub>X; (f) N-Pe<sub>1</sub>X; (g) N-He<sub>1</sub>X.



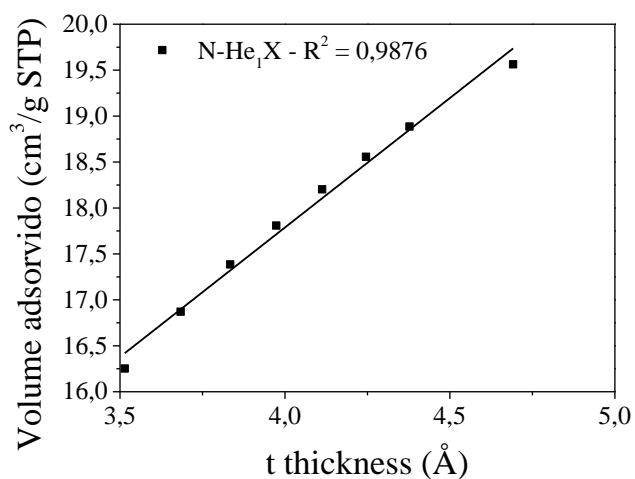
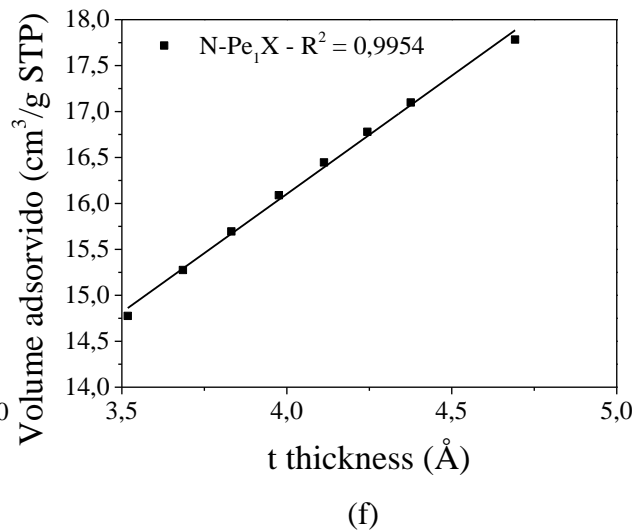
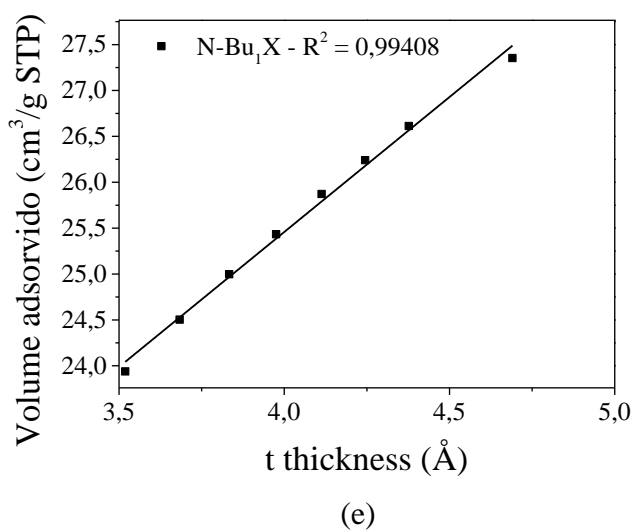
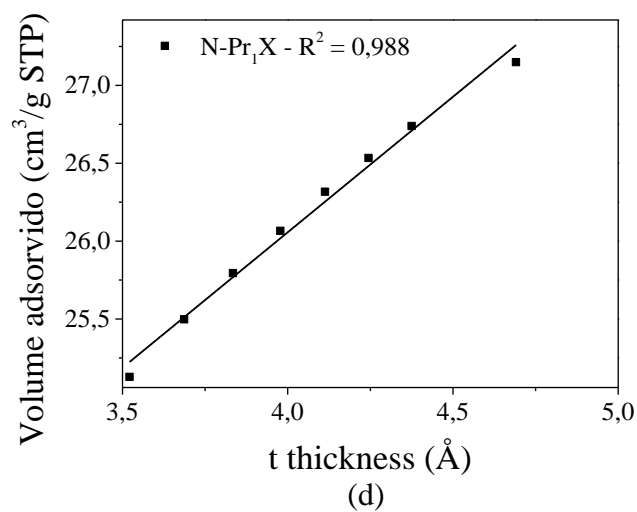
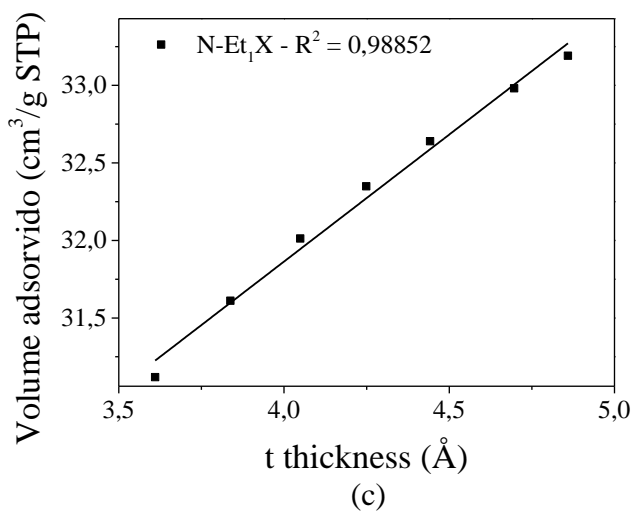
(a)



(b)

(continua)

(continuação)



Fonte: própria.

(g)

## D.3 EQUAÇÕES DA RETA OBTIDAS

Tabela D.1 – Equações da reta obtidas no *t*-plot de todas as amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Intercepto (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Inclinação (Å)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
NaX	189,6574	1,6897	0,9685
Me <sub>1</sub> X	88,9544	1,4058	0,9624
Et <sub>1</sub> X	71,1123	0,6534	0,9891
Pr <sub>1</sub> X	72,9287	1,4068	0,9435
Bu <sub>1</sub> X	39,2256	6,4867	0,9976
Pe <sub>1</sub> X	93,5332	3,5628	0,9879
He <sub>1</sub> X	117,5863	3,2273	0,9762
N-NaX	43,4230	1,7356	0,9889
N-Me <sub>1</sub> X	29,1450	2,2253	0,9929
N-Et <sub>1</sub> X	25,3121	1,6380	0,9885
N-Pr <sub>1</sub> X	19,0973	1,7399	0,9880
N-Bu <sub>1</sub> X	13,6952	2,9408	0,9941
N-Pe <sub>1</sub> X	5,8015	2,5753	0,9954
N-He <sub>1</sub> X	6,5164	2,8179	0,9876

Fonte: própria.

## APÊNDICE E

## XPS

## E.1 COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DOS AJUSTES DAS GAUSSIANAS

Tabela E.1 – Coeficientes de correlação dos ajustes das gaussianas de XPS para catalisadores micrométricos.

Catalisadores micrométricos	Grau de troca (%)	R <sup>2</sup>					
		Si 2p	Al 2p	Na 1s	O 1s	C 1s	N 1s
NaX	N/A	0,9989	0,9956	0,9955	0,9998	N/A	N/A
Me <sub>1</sub> X	72,0	0,9990	0,9964	0,9988	0,9980	0,9986	Não efetuado
Et <sub>1</sub> X	63,5	0,9998	0,9976	0,9982	0,9995	0,9954	0,9963
Pr <sub>1</sub> X	60,2	0,9998	0,9986	0,9956	0,9966	0,9990	0,9973
Bu <sub>1</sub> X	66,2	0,9993	0,9986	0,9944	0,9980	0,9994	0,9898

Fonte: própria.

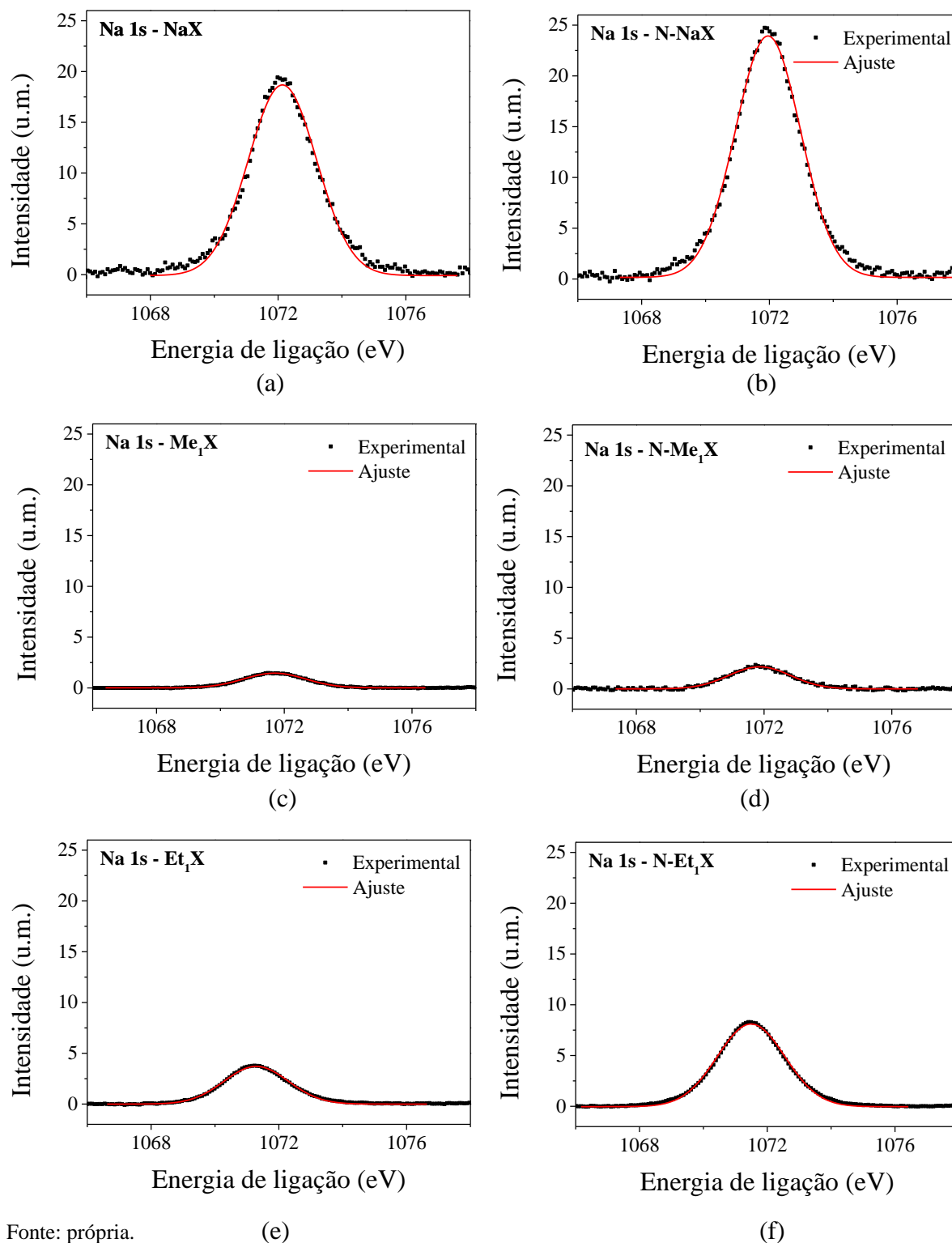
Tabela E.2 - Coeficientes de correlação dos ajustes das gaussianas de XPS para catalisadores nanométricos.

Catalisadores nanométricos	Grau de troca (%)	R <sup>2</sup>					
		Si 2p	Al 2p	Na 1s	O 1s	C 1s	N 1s
N-NaX	N/A	0,9989	0,9978	0,9975	0,9981	N/A	N/A
N-Me <sub>1</sub> X	92,4	0,9984	0,9984	0,9926	0,9994	0,9977	0,9951
N-Et <sub>1</sub> X	67,3	0,9996	0,9204	0,9988	0,9997	0,9983	0,9916
N-Pr <sub>1</sub> X	73,3	0,9992	0,9991	0,9982	0,9996	0,9989	0,9953
N-Bu <sub>1</sub> X	68,5	0,9993	0,9975	0,9923	0,9993	0,9976	0,9062

Fonte: própria.

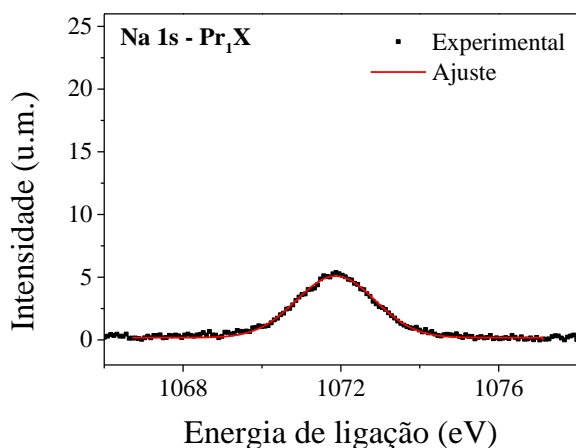
## E.2 ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBTIDAS DOS ESPECTROS DECONVOLUÍDOS DE Na 1s

Figura E.1 – Espectros deconvoluídos de Na 1s das amostras: (a) NaX; (b) N-NaX; (c) Me<sub>1</sub>X; (d) N-Me<sub>1</sub>X; (e) Et<sub>1</sub>X; (f) N-Et<sub>1</sub>X; (g) Pr<sub>1</sub>X; (h) N-Pr<sub>1</sub>X; (i) Bu<sub>1</sub>X; (j) N-Bu<sub>1</sub>X (continua).

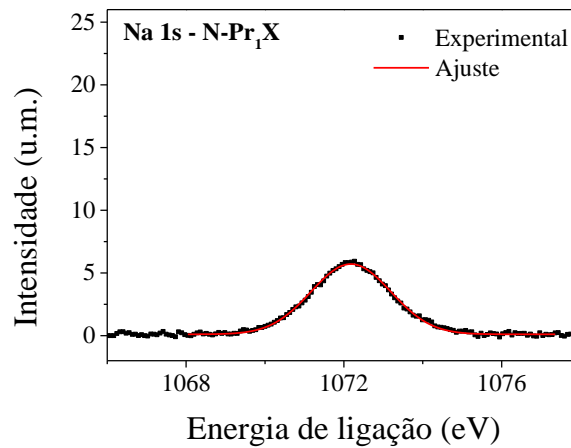


Fonte: própria.

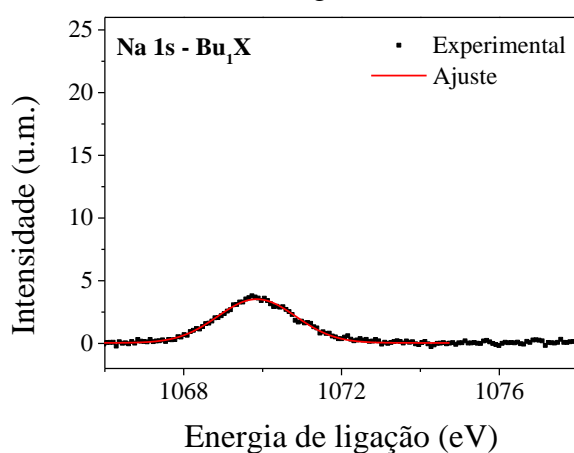
(continuação)



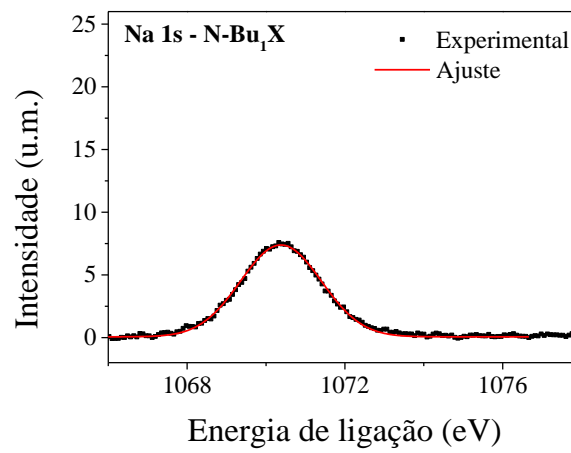
(g)



(h)



(i)

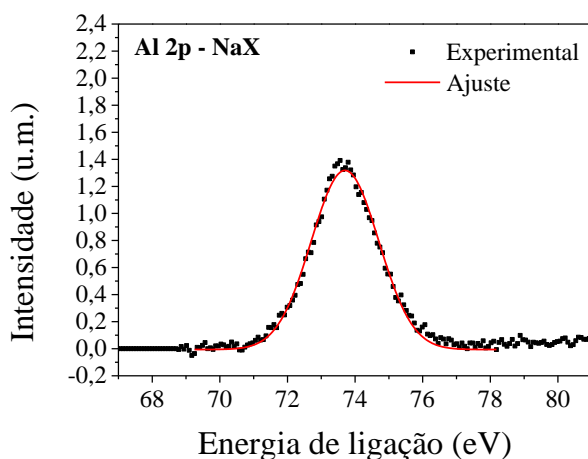


(j)

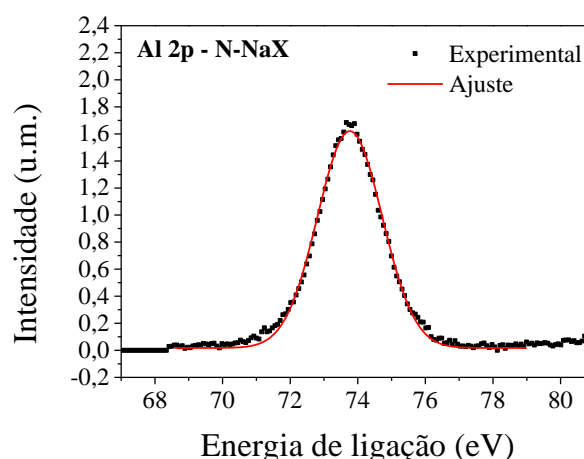
Fonte: própria.

### E.3 ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBTIDAS DOS ESPECTROS DECONVOLUÍDOS DE Al 2p

Figura E.2- Espectros deconvoluídos de Al 2p das amostras: (a) NaX; (b) N-NaX; (c) Me<sub>1</sub>X; (d) N-Me<sub>1</sub>X; (e) Et<sub>1</sub>X; (f) N-Et<sub>1</sub>X; (g) Pr<sub>1</sub>X; (h) N-Pr<sub>1</sub>X; (i) Bu<sub>1</sub>X; (j) N-Bu<sub>1</sub>X (continua).



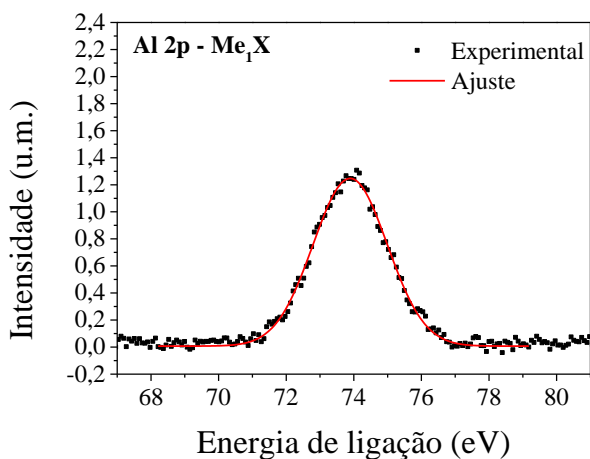
(a)



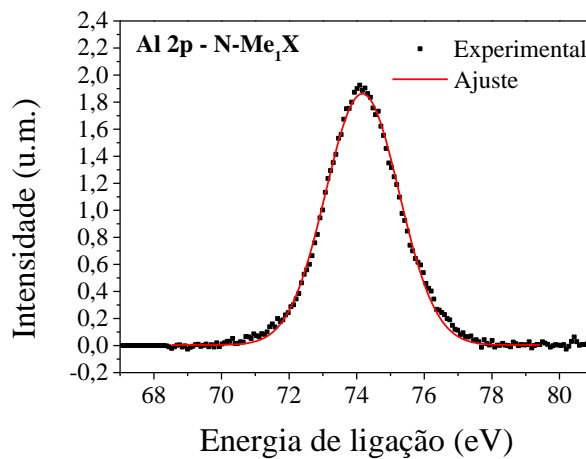
(b)

Fonte: própria.

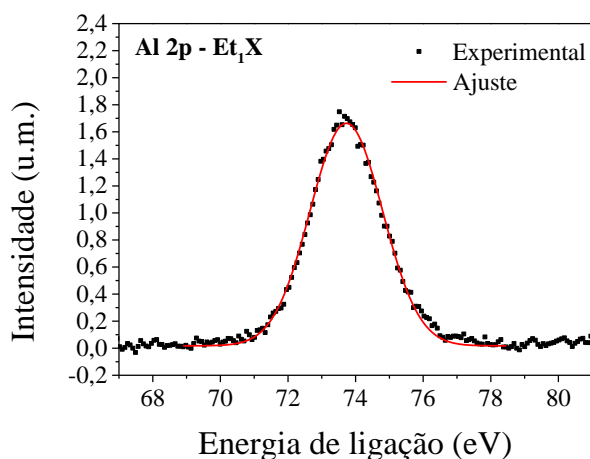
(continuação)



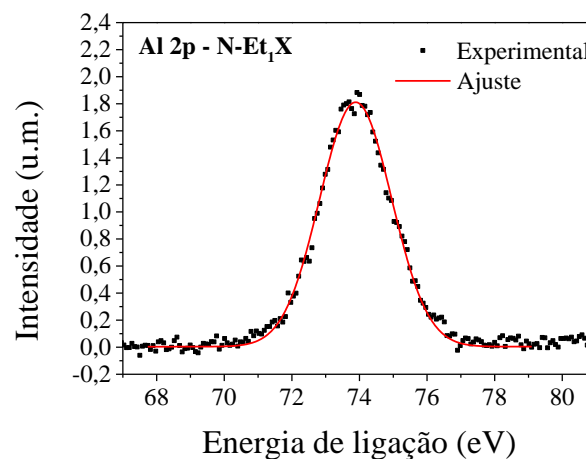
(c)



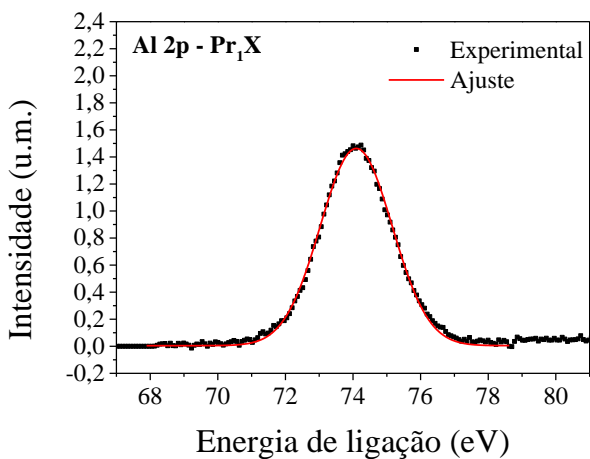
(d)



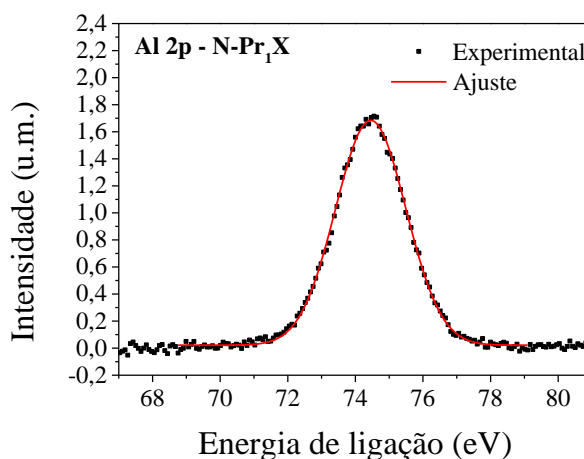
(e)



(f)

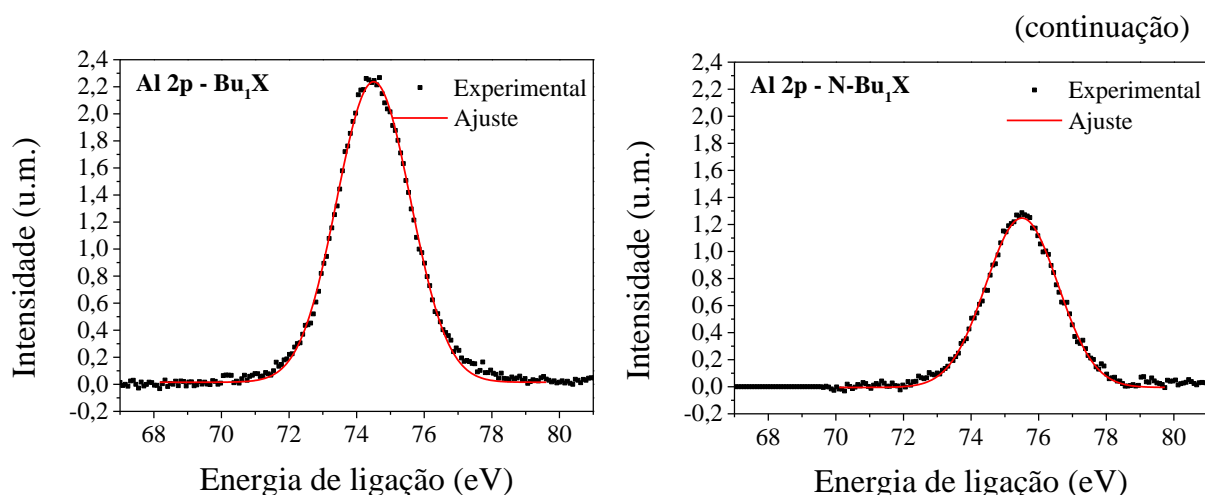


(g)



(h)

Fonte: própria.



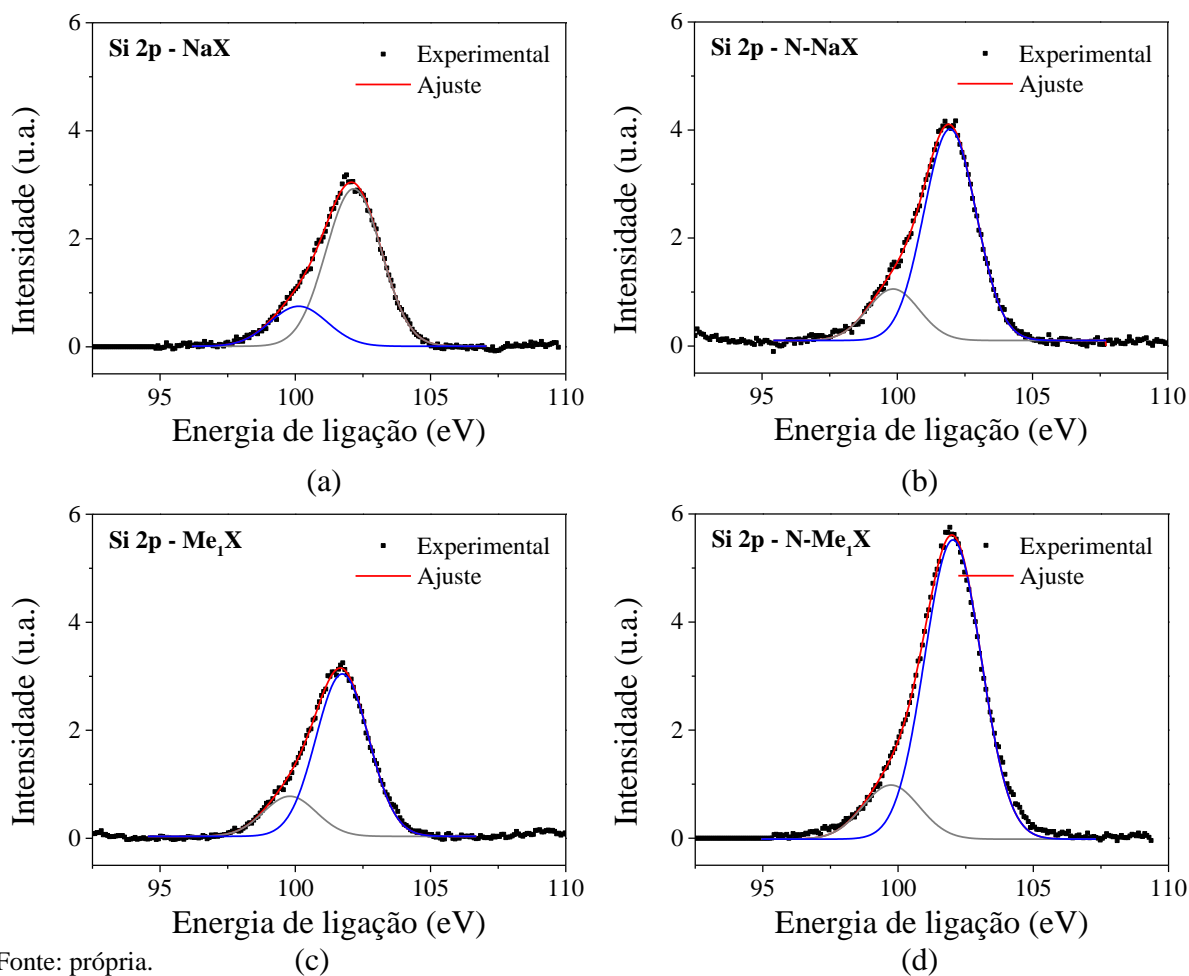
Fonte: própria.

(i)

(j)

### E.4 ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBTIDAS DOS ESPECTROS DECONVOLUÍDOS DE Si 2p

Figura E.3- Espectros deconvoluídos de Si 2p das amostras: (a) NaX; (b) N-NaX; (c) Me<sub>1</sub>X; (d) N-Me<sub>1</sub>X; (e) Et<sub>1</sub>X; (f) N-Et<sub>1</sub>X; (g) Pr<sub>1</sub>X; (h) N-Pr<sub>1</sub>X; (i) Bu<sub>1</sub>X; (j) N-Bu<sub>1</sub>X (continua).



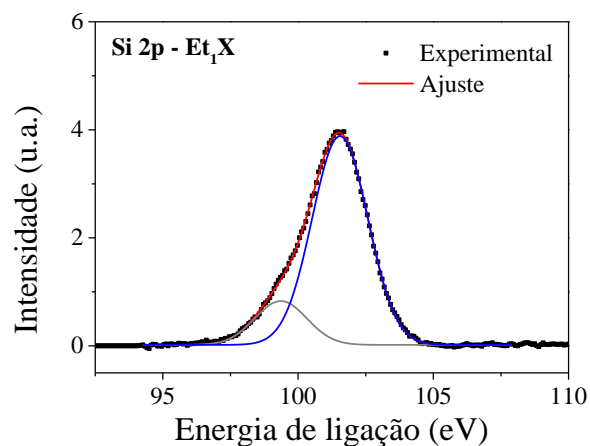
Fonte: própria.

(c)

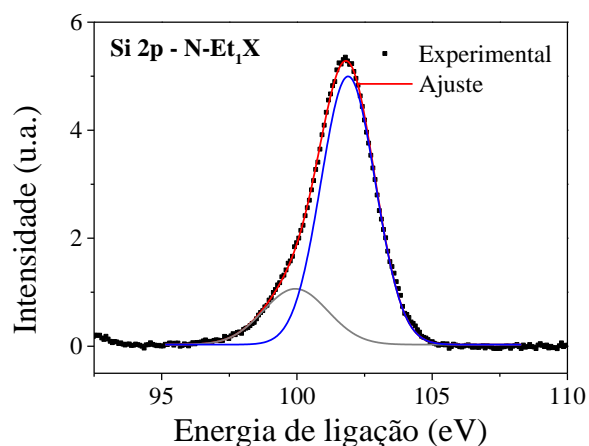
(d)



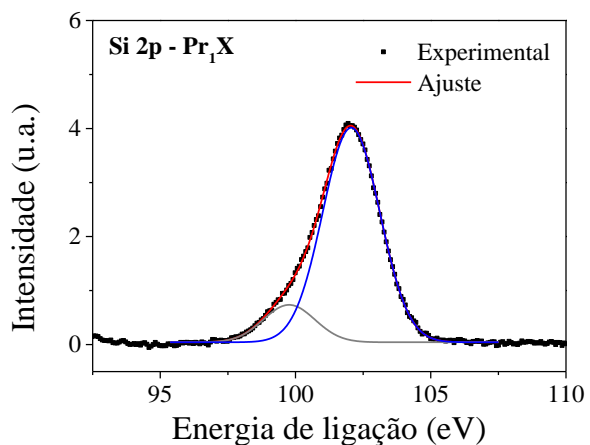
(continuação)



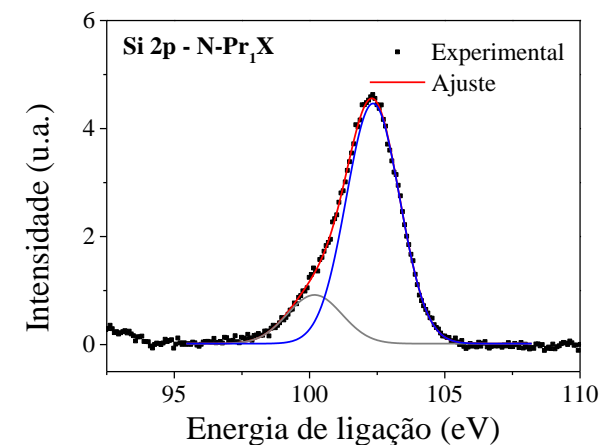
(e)



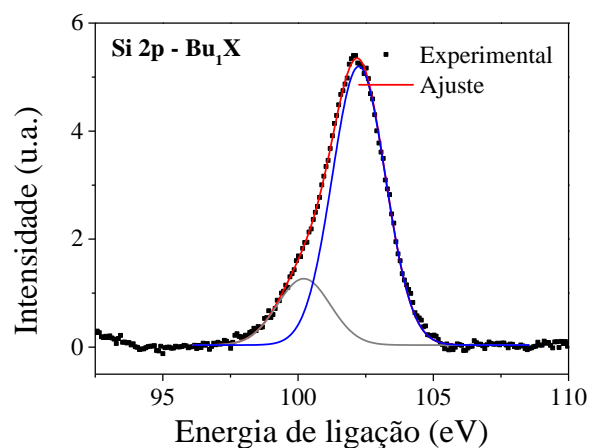
(f)



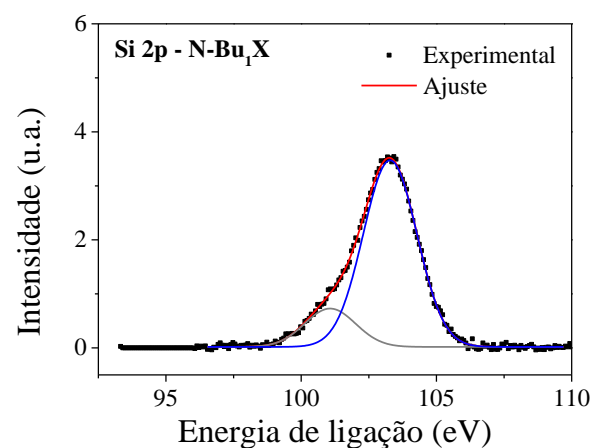
(g)



(h)



(i)



(j)

Fonte: própria.

## APÊNDICE F

### Ajustes das curvas cinéticas

Os ajustes matemáticos das cinéticas das reações foram feitos no software *OriginPro 9* utilizando um modelo exponencial do tipo associação, representado pela equação (F.1):

$$y = y_0 + A_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{x}{t_1}}\right) + A_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{x}{t_2}}\right) \quad (\text{F.1})$$

Na equação acima,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $t_1$  e  $t_2$  são constantes determinadas durante o ajuste matemático. Para as cinéticas da condensação de Knoevenagel, a abscissa corresponde ao tempo e, a ordenada, às conversões obtidas a cada 5 minutos.

Cada catalisador foi testado em duplicata e as curvas cinéticas compreendem as médias de duas reações. Os ajustes matemáticos de cada catalisador foram realizados para o tempo medido em segundos e, para as conversões, definidas em decimais. As constantes dos ajustes são apresentadas na Tabela F.1

Tabela F.1 – Constantes das curvas cinéticas do tipo exponencial de associação.

<b>Zeólita</b>	<b><math>y_0</math></b>	<b><math>A_1</math></b>	<b><math>t_1</math></b>	<b><math>A_2</math></b>	<b><math>t_2</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
Me1X	$-9,84 \cdot 10^{-5}$	0,3238	1558,80	0,32380	1558,7993	0,99495
Et1X	0,00127	0,2414	269,67	0,57195	2017,8443	0,99755
Pr1X	$-6,02 \cdot 10^{-5}$	0,2167	202,22	0,58504	1664,8228	0,99894
Bu1X	$2,62 \cdot 10^{-10}$	0,3151	$3,34 \cdot 10^{-14}$	0,44568	1227,0840	0,99345
Pe1X	$7,59 \cdot 10^{-7}$	0,3708	72,15	0,33902	1222,5379	0,99960
He1X	$8,84 \cdot 10^{-5}$	0,2101	138,81	0,35361	1630,1353	0,99700
N-Me1X	$-4,61 \cdot 10^{-4}$	0,4987	357,28	0,65540	11511,2887	0,99980
N-Et1X	$3,18 \cdot 10^{-4}$	0,4148	2920,02	0,43311	317,5059	0,99953
N-Pr1X	$5,17 \cdot 10^{-5}$	0,3874	1630,30	0,40645	185,6349	0,99868
N-Bu1X	$6,58 \cdot 10^{-12}$	0,3655	$2,56 \cdot 10^{-12}$	0,39090	1304,5418	0,99916
N-Pe1X	$6,27 \cdot 10^{-16}$	0,3104	823,84	0,48290	1,9320	0,99910
N-He1X	$4,12 \cdot 10^{-12}$	0,4316	$1,38 \cdot 10^{-16}$	0,29760	785,9407	0,99930

Fonte: própria.

## APÊNDICE G

TOF<sub>0</sub>Tabela G. 1 – Cálculo dos valores de TOF<sub>0</sub> para os catalisadores micro- e nanométricos.

Catalisadores micrométricos												
Catalisador	C <sub>A0</sub> <sup>1</sup> (mmol/L)	C <sub>A0</sub> <sup>1</sup> (mol/L)	(dX <sub>A</sub> /dt) <sub>0</sub> <sup>2</sup>	(dC <sub>A</sub> /dt) <sub>0</sub> <sup>3</sup>	r <sub>A</sub> <sup>4</sup>	N <sub>s</sub> <sup>5</sup>	GT <sup>6</sup> (%)	N <sub>MS</sub> <sup>7</sup> (mol)	m <sub>cat</sub> <sup>8</sup> (g)	N <sub>AS</sub> <sup>9</sup> (mol)	TOF <sub>0</sub> <sup>10</sup> (s <sup>-1</sup> )	TOF <sub>0</sub> <sup>10</sup> (min <sup>-1</sup> )
Me <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	4,09.10 <sup>-4</sup>	-0,0010	0,0010	4,57.10 <sup>21</sup>	72,0%	5,32.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,47.10 <sup>-3</sup>	0,7	41,6
Et <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	8,39.10 <sup>-4</sup>	-0,0021	0,0021	4,57.10 <sup>21</sup>	63,5%	5,52.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,53.10 <sup>-3</sup>	1,6	96,3
Pr <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	8,78.10 <sup>-4</sup>	-0,0023	0,0023	4,57.10 <sup>21</sup>	60,2%	4,35.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,2.10 <sup>-3</sup>	1,8	108,0
Bu <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	1,31.10 <sup>-3</sup>	-0,0034	0,0034	4,57.10 <sup>21</sup>	66,2%	5,64.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,56.10 <sup>-3</sup>	2,5	147,1
Pe <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	1,46.10 <sup>-3</sup>	-0,0038	0,0038	4,57.10 <sup>21</sup>	28,9%	1,92.10 <sup>-3</sup>	0,2770	5,31.10 <sup>-4</sup>	6,3	378,9
He <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	8,23.10 <sup>-4</sup>	-0,0021	0,0021	4,57.10 <sup>21</sup>	13,7%	1,43.10 <sup>-3</sup>	0,2770	3,97.10 <sup>-4</sup>	7,4	443,6
Catalisadores nanométricos												
Catalisador	C <sub>A0</sub> <sup>1</sup> (mmol/L)	C <sub>A0</sub> <sup>1</sup> (mol/L)	(dX <sub>A</sub> /dt) <sub>0</sub> <sup>2</sup>	(dC <sub>A</sub> /dt) <sub>0</sub> <sup>3</sup>	r <sub>A</sub> <sup>4</sup>	N <sub>s</sub> <sup>5</sup>	GT <sup>6</sup> (%)	N <sub>MS</sub> <sup>7</sup> (mol)	m <sub>cat</sub> <sup>8</sup> (g)	N <sub>AS</sub> <sup>9</sup> (mol)	TOF <sub>0</sub> <sup>10</sup> (s <sup>-1</sup> )	TOF <sub>0</sub> <sup>10</sup> (min <sup>-1</sup> )
N-Me <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	9,92.10 <sup>-4</sup>	-0,0026	0,0026	4,57.10 <sup>21</sup>	92,4%	6,87.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,9.10 <sup>-3</sup>	1,3	80,1
N-Et <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	1,03.10 <sup>-3</sup>	-0,0027	0,0027	4,57.10 <sup>21</sup>	67,3%	4,93.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,36.10 <sup>-3</sup>	1,9	114,5
N-Pr <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	1,30.10 <sup>-3</sup>	-0,0034	0,0034	4,57.10 <sup>21</sup>	73,3%	5,87.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,63.10 <sup>-3</sup>	2,2	132,7
N-Bu <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	1,47.10 <sup>-3</sup>	-0,0039	0,0039	4,57.10 <sup>21</sup>	68,5%	5,15.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,43.10 <sup>-3</sup>	2,7	161,6
N-Pe <sub>1</sub> X	0,0026	2,6	1,90.10 <sup>-3</sup>	-0,0048	4,86.10 <sup>-3</sup>	4,57.10 <sup>21</sup>	80,3%	6,10.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,69.10 <sup>-3</sup>	2,9	172,8
N-He <sub>1</sub> X	0,0027	2,7	1,70.10 <sup>-3</sup>	-0,0047	4,65.10 <sup>-3</sup>	4,57.10 <sup>21</sup>	60,5%	4,60.10 <sup>-3</sup>	0,2770	1,27.10 <sup>-3</sup>	3,7	219,2

Fonte: própria.

**Legenda:** <sup>1</sup> Concentração de butiraldeído ao início da reação; <sup>2</sup> derivada da conversão em relação ao tempo quando t = 0; <sup>3</sup> derivada da concentração em relação ao tempo quando t = 0; <sup>4</sup> velocidade de reação no tempo zero; <sup>5</sup> número total de sítios ativos em 1 g de zeólita X; <sup>6</sup> grau de troca da zeólita; <sup>7</sup> número de sítios ativos que efetivamente participam da reação em 1 g de zeólita X; <sup>8</sup> massa de catalisador utilizada na reação; <sup>9</sup> número de sítios ativos que efetivamente participam da reação em uma massa conhecida de zeólita X; <sup>10</sup> *Turnover frequency* quando t = 0.