

**PROPRIEDADES E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA ZEÓLITA X NANOMÉTRICA CONTENDO CÁTIONS METILAMÔNIO****João G. P. Vicente, Patrícia M. Lima e Dilson Cardoso\***

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil.

Recebido em 24/09/2015; aceito em 22/02/2016; publicado na web em 06/05/2016

CATALYTIC PROPERTIES OF NANOMETRIC ZEOLITE X CONTAINING METHYLAMMONIUM CATIONS. The reduction of zeolite particle is one of the main features currently searched; it is due to the catalytic gains that these materials come in some reactions. In this work two faujasite zeolites of type X were evaluated, a micrometer and nanometric. Zeolites in sodium form were exchanged ionically with methylammonium cations. These materials were evaluated as catalysts in the Knoevenagel condensation reaction. Steric impediments restricted the ion exchange in the micrometer zeolite and have become more predominant due to the increase in the volume of cations. In nanometric sample such impediments were less evident due to the reduction of the particles provide greater accessibility to exchangers cations to inaccessible sodium in micrometer zeolite. The best catalytic performances were achieved with zeolites containing the monomethylammonium cation. The increased of the accessibility and diffusion of the reactants and products through the pores of the nanometric zeolite provided the best butyraldehyde conversions independent the exchanger cation.

Keywords: X Zeolite; nanoparticles; ion exchange; base catalysis; Knoevenagel condensation.

**INTRODUÇÃO**

Atualmente diversas pesquisas visam a redução do tamanho das partículas zeolíticas da escala micrométrica para nanométrica.<sup>1-3</sup> Tal modificação confere significativas mudanças nas propriedades das zeólitas, caracterizando-se principalmente pelo aumento expressivo em sua área externa e acessibilidade aos sítios catalíticos.<sup>4</sup> Por consequência, diferentes performances são alcançadas, mesmo em aplicações tradicionais como em separação e catálise.<sup>1,5</sup>

Apesar do grande potencial para o uso em reações industrialmente importantes, poucos estudos têm sido realizados com peneiras moleculares microporosas possuindo propriedades básicas. Entre elas estão as condensações de Claisen, de Knoevenagel, aldólicas, e a transesterificação. Hoje em dia, entre todas as aplicações industriais de catalisadores sólidos ácidos, básicos e bifuncionais, apenas 8% dos processos são catalisados por materiais com propriedades básicas.<sup>6</sup>

A basicidade das zeólitas está relacionada com os ânions oxigênio pertencentes à sua rede. Os sítios básicos estão associados aos átomos de oxigênio estruturais, localizados próximos aos cátions compensadores de cargas.<sup>7</sup> Esses ânions oxigênio são gerados pela inserção de átomos de alumínio à rede zeolítica. Por serem estruturais, o número de sítios básicos é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura. Então a concentração de alumínio estrutural não está ligada somente a distribuição de cargas, mas também ao número de sítios básicos presentes na zeólita. A força desses sítios depende principalmente da acidez do cátion compensador de carga, mas também do teor de alumínio na rede zeolítica.<sup>7,8</sup>

A troca iônica é uma propriedade das zeólitas associada à presença dos cátions que compensam a carga negativa relacionada aos tetraedros  $[AlO_4]$  estruturais.<sup>4,7</sup> Estudos relacionados a tal propriedade tem sido conduzidos com as zeólitas FAU do tipo X e Y trocadas com cátions de metilamônio, contendo diferentes grupos metila.<sup>9-13</sup> Quando comparadas na condensação de Knoevenagel, a zeólita X apresenta maiores conversões em relação a zeólita Y, independente do cátion de metilamônio utilizado para compensar a carga negativa. Este efeito

deve-se ao fato da zeólita X possuir um maior teor de alumínio em sua rede, assim sendo, quanto maior esse teor, maior o número e a força dos sítios com propriedades básicas.<sup>11-13</sup>

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência da dimensão das partículas da zeólita X contendo cátions amônio com diferentes grupos metila em suas propriedades, incluindo na condensação catalítica de Knoevenagel.

**PARTE EXPERIMENTAL****SÍNTESE**

A síntese da zeólita FAU nanométrica foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Chaves *et al.*, diminuindo, no entanto, a temperatura de cristalização e eliminando a etapa de envelhecimento.<sup>3</sup> As massas dos reagentes foram pesadas de acordo com a estequiometria  $8,5Na_2O:1,0Al_2O_3:10SiO_2:180H_2O$ , usando a sílica Aerosil 380 (Evonik) e aluminato de sódio (Aldrich) como fontes de Si e Al respectivamente. As quantidades necessárias do aluminato e hidróxido de sódio (Quimis) foram dissolvidas no volume correspondente de água destilada. A seguir foi adicionada a sílica, mantendo sob agitação até a obtenção de uma mistura reacional homogênea. A mistura foi colocada em um banho termostático por um período de cristalização de 24 h à temperatura de 60 °C. Essa temperatura é bem inferior à síntese tradicional (100 °C) e por isso a denominaremos de “cristalização branda”. A seguir, o precipitado foi centrifugado e submetido a diversas lavagens com água deionizada, até pH ~ 8. O sólido foi seco em estufa a 60 °C durante 12 h.

**Preparação dos catalisadores**

Os catalisadores foram preparados utilizando dois precursores: a zeólita nanométrica (N-NaX) descrita acima e a zeólita comercial micrométrica NaX (Aldrich). Os cátions sódio presentes nas zeólitas foram substituídos por cátions metilamônio através do procedimento de troca iônica.<sup>14,15</sup> A seguinte nomenclatura foi utilizada para identificar os cátions amônio:  $Me_i^+$ , onde *i* representa o número de grupos

\*e-mail: dilson@ufscar.br

metilas. Os cátions amônio foram usados na forma de cloretos, com os seguintes graus de pureza,  $i = 0$ ,  $p \geq 99,5\%$  (Aldrich),  $i = 1$ ,  $p > 98\%$  (Acros Organic),  $i = 3$ ,  $p > 97\%$  (Fluka) e  $i = 4$ ,  $p > 97\%$  (Aldrich). A Tabela 1 mostra a nomenclatura dos catalisadores, de acordo com o cátion e o tipo de zeólita.

Visando a obtenção das amostras com o máximo grau de troca, foram realizadas três trocas consecutivas em sistema sob temperatura de 40 °C, no qual foram adicionados 2 g da respectiva zeólita. Em cada reação foi utilizada uma solução de troca iônica com concentração igual a 0,05 mol L<sup>-1</sup>, numa proporção de 250 mL g<sup>-1</sup> de zeólita, mantendo sob agitação constante por 6 horas.

**Tabela 1.** Cátions e Nomenclatura utilizada

Cátion	Zeólita	
	Nanométrica	Micrométrica
Na <sup>+</sup>	N-Na X	Na X
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-Me <sub>0</sub> X	Me <sub>0</sub> X
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	N-Me <sub>1</sub> X	Me <sub>1</sub> X
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup>	N-Me <sub>2</sub> X	Me <sub>2</sub> X
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	N-Me <sub>3</sub> X	Me <sub>3</sub> X
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	N-Me <sub>4</sub> X	Me <sub>4</sub> X

## Caracterização

A caracterização das zeólitas foi feita por difração de raios X em um difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm), com velocidade de 2°/min, passo de 0,02°, com varredura de 2 $\theta$  entre 5 a 35°. A largura a meia altura foi determinada nos três picos mais intensos com 2 $\theta$  de 15° (331), 23° (533) e 27° (642), utilizando o Si metálico como a referência para corrigir a largura de pico. Empregou-se a equação de Scherrer para o cálculo do diâmetro do cristal em cada plano hkl (Equação 1).

$$D_{hkl}(\text{nm}) = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (1)$$

onde:  $D_{hkl}$  = Diâmetro médio;  $K$  = Constante (0,94, assumindo partículas com formato esférico);  $\lambda$  = Comprimento de onda da fonte de raios X;  $\theta$  = Ângulo de Bragg do plano de difração;  $\beta = [L_{\text{OBS}}]^2 - (L_{\text{PAD}})^2$  (parâmetro empírico utilizado para correção dos erros experimentais)  $L_{\text{OBS}}$  = Largura à meia altura do pico de difração da amostra e  $L_{\text{PAD}}$  = Largura à meia altura do pico de difração mais intenso do silício metálico (padrão externo).

A intensidade dos picos acima citados foi utilizada para o cálculo de cristalinidade relativa das amostras, utilizando-se como padrão de alta cristalinidade a amostra NaX (Si/Al = 1,4) distribuída pela Aldrich. Tanto o diâmetro dos cristais como a cristalinidade foram finalmente calculados através da média dos três valores.

As medidas de fissorção de nitrogênio foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C), em um equipamento da Micromeritics (ASAP - 2020). Para a eliminação da água adsorvida, as amostras foram previamente tratadas a vácuo, sob temperatura de 200 °C por 2 h. O volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e a área externa ( $A_{\text{ext}}$ ) foram determinados utilizando-se o método tplot.<sup>16</sup>

O formato e a dimensão das partículas foram examinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L. O diâmetro médio da zeólita nanométrica, N-NaX, foi determinado a partir da análise de cerca de 100 partículas.

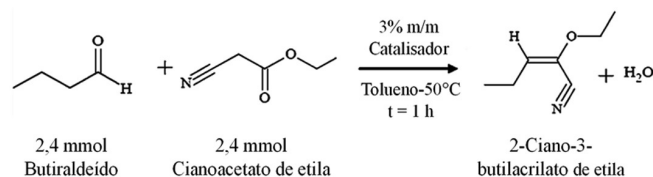
A termogravimetria foi realizada em um aparelho da TA

Instruments modelo SDT Q600, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 800 °C e uma vazão de N<sub>2</sub> de 40 mL min<sup>-1</sup>.

A concentração de sódio e alumínio nas amostras foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICPOES).

A avaliação catalítica foi realizada através da condensação de Knoevenagel (Esquema 1). Nessa reação utilizou-se 0,8 g tolueno como solvente a uma mistura equimolar contendo 2,4 mmol de butiraldeído e de cianoacetato de etila, na qual foram adicionados 3% em massa de catalisador com base na massa total dos reagentes. A reação foi realizada em sistema com agitação magnética constante, por um período de 1 h a 50 °C. O produto da reação foi analisado por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Shimadzu modelo GC 2010, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar RTX-1.

A estabilidade dos catalisadores foi determinada através do seu reuso, sob condições da reação padrão citadas acima. Após cada reação, os catalisadores foram lavados com acetona e depois secos estufa a 60 °C.



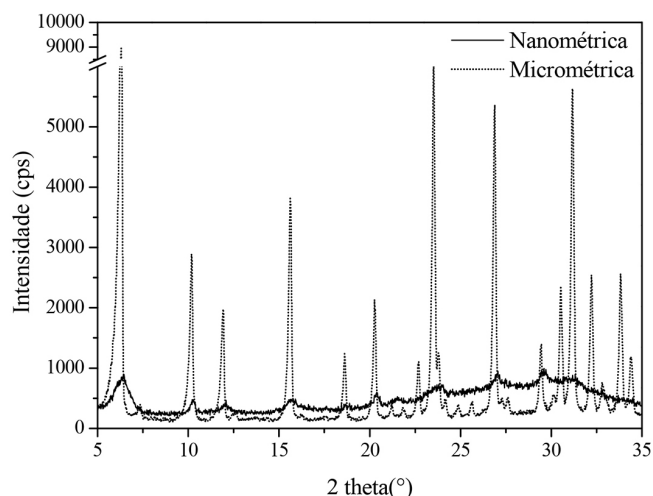
**Esquema 1.** Reação de Condensação de Knoevenagel

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Propriedades das zeólitas precursoras

Para se identificar as principais diferenças entre as zeólitas utilizadas neste trabalho, torna-se importante realizar uma comparação entre as propriedades iniciais das duas zeólitas sódicas com estrutura FAU: a N-NaX (formada por partículas nanométricas) e a NaX (formada por partículas micrométricas), as quais serão utilizadas como catalisadores nas próximas etapas.

Na Figura 1 observa-se dois perfis de difratogramas distintos, um característico da zeólita FAU micrométrica, NaX, constituído de picos estreitos com elevada intensidade, revelando que esse material possui alta organização, e outro característico de materiais nanométricos, caracterizado por apresentar picos de difração menos intensos e mais alargados.<sup>2,3</sup>



**Figura 1.** Difratograma da zeólita nanométrica e micrométrica, N-NaX e NaX

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias das duas zeólitas e, como pode-se observar, elas apresentam formatos bem distintos: a zeólita nanométrica N-NaX, caracteriza-se por possuir partículas irregulares e dimensões em torno de 300 nm, sendo formadas por aglomerados de cristais com diâmetro médio (DRX) em torno de 12 nm. No entanto, a zeólita NaX possui partículas com dimensões entre 1 a 2  $\mu\text{m}$  e cristais de aproximadamente 80 nm (DRX).

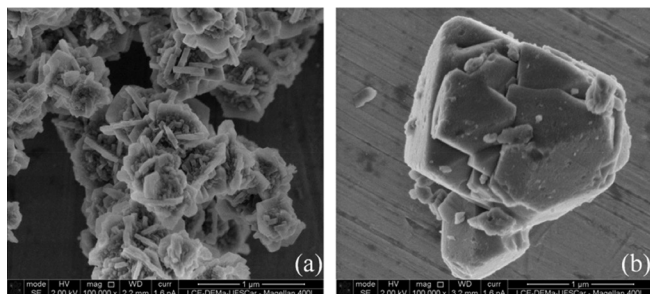


Figura 2. MEV da zeólita NaX nanométrica (a) e micrométrica (b)

A isoterma de fisissorção de nitrogênio (Figura 3) das zeólitas acima apresentou perfil do tipo I de BET, característico de sólidos microporosos que possuem alta capacidade de adsorção a baixas pressões relativas. Devido às irregularidades causadas pelas dimensões nanométricas da zeólita N-NaX, ela exibe uma menor capacidade de adsorção de nitrogênio (~ 3 vezes menor) em relação à amostra micrométrica até valores de  $p/p_0 = 0,9$ .

Ao final da isoterma ( $p/p_0 \sim 1$ ), as zeólitas possuem quase o mesmo volume de nitrogênio adsorvido mas, nessa região a nanométrica apresenta um aumento brusco da capacidade de adsorção. Isto indica que nessa amostra existe uma grande porosidade interparticular (formada entre as partículas), não observada na zeólita micrométrica. Segundo classificação da IUPAC, o diâmetro desses poros encontra-se na faixa de macroporos, alcançando diâmetros de até 200 nm. Essa porosidade é um dos fatores importantes para aumentar a transferência de massa entre partículas sólidas, especialmente quando é decorrente de diferentes diâmetros de partículas, como observado na Figura 2. Quando o material é poroso, como é o caso das zeólitas, a diminuição do diâmetro das partículas diminui consequentemente o passo difusivo, que é o caminho percorrido pelas moléculas no interior dos poros. Isso facilita a entrada dos reagentes e saída dos produtos durante as reações.<sup>2</sup>

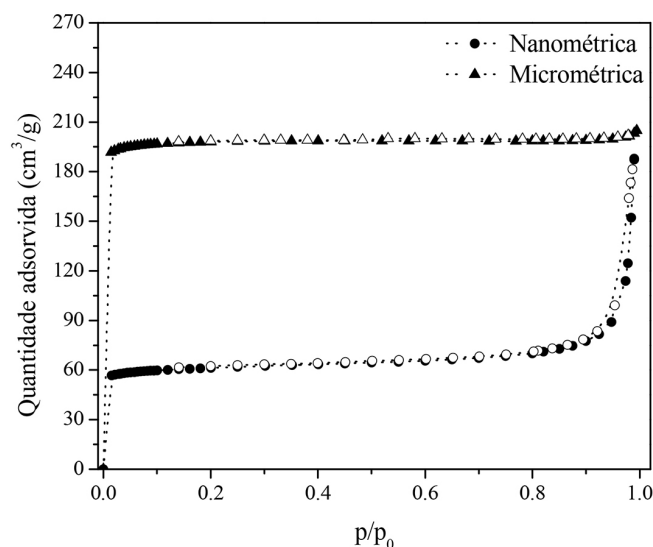


Figura 3. Isoterma de fisissorção de nitrogênio sobre a zeólita N-NaX e NaX, nanométrica e micrométrica

Utilizando-se o método tplot nas isotermas da Figura 3 determinou-se que a amostra com partículas micrométricas, a Na X, possui um volume de microporos de  $0,296 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  enquanto que a N-NaX, com partículas nanométricas, possui um volume de microporos de  $0,081 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .<sup>16</sup> Isso significa que em relação ao volume de microporos, a zeólita com partículas nanométricas possui uma microporosidade relativa de 27% em relação à amostra micrométrica. Esses resultados estão de acordo com a difração de raios X, onde a amostra nanométrica apresenta uma cristalinidade relativa de 15%, demonstrando ser um material de baixa organização, ainda em fase de formação. O método tplot também permitiu a estimativa da área externa das partículas, resultando, como esperado, uma área maior para o sólido que possui as partículas menores:  $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para a amostra nanométrica e  $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para a amostra NaX.

A Tabela 2 resume os valores das principais propriedades das zeólitas nanométrica e micrométrica. Nela está incluída a composição química dessas zeólitas, ou seja, a razão Si/Al. O resultado mostra que ambos materiais possuem composições muito próximas, e cujo valor de Si/Al, inferior a 1,5, permite classificá-las como faujasitas do tipo X. Estes materiais diferem completamente em suas outras propriedades, tendo como uma de suas principais diferenças a dimensão dos cristais e das partículas. Portanto, torna-se necessário verificar a influência desses parâmetros quando estes materiais são avaliados cataliticamente.

Tabela 2. Principais propriedades da zeólita micrométrica e nanométrica

Parâmetro	Zeólita	
	Micrométrica	Nanométrica
Cristalinidade relativa (%) <sup>a</sup>	100	15
$D_{\text{hkl}}$ (nm) <sup>b</sup>	80	12
Volume microporos ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	0,296	0,081
Área externa ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	23	33
$V_{\text{micro}}$ (%) <sup>d</sup>	100	27
$V_{\text{inter}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>e</sup>	0,021	0,209
Si / Al <sup>f</sup>	1,35	1,33

a. Calculado por DRX / b. Diâmetro médio dos cristais calculado pela equação de Scherrer / c. Determinado pelo método t-plot / d. Calculado utilizando a amostra micrométrica como padrão e.  $V_{\text{interparticular}} = (V_{(p/p_0) \sim 0,98} - V_{\text{micro}}) / f$ . Obtida por EDS

## Troca iônica

Segundo Breck, os cátions sódio na estrutura da zeólita X estão distribuídos em três tipos de sítios cristalográficos (I, II e III). Os sítios I (19%) localizados no interior dos prismas hexagonais que interconectam as sodalitas; os sítios II (37%) pertencentes à face hexagonal da sodalita e os sítios III (43%), próximos à face quadrada, ambos pertencentes à supercavidade.<sup>17</sup> O raio dos poros de acesso das cavidades sodalita e dos prismas hexagonais são de aproximadamente 0,11 nm. Comparando este valor ao raio iônico (desidratado) dos cátions trocadores (Tabela 3), observa-se que os mesmos possuem dimensões superiores. Assim, devido a essas restrições, a troca iônica com a zeólita X se restringe aos sítios localizados na supercavidade da zeólita.<sup>12,18,19</sup> Portanto, na zeólita X o procedimento de troca iônica é restringido ao valor máximo de 81%, em virtude da impossibilidade de acesso aos sítios I.

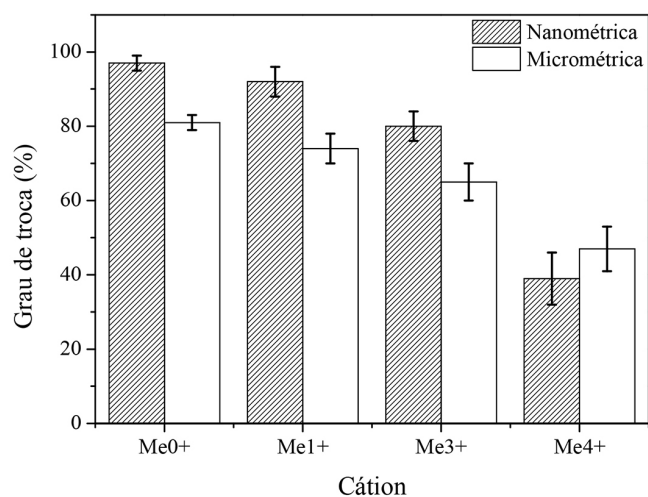
A Figura 4 exibe o grau de troca iônica obtido com as zeólitas nanométrica e micrométrica com os cátions amônio ( $\text{Me}_0^+$ ), monometilamônio ( $\text{Me}_1^+$ ), trimetilamônio ( $\text{Me}_3^+$ ) e tetrametilamônio ( $\text{Me}_4^+$ ). Esses resultados foram calculados a partir da média obtida

**Tabela 3.** Volume e raio iônico não hidratado dos cátions sódio e metilamônio<sup>12,19,20</sup>

Cátion	Volume do cátion (nm <sup>3</sup> )	Raio iônico não hidratado (nm)
Na <sup>+</sup>	(0,36 ± 0,05) × 10 <sup>-2</sup>	0,095
Me <sub>0</sub> <sup>+</sup>	(1,36 ± 0,05) × 10 <sup>-2</sup>	0,148
Me <sub>1</sub> <sup>+</sup>	(8,09 ± 0,05) × 10 <sup>-2</sup>	0,245
Me <sub>3</sub> <sup>+</sup>	(14,2 ± 0,05) × 10 <sup>-2</sup>	0,320
Me <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(17,5 ± 0,05) × 10 <sup>-2</sup>	0,347

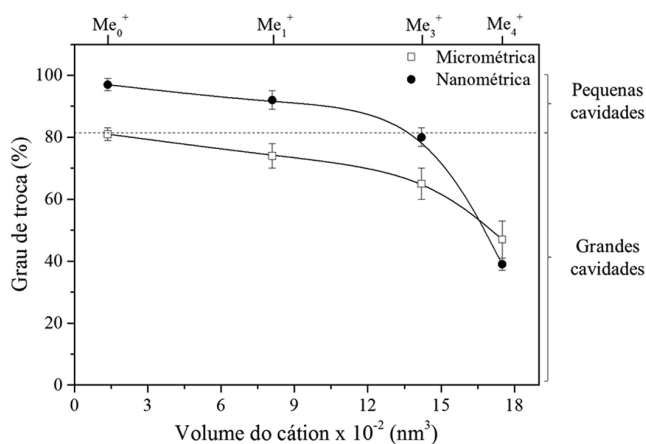
por duas técnicas de caracterização (ICP- em duplicata- e EDS- em triplicata) e seus valores representam o máximo grau de troca para cada um dos cátions, pois foram obtidos a partir de três trocas sucessivas.

Conforme pode-se observar, na zeólita micrométrica, para todos os cátions, o grau de troca iônica é inferior a 81%, devido ao impedimento acima citado. Entretanto, a zeólita FAU nanométrica apresentou graus de troca superiores a 81%, para os cátions Me<sub>0</sub><sup>+</sup> e Me<sub>1</sub><sup>+</sup>, resultados estes não encontrados na literatura. Uma explicação para esse comportamento pode feita com base nos resultados exibidos Tabela 2, no qual a zeólita nanométrica apresentou baixa cristalinidade e microporosidade relativa, demonstrando ser um material ainda em processo de formação. Assim, sugere-se que as pequenas cavidades que restringem a troca iônica não estejam completamente formadas, o que possibilitaria que os cátions trocadores consigam substituir os íons sódio presentes nos sítios do tipo I.

**Figura 4.** Máximo grau de troca iônica alcançado nas zeólitas nanométrica e micrométrica

Como apresentado na Figura 4, a ordem do grau de troca em ambas zeólitas foi: Me<sub>0</sub><sup>+</sup> > Me<sub>1</sub><sup>+</sup> > Me<sub>3</sub><sup>+</sup> > Me<sub>4</sub><sup>+</sup>. Observa-se que todos os cátions trocadores não foram capazes de substituir totalmente os cátions sódio presentes nas zeólitas. Tal sequência deve-se, em parte, a diferentes afinidades dos cátions pelo ânion aluminato da rede, como observado na zeólita com menor teor de alumínio, a faujasita Y, na qual os ânions aluminato estão suficientemente afastados.<sup>9</sup> Adicionalmente, na faujasita X, a troca iônica passa a ser limitada pela curta distância entre os sítios trocáveis, dificultando a acomodação dos cátions.<sup>9-13</sup> De fato, a Figura 4 mostra que à medida que se aumenta o diâmetro dos cátions há uma diminuição do máximo grau de troca, de aproximadamente 97 para 40% e 80 para 45% nas zeólitas nanométrica e micrométrica, respectivamente.

A Figura 5 exibe o comportamento do grau de troca iônica em função do volume do cátion trocador para a zeólita FAU micrométrica e nanométrica. Em ambos casos, observa-se um perfil similar de redução do grau de troca à medida que o cátion se torna mais volumoso. No entanto, para os cátions de menor volume, o Me<sub>0</sub><sup>+</sup>, o Me<sub>1</sub><sup>+</sup> e o Me<sub>3</sub><sup>+</sup>, a zeólita nanométrica apresenta valores de troca em torno de 17% maiores que a micrométrica, reforçando assim a hipótese de que, em virtude do menor tamanho de suas partículas e de sua baixa organização, a zeólita nanométrica confere uma maior acessibilidade aos ânions aluminato, possibilitando que estes consigam substituir mais facilmente os cátions sódio ali presentes. Esta diferença no grau de troca deixa de existir para o cátion mais volumoso Me<sub>4</sub><sup>+</sup>, sugerindo assim, que, neste caso, os efeitos estéricos entre os sítios vizinhos tornam-se mais significativos e predominantes, independentemente do tamanho da partícula zeolítica.

**Figura 5.** Grau de troca iônica do cátion sódio nas zeólitas FAU nanométrica e micrométrica

### Termogravimetria

Na Figura 6 são apresentadas as curvas termogravimétricas, medidos em atmosfera oxidante, das zeólitas FAU nanométrica e micrométrica contendo cátions orgânicos e suas respectivas derivadas. Segundo Gorte e coautores, as curvas termogravimétricas podem ser divididos em três regiões:<sup>19</sup>

**Região I:** entre 25 e 200 °C, correspondente à dessorção da água fisissorvida. Em geral, as temperaturas onde ocorre a máxima taxa de dessorção são inferiores na zeólita nanométrica, sugerindo que este processo é facilitado pela diminuição do tamanho das partículas.

**Região II:** entre 200 e 550 °C, corresponde à decomposição dos cátions amônio, Me<sub>i</sub><sup>+</sup>. Nesta região, os picos formados pelas derivadas de decomposição ficam melhor definidos com o aumento do volume do cátion amônio.

**Região III:** acima de 550 °C, a perda de massa ocorre devido à desidroxilação da hidroxila formada pelo próton resultante da decomposição dos cátions de metilamônio.<sup>19-21</sup>

A Tabela 4 apresenta o teor dos cátions orgânicos nas zeólitas, em mol por 100 g de zeólita, estimado pela perda de massa entre as temperaturas de 200 a 800 °C (Região II + III da Figura 6). Observa-se que, para a maioria dos cátions utilizados, a zeólita nanométrica apresentou um maior teor de cátions orgânicos em comparação à zeólita micrométrica. Esses resultados estão de acordo com os obtidos em relação ao grau de troca do cátion sódio (Figuras 4 e 5) e são decorrentes da maior acessibilidade existente na zeólita nanométrica. No caso do cátion tetrametilamônio, Me<sub>4</sub><sup>+</sup>, devido ao seu maior diâmetro cinético, o efeito da acessibilidade é menos acentuado e o teor desse cátion em ambas zeólitas é muito similar.



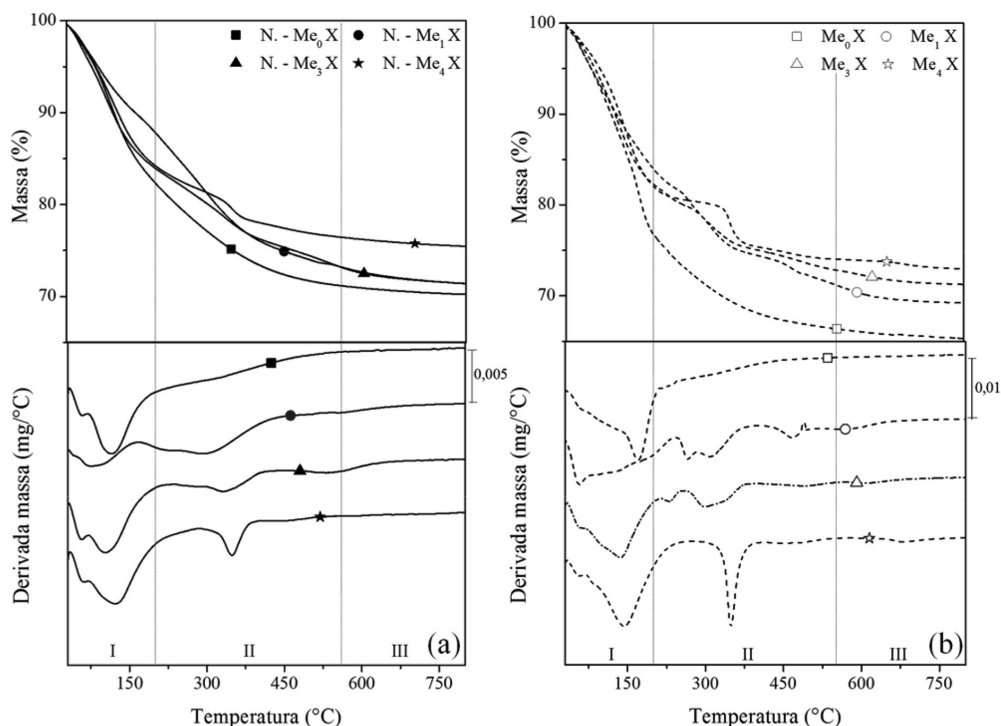


Figura 6. Curvas TGA e DTG das zeólitas nanométrica (a) e micrométrica (b), contendo cátions orgânicos.

Tabela 4. Teor de material orgânico (mols  $Me_i^+/100g$ ) na zeólita X micrométrica e nanométrica (entre 200 a 800 °C)

Cátion	$m_{nano}$	$m_{micro}$	$\Delta m\%^a$
$Me_0^+$	73,2	63,4	15
$Me_1^+$	52,0	44,0	18
$Me_3^+$	21,2	18,0	18
$Me_4^+$	11,4	11,8	-3

a. Determinado por termogravimetria =  $100 * [(m_{nano} - m_{micro}) / m_{micro}]$

#### Atividade catalítica

A Figura 7 mostra a conversão do butiraldeído na condensação catalítica de Knoevenagel com o cianoacetato de etila a 50 °C, em função do cátion trocador para as zeólitas nanométrica e micrométrica. Os resultados mostram que a atividade catalítica da zeólita nanométrica é sempre superior à micrométrica, inclusive quando elas estão na forma sódica. Uma das possibilidades para a maior atividade da nanométrica está no menor tamanho dos cristais e de suas partículas, de 12 nm e 0,3  $\mu m$ , enquanto que na micrométrica elas são 80 nm e entre 1 e 2  $\mu m$ . Dessa forma, os cristalitos e partículas de menor tamanho possibilitaram uma maior acessibilidade aos sítios catalíticos em função da melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita. Outro fator que pode estar contribuindo para a maior atividade da zeólita nanométrica é o maior teor de cátion orgânico nesse material (ver Tabela 4) e, portanto, maior número de sítios catalíticos: os ânions com caráter básico.<sup>14</sup>

A Figura 6 mostra também que a atividade catalítica da Faujasita depende fortemente do cátion de compensação. As amostras que contem o cátion sódio apresentaram as menores conversões, devido a que o  $Na^+$  possui o menor raio iônico dentre os estudados e, conseqüentemente, ele gera sítios catalíticos com propriedades básicas mais fracas. A seguir, a atividade catalítica aumenta de 10% para 85% na ordem  $Na^+ < Me_0^+ < Me_1^+$ , ou seja, com o aumento raio do cátion (Tabela 3) e conseqüente diminuição de sua acidez. De acordo

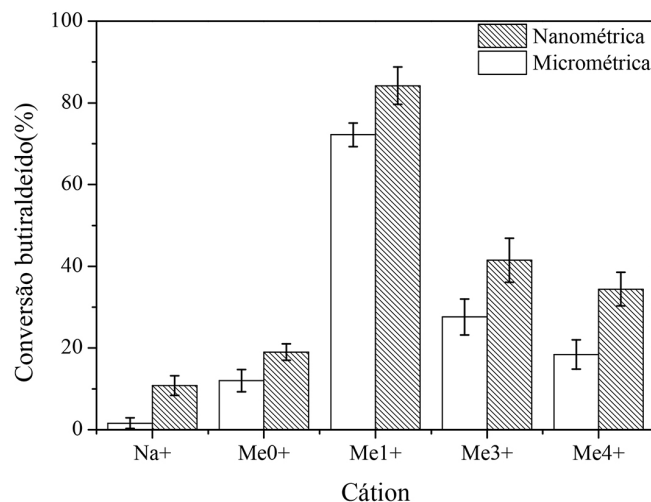


Figura 7. Conversão do butiraldeído apresentada pelas zeólitas nanométrica e micrométrica contendo cátions metilamônio

com o modelo de ácido-base de Lewis, nessa seqüência aumenta a basicidade do ânion que está associado a esse cátion (o ânion siloxi  $SiO^-$ ) e, portanto, também a atividade catalítica desse ânion. No entanto, para as zeólitas trocadas com cátions cujo raio seja superior ao do metilamônio, a conversão diminui à medida que eles se tornam mais volumosos. Estes resultados mostram que, embora a basicidade do sítio continue aumentando, como demonstrado por Almeida *et al* através de XPS, a atividade catalítica diminui, pois é fortemente afetada pelos impedimentos estéricos, que limitam a troca iônica e também dificultam o acesso dos reagentes a esses sítios.<sup>11-13</sup>

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada após quatro usos sucessivos na condensação de Knoevenagel nas condições acima citadas. A Figura 8 exibe a relação entre a conversão do butiraldeído no quarto uso e no primeiro uso, em função do volume do cátion trocador. Os resultados mostram que os catalisadores nanométricos e

micrométricos possuem estabilidades catalíticas muito semelhantes, independente do volume do cátion. Observa-se também que os catalisadores que contêm cátions  $\text{Me}_0^+$  e  $\text{Me}_1^+$  são relativamente estáveis, pois no decorrer dos quatro usos, a conversão manteve-se em 80% do valor inicial. No entanto, à medida que os cátions se tornam mais volumosos ( $\text{Me}_3^+$  e  $\text{Me}_4^+$ ), maior é a queda na atividade catalítica no decorrer dos quatro reusos. Esta queda na estabilidade pode ser atribuída ao aumento do volume do cátion, acima do  $\text{Me}_1^+$ , que passa a dificultar a retirada dos produtos formados no interior dos poros dificultando, portanto, o acesso aos sítios catalíticos.<sup>13</sup>

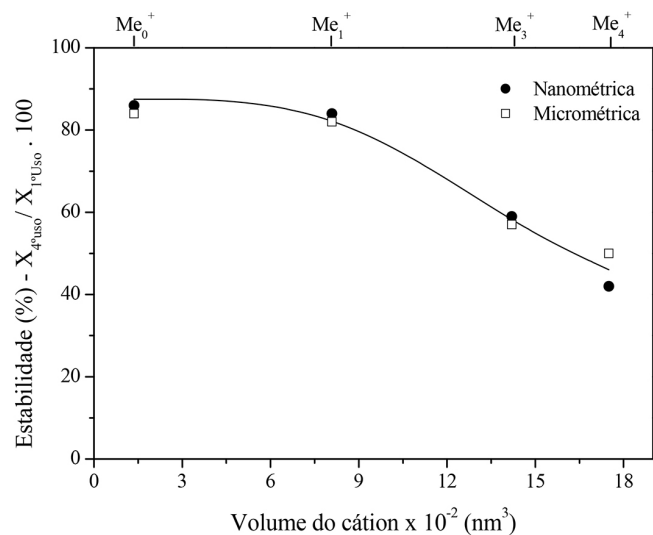


Figura 8. Estabilidade catalítica apresentada pelos catalisadores nanométrico e micrométrico em função do volume dos cátions de metilamônio

## CONCLUSÃO

A troca iônica máxima dos cátions sódio, presentes na zeólita X formada por partículas micrométricas, restringe-se às supercavidades devido a que a abertura das faces dos prismas hexagonais impedir que a troca ocorra em seu interior. Por isso, a troca máxima dos íons sódio é limitada a 81%. Porém, utilizando uma zeólita com partículas nanométricas tais restrições tornam-se menos importantes, pois a redução na dimensão das partículas aumenta a acessibilidade dos cátions trocadores aos de sódio situados nas pequenas cavidades. Dessa forma, graus de trocas do íon sódio de até 98% foram obtidos.

No que se refere à atividade catalítica, a zeólita X contendo monometilamônio apresentou melhor desempenho catalítico entre todos os cátions estudados, indicando que existe uma relação ótima

entre a razão carga/raio do cátion e o volume que ele ocupa. A redução das partículas para escala nanométrica melhorou a atividade das zeólitas, com predomínio da nanométrica frente à micrométrica. Esse comportamento é decorrente da maior acessibilidade e melhor difusão dos reagentes e produtos pelos poros da zeólita, proporcionando conversões superiores. No entanto a estabilidade catalítica não dependeu do tamanho das partículas, mas diminuiu com o aumento das dimensões do cátion de compensação devido a deposição do produto no interior dos poros.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ e à CAPES pelo apoio Financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Morales-Pacheco, P.; Domínguez, J. M.; Bucio, L.; Alvarez, F.; Sedran, U.; Falco, M.; *Catal. Today* **2010**, *116*, 25.
- Inagaki, S.; Thomas, K.; Clet, G.; Wakihara, T.; Shinoda, S. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2333.
- Chaves, T. F.; Pastore, H. O.; Cardoso, D.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *67*, 161.
- Bekkum, H. V.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; *Introduction to zeolite science and practice*, 2ª ed., Elsevier: Amsterdã, 2001.
- Lind M. L.; Ghosh A. K.; Jawor, A.; Huang, X.; Hou, W.; Yang, Y.; Hoek, E. M. V.; *Langmuir* **2009**, *25*, 10139.
- Tanabe, K.; Hölderich, W. F.; *Appl. Catal., A* **1999**, *181*, 399.
- Martins, L.; Cardoso, D.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 358.
- Valtchev, V.; Tosheva, L.; *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6734.
- Theng, B. K. G.; Vansant, E.; Uytterhoeven, J. B.; *Trans. Far. Soc.* **1968**, *64*, 3370.
- Barrer, R. M.; Papadopoulos, R.; Rees, L. V. C.; *J. Inor. Nuclear Chem.* **1967**, *29*, 2047.
- Martins L.; Hölderich, W.; Cardoso, D.; *J. Catal.* **2008**, *258*, 14.
- Almeida, K. A.; Martins, L.; Cardoso, D.; *Quim. Nova* **2010**, *30*, 1077.
- Almeida, K. A.; Landers, R.; Cardoso, D.; *J. Catal.* **2012**, *294*, 151.
- Martins, L.; Boldo, R. T.; Cardoso, D.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *98*, 166.
- Colella, C.; *Miner. Dep.* **1996**, *31*, 554.
- Lippens, B. C.; De Bøer, J. H.; *J. Catal.* **1965**, *4*, 319.
- Breck, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley: New York, 1974.
- Nightingale, E. R.; *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1381.
- Kresnawahjuesa, O.; Olson, D. H.; Gorte, R. J.; Kühn, G. H.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *51*, 175.
- Pochen, C.; Francis, G. D.; *J. Catal.* **1980**, *61*, 452.
- Hickson, D. A.; Csicsery, S. M.; *J. Catal.* **1968**, *10*, 27.