

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

GABRIELA FONTOLAN

EXPLORANDO SILANÓIS NA SUPERFÍCIE DOS MESOPOROS DE ZEÓLITAS
NaX HIERÁRQUICAS:
síntese de catalisadores anfifílicos para reações de condensação.

Araraquara
2025

GABRIELA FONTOLAN

**EXPLORANDO SILANÓIS NA SUPERFÍCIE DOS MESOPOROS DE ZEÓLITAS
NaX HIERÁRQUICAS:**

síntese de catalisadores anfifílicos para reações de condensação.

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel(a) em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara

2025

F684e Fontolan, Gabriela
Explorando silanóis na superfície dos mesopores de zeólitas NaX hierárquicas : síntese de catalisadores anfifílicos para reações de condensação / Gabriela Fontolan. -- Araraquara, 2025
39 p. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Leandro Martins

1. Catalisadores. 2. Materiais mesoporosos. I. Título.

GABRIELA FONTOLAN

**EXPLORANDO SILANÓIS NA SUPERFÍCIE DOS MESOPOROS DE ZEÓLITAS
NaX HIERÁRQUICAS:**

síntese de catalisadores anfifílicos para reações de condensação.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Estadual Paulista (UNESP)
Instituto de Química, Araraquara, para obtenção
do título de Bacharel(a) em Engenharia
Química.

Data da defesa: 08/12/2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Leandro Martins

Dra. Elen Maria Feliciano Pereira

Dra. Glenda Biasotto

Dedico este trabalho à Deus, minha
fortaleza e guia, minha família e todos os
que estiveram ao meu lado nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Luis Eduardo Fontolan e Jaqueline Patricio, e ao meu irmão Leonardo Fontolan, pelo amor incondicional, apoio psicológico e financeiro, e pelo incentivo constante ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Sou imensamente grata por nunca terem deixado que eu desistisse dos meus sonhos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Martins, agradeço a dedicação, paciência e por compartilhar seu conhecimento e experiência com generosidade, contribuindo de forma essencial para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador da Iniciação Científica, Dr. Iago William Zapelini, deixo meu sincero agradecimento pela orientação atenciosa e comprometida ao longo de todo o percurso.

Aos colegas que estiveram presentes em diferentes momentos dessa jornada, agradeço a amizade, companheirismo, por enxugarem minhas lágrimas nas dificuldades e celebrarem comigo cada conquista.

À FAPESP, pelo apoio financeiro, concedido por meio do Processo nº 2023/10974-4, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Por fim, agradeço a Deus, por me fortalecer nos momentos mais difíceis e por nunca permitir que eu perdesse a fé ou desistisse do meu caminho.

“Buscai, pois, em primeiro lugar o seu reino e a sua justiça,
e todas estas coisas vos serão acrescentadas.
Portanto, não vos inquieteis com o dia de amanhã,
pois o amanhã trará os seus cuidados;
basta ao dia o seu próprio mal.

(Mateus 6:33–34)

RESUMO

A reação de condensação de Knoevenagel é uma importante rota de formação de ligações C-C que pode ser catalisada por zeólitas com alto teor de alumínio, como por exemplo a zeólita NaX, de topologia FAU. Resultados recentes mostraram que a zeólita NaX hierárquica apresenta desempenho catalítico significativamente maior nessa reação devido à melhoria do transporte de massa provocada pela presença de mesoporos. A formação de mesoporos nos cristais zeolíticos é acompanhada pela geração de grupos silanóis superficiais, os quais podem ser usados para modificar as propriedades da zeólita. Durante a reação de condensação, a água é formada e pode prejudicar o desempenho do catalisador por permanecer quimissorvida em sítios hidrofílicos, e uma maneira de se contornar esse problema é através da hidrofobização da superfície para auxiliar na repulsão de água. Este trabalho teve como objetivo melhorar concomitantemente a acessibilidade aos sítios catalíticos de zeólitas NaX, pela síntese de estruturas mesoporosas hierárquicas, e utilizar os silanóis presentes na superfície dos mesoporos para a ancoragem de grupos hidrofóbicos, de maneira a se elevar a atividade catalítica por meio da facilitação da repulsão de água durante a reação de condensação de Knoevenagel. A abordagem é inédita e trará contribuições para a ampliação da aplicação de zeólitas hierárquicas em catálise além do enfoque difusional. A caracterização das amostras revelou a formação de mesoporos, com a amostra hierárquica apresentando um volume de mesoporos de 0,09 cm³/g e um diâmetro médio de 5 nm. Comparações da atividade catalítica mostraram que a amostra hierárquica teve uma taxa inicial de conversão 24 vezes maior em relação à amostra convencional, destacando os benefícios da mesoporosidade para a acessibilidade dos sítios catalíticos. A hidrofobização, realizada com silanos como MTMS, resultou em um sólido mais hidrofóbico, mas não aumentou a atividade catalítica, evidenciando que o efeito difusional da mesoporosidade é mais crítico do que a hidrofobicidade na promoção da atividade catalítica nesta reação.

Palavras-chave: Reação de condensação de Knoevenagel; mesoporos; NaX.

ABSTRACT

The Knoevenagel condensation reaction is a crucial route for C-C bond formation. It can be catalyzed by zeolites with high aluminum content, such as the NaX zeolite with the FAU topology. Recent results have demonstrated that the hierarchical NaX zeolite exhibits significantly higher catalytic performance in this reaction due to improved mass transport within its mesopores. Silanols are created when mesopores are introduced in zeolite crystals and can be used to modify the properties of the catalyst. During the condensation reaction, water is also formed, and it can impair catalytic activity by chemisorbing onto hydrophilic sites. The hydrophobization of the surface can aid in repelling water, potentially overcoming this problem. This work aims to simultaneously enhance the accessibility of the catalytic sites in NaX zeolites by synthesizing hierarchical mesoporous structures and utilizing the silanols on the surface of the mesopores to anchor hydrophobic groups, thereby increasing catalytic activity by facilitating water movement during the Knoevenagel condensation reaction. This approach can extend the application of hierarchical zeolites in catalysis beyond the diffusional aspect. The characterization of the samples revealed the formation of mesopores, with the hierarchical sample showing a mesopore volume of 0.09 cm³/g and an average diameter of 5 nm. Comparisons of catalytic activity indicated that the hierarchical sample had an initial conversion rate 24 times higher than that of the conventional sample, highlighting the benefits of mesoporosity for the accessibility of catalytic sites. Hydrophobization, carried out with silanes such as MTMS, resulted in a more hydrophobic solid, but did not increase catalytic activity, demonstrating that the diffusional effect of mesoporosity is more critical than hydrophobicity in promoting catalytic activity in this reaction.

Keywords: *Knoevenagel condensation reaction; mesopores; NaX.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Equação química da reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila.	15
Figura 2. Resumo gráfico do objetivo.	19
Figura 3. Planilha de síntese da zeólita FAU mesoporosa- Hierárquica, com a composição molar 1 Al ₂ O ₃ : 3,05 SiO ₂ : 4.319 Na ₂ O : 180 H ₂ O: 0,05 TPOAC: 1.07 MeOH.	20
Figura 4. Resumo da funcionalização com MTMS	21
Figura 5. Resumo da funcionalização com tungstato de sódio.....	22
Figura 6. Reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila.	24
Figura 7. Difratometria de raio- X da amostra preparada com TPOAC (Hier) com elevado teor de sódio (NaOH adicionado).....	25
Figura 8. Difratometria de raios X da amostra preparada com TPOAC (Hier) sem adição de NaOH.....	26
Figura 9. Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas.....	27
Figura 10. (a) Isotermas de fisissorção de N ₂ obtidas a -196 °C sobre as amostras Conv e Hier. (b) Distribuição de tamanho de mesoporos pelo método BJH dessas amostras.....	28
Figura 11. (a) Avaliação catalítica em cinética em reator batelada a 80 °C das amostras Conv e Hier usadas como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila.	29
Figura 12. Espectros de ²⁹ Si RMN sem (a) e com (b) polarização cruzada com hidrogênio.....	30
Figura 13. (a) Difrátogramas de raios-X da amostra Hier antes e depois da funcionalização com tungstato e com MTMS. (b) Termogramas das amostras hidratadas. (c) Espectros de ²⁹ Si RMN com polarização cruzada com hidrogênio. .	31
Figura 14. (a) Avaliação catalítica em cinética em reator batelada a 80 °C das amostras Hier e Hier funcionalizadas como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. (b) Taxas iniciais de conversão (dX/dt ₀)	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

TPOAC - [3-(trimethoxysilyl) propyl] octadecyldimethylammonium chloride

MTMS - Metiltrimetoxisilano

NaX - Zeólita sódica do tipo X

FAU - Estrutura da zeólita faujasita

TG - Termogravimetria

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

N₂ - Nitrogênio (gás utilizado em fisissorção)

H₂O - Água

Si - Silício

Al – Alumínio

BEA - Zeólita tipo Beta

MFI - Zeólita do tipo MFI (Mobil Five)

NLDFT - Non-Local Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade Não Local)

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

HPDEC - High-Precision Double Excitation Correction (Correção de Dobrada Excitação de Alta Precisão)

CP/MAS - Cross-Polarization Magic Angle Spinning (Polarização Cruzada e Rotação em Ângulo Mágico)

LTA - Zeólita do tipo LTA (Linde Type A)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 ZEÓLITAS	13
1.2 ESTRATÉGIAS PARA GERAÇÃO DE MESOPOROS	13
1.3 REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL	14
1.4 ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DA HIDROFOBICIDADE DE ZEÓLITAS	16
2 OBJETIVOS	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1.1 Síntese das zeólitas convencional e hierárquica	20
3.1.2 Funcionalização metiltrimetoxisilano (MTMS)	21
3.1.3 Funcionalização com tungstato de sódio	21
3.1.4 Caracterização	23
3.1.5 Avaliação Catalítica	23
4 RESULTADOS	25
5 CONCLUSÃO	34

1 INTRODUÇÃO

1.1 ZEÓLITAS

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e microporosos (poros menores que 2 nm) amplamente utilizados na indústria pois possuem a capacidade de acomodar uma vasta quantidade de moléculas (Medeiros-Costa et al., 2019). Devido a uma carga residual negativa em sua estrutura, que é gerada pela presença de átomos de alumínio com coordenação tetraédrica, TO_4 ($T = Si, Al$) que se ligam através de um átomo de oxigênio em comum, possuem basicidade intrínseca (Barthomeuf, 1996; Barthomeuf, 1991) essencialmente quando os cátions de compensação dos ânions aluminato de rede são da família de metais alcalinos, alcalino-terrosos ou ainda aquilamônios (Martins et al., 2008; Martins et al., 2007). Esses cátions de compensação têm facilidade de serem hidratados, especialmente em um ambiente confinado (interior dos microporos), dão às zeólitas com alto teor de alumínio um caráter altamente hidrofílico.

Entretanto, os microporos são frequentemente associados com limitações difusionais, pois reduzem o acesso aos sítios catalíticos da molécula, diminuindo as possíveis aplicações industriais. A fim de solucionar as limitações difusionais, é possível criar poros maiores. A geração de mesoporos (de 2 a 50 nm) melhora o acesso aos sítios catalíticos e os aspectos difusionais se comparados com uma zeólita convencional (Medeiros-Costa et al., 2019).

1.2 ESTRATÉGIAS PARA GERAÇÃO DE MESOPOROS

A dessilicalização é uma estratégia simples para a geração de mesoporos em zeólitas, porém apresenta uma série de desvantagens como: a redução do número de sítios catalíticos (devido à remoção concomitante de alumínio da rede), bloqueio dos sítios por deposição de sólido amorfo, e parcial amorfização da estrutura da zeólita devido à dissolução pelo ataque básico. Além disso, essa técnica é indicada para zeólitas com razão Si/Al entre 15 e 20, uma vez que em zeólitas de baixa razão Si/Al a remoção seletiva de silício é dificultada pelo excesso de alumínio (Medeiros-Costa et al., 2019; Floriano da Silva et al., 2022)

Outras estratégias para formação de mesoporos são os métodos *bottom-up*, onde substâncias moldantes moles ou duras são utilizadas para geração de

mesoporosidade desde o início da síntese. Essa é a técnica adotada neste trabalho, onde o organossilano utilizado para gerar mesoporos é o [3-(trimethoxysilyl) propyl] octadecyldimethylammonium chloride (TPOAC), considerado um molde mole (*soft template*). Assim, diferentemente das técnicas de desaluminização e dessilicalização, a síntese direta de zeólitas com mesoporos usando TPOAC permite obter sólidos com estrutura cristalina, composição química e microporosidade iguais às suas análogas puramente microporosas (Floriano da Silva et al., 2022). Desta forma, é possível aumentar as aplicações de zeólitas na catálise básica, visto que muitos processos catalíticos envolvem moléculas volumosas, como vários produtos na indústria de química fina, que seriam muito grandes para microporos de uma zeólita convencional.

Durante a formação dos mesoporos em zeólitas, após a remoção do TPOAC por calcinação, também são gerados silanóis (grupos hidroxila do tipo $\equiv\text{SiOH}$) (Medeiros-Costa et al., 2019), que podem ser usados como centros de modificação das propriedades físico-químicas da zeólita pela ancoragem de outras moléculas através da reação com esses grupos. De fato, silanóis isolados externos têm sido identificados como sítios de modificação das propriedades químicas de zeólitas, como na incorporação de heteroátomos (Medeiros-Costa et al., 2022) e na ancoragem de silanos hidrofóbicos (Zapata et al., 2013). Assim, é possível aumentar a hidrofobicidade do sólido ancorando grupos hidrofóbicos, o que pode ser benéfico em reações que se processem na presença de água ou naquelas em que a água seja um produto da reação, como é o caso de reações de condensação.

1.3 REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DE KNOEVENAGEL

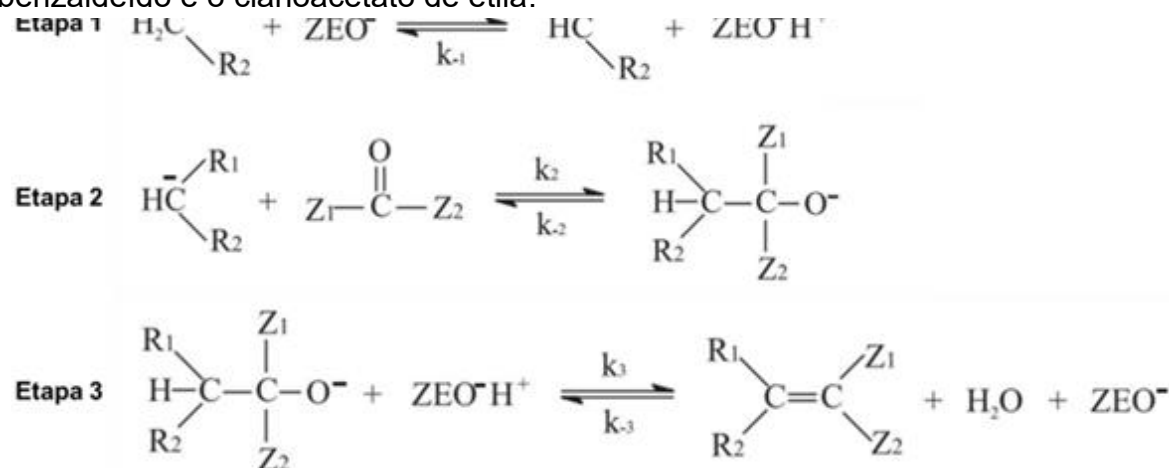
A condensação de Knoevenagel é uma reação amplamente utilizada para formação de ligações C-C, aplicada na síntese de produtos valiosos para a indústria de química fina, como por exemplo, na preparação de intermediários para a fabricação de cosméticos, perfumes e produtos farmacêuticos. Essa reação, geralmente é catalisada por bases, essencialmente aminas (primárias, secundárias ou terciárias) e piridina, sob condições homogêneas (Trong On et al., 2003; Tamami; Fadavi, 2005; Deb; Bhuyan, 2005), uma vez que essas substâncias são solúveis no meio reacional. Assim, como pode ser catalisada por zeólitas com alto teor de alumínio, as quais podem possuir propriedades básicas, dependendo do cátion de compensação dos alumínios de rede (Martins; Cardoso, 2006). Neste caso, trata-se de um processo de

catálise heterogênea, permitindo o reuso do catalisador por sucessivos ciclos reacionais, após uma etapa de regeneração adequada.

Desta forma, a reação pode ocorrer entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, sendo uma reação modelo para avaliação catalítica de sólidos básicos (Weitkamp; Hunger, 2007). Vários estudos mostraram que essa reação é bastante influenciada pela acessibilidade dos sítios básicos das zeólitas empregadas como catalisadores. Por exemplo, ao se utilizar zeólita NaX nanométrica, maiores conversões catalíticas são obtidas nessa reação, o que se deve à maior área externa dos cristais nanométricos, consequentemente expondo maior quantidade de sítios básicos nas entradas dos poros (Vicente et al., 2017; Motta et al., 2018). Além disso, precursores amorfos ou parcialmente cristalinos de zeólitas NaX (Inagaki et al., 2014) e Na-LTA (Si/Al $\approx$ 1) (Zapelini; Cardoso, 2021) também são mais ativos nessa reação do que as estruturas totalmente cristalinas, devido à existência de uma estrutura aberta, onde os sítios básicos encontram-se altamente acessíveis aos reagentes, e a ausência de uma estrutura microporosa consolidada facilita a saída do produto da reação, bastante volumoso, o fenilacrilato de etila.

A condensação ocorre em três etapas: na primeira etapa, o sítio básico do catalisador remove um próton de um grupo metilênico ativado, originando um carbânion. Na segunda etapa, o carbânion formado ataca o átomo de carbono do grupo carbonílico do outro reagente, promovendo a quebra da sua dupla ligação e assim formando uma ligação C-C. Por fim, na terceira etapa, ocorre a formação de um composto insaturado de alto peso molecular, por meio da eliminação de uma hidroxila que acarreta a formação da ligação dupla C=C. Assim, ocorre a eliminação de uma molécula de água e o catalisador é recuperado (Figura 1).

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



Fonte: Martins; Cardoso, 2006.

Dessa forma, a água liberada na reação pode permanecer nos sítios catalíticos da zeólita devido ao seu caráter altamente hidrofílico. Assim, a modificação da zeólitas com a criação de mesoporos e o aumento da hidrofobicidade deve aumentar a conversão da reação ao liberar os sítios catalíticos reduzindo o efeito nocivo da água formada durante a reação. De fato, Almeida e colaboradores (Almeida et al., 2019) mostraram que, a partir da troca dos cátions de compensação de zeólitas X e Y por monoalquilamônios, aumentando sistematicamente o comprimento da cadeia de 0 a 6 carbonos, houve uma redução na quantidade de água adsorvida nas zeólitas modificadas, o que refletiu numa maior atividade na reação de condensação de Knoevenagel, o que foi atribuído pelos autores ao aumento da hidrofobicidade do material. Entretanto, apesar de ser uma hipótese provável, a conclusão baseada neste experimento é ainda frágil, uma vez que ao aumentar o tamanho do cátion de compensação, também ocorre um aumento da basicidade do ânion aluminato (confirmada por XPS O1s); portanto, os materiais preparados com cátions de maior comprimento de cadeia alquílica são mais hidrofóbicos, porém também mais básicos, o que concomitantemente contribui para o aumento da atividade catalítica. Nesse sentido, deve-se encontrar uma estratégia para melhorar a hidrofobicidade de zeólitas sem alterar a quantidade e a natureza dos sítios básicos.

1.4 ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DA HIDROFOBICIDADE DE ZEÓLITAS

A modificação da razão Si/Al em zeólitas é o método mais intuitivo para o ajuste de sua hidrofobicidade (Catuzo et al., 2020). De fato, silicatos cristalinos de topologia zeolítica, como por exemplo BEA e MFI, são materiais hidrofóbicos devido à ausência das cargas geradas pela presença de Al(IV) ligado à rede (Trzpit et al., 2007). Entretanto, uma vez que a presença de alumínio tetraédrico é responsável pela atividade catalítica básica das zeólitas, o uso de zeólitas com alto teor de silício, apesar de reduzir a hidrofobicidade da estrutura, não é suficiente para aumentar sua hidrofobicidade. Por outro lado, o estudo de estruturas zeolíticas puramente silícicas (zeosils) elucida o papel dos grupos silanóis na hidrofilicidade do material. Por exemplo, a zeólita BEA, cuja formação se dá pelo intercrescimento desordenado de dois polimorfos, A e B, gera um sólido com grande quantidade de defeitos silanóis, os

quais podem ser utilizados para inserção de funcionalidades, seja para criação de sítios catalíticos, como para a redução da hidrofiliidade. A estrutura silícica MFI, conhecida como Silicalita-1 (Si-1) também tem sido amplamente estudada para desenvolvimento de técnicas de modificação dos grupos silanóis. Esses silanóis podem existir no interior do cristal (silanóis internos e ninhos de silanóis) ou na superfície dos mesmos (silanóis externos isolados) (DIB et al., 2021), sendo estes os mais comuns em zeólitas contendo mesoporos (Medeiros-Costa et al., 2022; Dib et al., 2021).

Classicamente, cristais zeolíticos livres de silanóis são sintetizados na presença de íons F^- (Palčić et al., 2022; Kessler et al., 1994), porém resultam normalmente em cristais muito grandes, os quais são utilizados como referência para a formação de uma estrutura perfeitamente condensada (sem defeitos). Grand et al. (Grand et al., 2017) sucederam a síntese direta da Si-1 livre de silanóis em uma estratégia baseada na adição de um agente preventivo de formação de defeitos, o tungstato de sódio, que pode se ligar à rede do silicato formando estruturas contendo ligações flexíveis e estáveis do tipo $W(VI)-O-Si$. Esses materiais são expressivamente mais hidrofóbicos que a Si-1 sintetizada sem precursor de tungstênio (Grand et al., 2019). Um procedimento similar foi utilizado para a preparação a zeólita Si-1 contendo molibdênio na rede (Dubray et al., 2019), o qual também foi replicado na inserção de átomos de Mo nos defeitos da zeólita ZSM-5 nanométrica, a qual apresentou elevada estabilidade na reação de desidroaromatização do metano em temperaturas da ordem de 900 °C, devido à ausência de defeitos estruturais (Konnov et al., 2020).

A silanização com grupos orgânicos hidrofóbicos também é uma rota explorada na remoção de defeitos $\equiv SiOH$, os quais são utilizados para reagir com grupos ortossilicato presentes em silanos orgânicos (Vuong; Do, 2007), deixando o grupo orgânico pendente apontado para fora da superfície zeolítica. Por exemplo, a zeólita HY pode ter sua hidrofobicidade aumentada por meio da ancoragem de grupos octadecila na superfície dos cristais. A silanização de zeólitas permite também aumentar a sua estabilidade em água quente (Zapata et al., 2013), mostrando que essa rota também é importante em termos estruturais de desenvolvimento do material.

Apesar dos relatos encontrados na literatura sobre técnicas de modificação da hidrofobicidade de zeólitas, nenhuma das aplicações tem como objetivo facilitar a expulsão de água durante a reação de Knoevenagel. De fato, a abordagem simultânea de aumentar a acessibilidade aos sítios catalíticos e a hidrofobicidade da superfície

zeolítica para expulsão de água em reações de condensação é inédita, e foi o que motivou esse trabalho.

Nesse sentido, considerando que a geração de mesoporos aumenta a acessibilidade dos sítios catalíticos de zeólitas e que a superfície desses mesoporos tem grande quantidade de sítios de ancoragem de grupos hidrofóbicos, este trabalho visou combinar o aumento da acessibilidade e a hidrofobização de zeólitas NaX hierárquicas na melhoria da atividade catalítica na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1 Síntese das zeólitas convencional e hierárquica

Duas zeólitas de estrutura FAU foram preparadas na forma sódica, com composição molar da mistura de síntese igual a $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,05 \text{ SiO}_2 : 4.319 \text{ Na}_2\text{O} : 180 \text{ H}_2\text{O} : x \text{ TPOAC} : 1.07 \text{ MeOH}$, $x = 0$ no caso da síntese da zeólita convencional e $x = 0,05$ para a zeólita hierárquica. Essa mistura foi otimizada durante a execução dos experimentos de maneira que se obtiveram zeólitas FAU puras, sem contaminação com a estrutura LTA.

No procedimento padrão foi adicionado em um tubo Falcon 11,48 g de água destilada e 5,09 g de metassilicato de sódio penta-hidratado (Sigma-Aldrich, 95%). A mistura foi agitada até a completa dissolução do silicato (Tubo 1). Em outro tubo (Tubo 2) foi adicionado 11,48 g de água destilada e 1,49 g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich, 56 % m/m Al_2O_3 e 37 % m/m Na_2O), agitando a mistura até a completa dissolução do aluminato. Em seguida, a mistura do tubo 2 foi gotejada no tubo 1 que permaneceu em agitação por mais 30 minutos, foi adicionado ao final 0,46 g de TPOAC (Sigma-Aldrich, 42 m/m em metanol), gota a gota. A mistura permaneceu em agitação por 30 minutos. A etapa hidrotérmica da síntese foi realizada em uma estufa por 24 horas a 80 °C. O sólido foi lavado com água destilada até atingir o pH 7 e seco em estufa a 80° C. Essa amostra foi nomeada de Hier.

A amostra de referência convencional, puramente microporosa, nomeada Conv foi preparada sem a adição de TPOAC. Nesse caso, foi adicionado metanol na mesma proporção (0,23 g) e o mesmo protocolo foi seguido. A calcinação só foi realizada na amostra hierárquica utilizando ar sintético a uma vazão de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, durante 5 h a 550 °C, com taxa de aquecimento de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a fim de remover o TPOAC do material, liberando os mesoporos e gerando silanóis.

Figura 3. Planilha de síntese da zeólia FAU mesoporosa- Hierárquica, com a composição molar $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,05 \text{ SiO}_2 : 4.319 \text{ Na}_2\text{O} : 180 \text{ H}_2\text{O} : 0,05 \text{ TPOAC} : 1.07 \text{ MeOH}$.

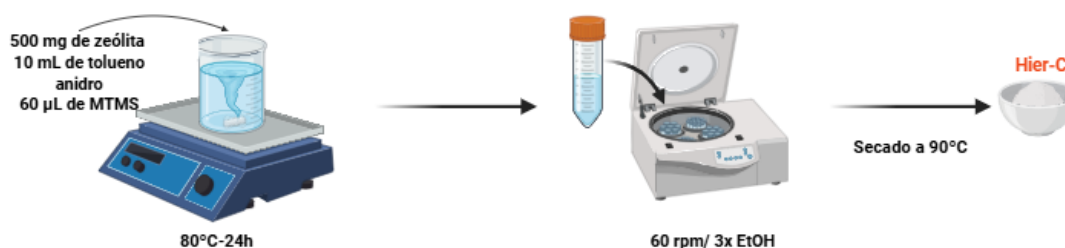
Synthesis of mesoporous FAU												Reference:	
Composition of the reactants												Synthesis date:	11/28/2023
Gel composition (mol/mole)												Sample name on the storage flask:	
Desired gel mass (g)												Preparation procedure	
Reactant												1) Weigh empty tube:	
Sodium aluminate												Falcon tube 1	
Sodium metasilicate												Falcon tube 2	
Sodium hydroxide												Falcon tube 1	
Water												Falcon tube 2	
TPOAC												Falcon tube 1	
Methanol												Falcon tube 2	
Others												Falcon tube 1	
Total												Falcon tube 2	
To prepare the gel use:												Falcon tube 1	
Reactant												Falcon tube 2	
Sodium aluminate												Falcon tube 1	
Sodium metasilicate												Falcon tube 2	
Sodium hydroxide												Falcon tube 1	
Water												Falcon tube 2	
TPOAC												Falcon tube 1	
Methanol												Falcon tube 2	
Others												Falcon tube 1	
Total												Falcon tube 2	

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

3.1.2 Funcionalização metiltrimetoxisilano (MTMS)

A zeólita hierárquica obtida na etapa anterior foi funcionalizada com metiltrimetoxisilano (MTMS, Sigma-Aldrich, 98%) para aumentar sua hidrofobicidade. Neste caso, foi dissolvido 0,5 g da amostra em 10 mL de tolueno (Sigma-Aldrich, 99,8%) e agitado por 30 minutos a 80 °C em um frasco de vidro fechado. Em seguida, foram adicionados 60 µL de MTMS. A mistura foi agitada por 24 h a 80 °C no mesmo reator fechado. O sólido foi recuperado por centrifugação a 60 rpm por 10 min com 3 lavagens consecutivas com etanol para remoção da porção MTMS não ancorada. A amostra obtida foi nomeada de Hier-C.

Figura 4. Resumo da funcionalização com MTMS.



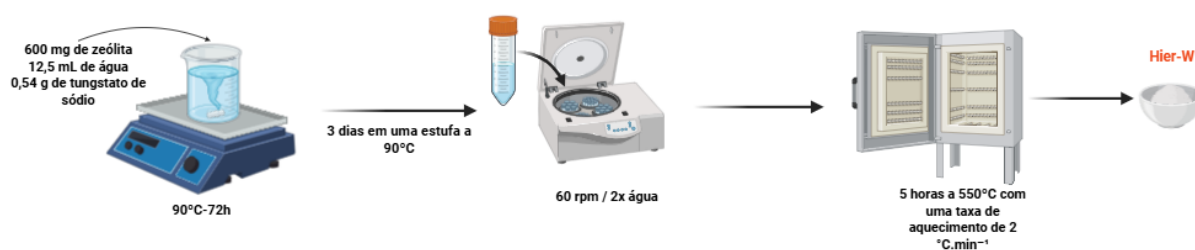
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

3.1.3 Funcionalização com tungstato de sódio

A zeólita hierárquica obtida na etapa anterior foi funcionalizada com tungstato de sódio diidratado (Sigma-Aldrich, 99%) para aumentar sua hidrofobicidade. Para isso, foi dissolvido 0,54 g de tungstato de sódio diidratado em 12,5 g de água, onde foram adicionados 0,6 g de zeólita. A mistura foi agitada em temperatura ambiente por

1 h e depois tratada em estufa por 3 dias a 90 °C. O sólido foi recuperado por centrifugação a 60 rpm por 10 min com 2 lavagens consecutivas com água destilada. Ao final, o sólido foi calcinado em uma mufla por 5 h a 550 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. A amostra obtida após o tratamento com tungstato de sódio foi nomeada de Hier-W.

Figura 5. Resumo da funcionalização com tungstato de sódio.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

3.1.4 Caracterização

A caracterização das amostras foi realizada por meio de diversas técnicas analíticas, permitindo uma compreensão abrangente de suas propriedades estruturais.

A difratometria de raios-X foi realizada em um difratômetro Rigaku SmartLab SE, empregando-se a radiação $K\alpha Cu$ (40 kV, 20 mA), velocidade do goniômetro igual a 5°min^{-1} e ângulo de varredura 2θ entre 5° e 45° , usando um passo de $0,02^\circ$.

Isotermas de fisissorção de nitrogênio a -196°C das amostras não funcionalizadas foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2010. As amostras foram previamente desidratadas sob vácuo a 350°C durante 24 h.

As medidas de termogravimetrias (TG) foram realizadas em uma termobalança da TA instruments SDT-Q600 em atmosfera oxidante de ar sintético com vazão de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, numa faixa de temperaturas de 25°C a 850°C , com rampa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Para verificar a hidrofiliidade, as amostras foram acondicionadas em um frasco para dessecador contendo no fundo uma solução saturada de cloreto de cálcio durante 24 h, de maneira a se controlar a umidade do ar ambiente das amostras de acordo com a pressão de vapor d'água em equilíbrio com essa solução de CaCl_2 , expondo as amostras a uma mesma condição de umidificação. As amostras foram retiradas desse frasco e imediatamente transferidas para a termobalança.

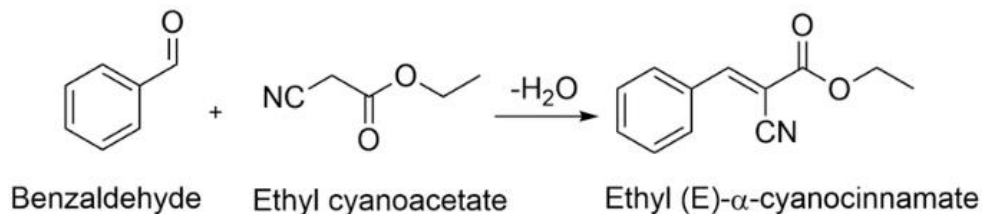
Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido sob rotação de ângulo mágico (MAS) foram coletados a 9,4 T utilizando um espectrômetro Bruker Avance III HD em uma sonda de 4 mm. Os experimentos foram executados com velocidade de MAS de 10 kHz. Espectros de polarização cruzada com hidrogênio ^1H - ^{29}Si CP-MAS foram registrados utilizando um tempo de contato de 4,0 s e um atraso de relaxamento de 3 s. Os experimentos de ^{29}Si MAS foram registrados utilizando um pulso de 3,4 μs de duração e um tempo de relaxamento de 300 s.

3.1.5 Avaliação Catalítica

A mistura reacional da reação de condensação de Knoevenagel foi preparada em um frasco âmbar adicionando 9,693 mL de benzaldeído (Sigma-Aldrich, 99%) e 10,107 mL de cianoacetato de etila (Sigma-Aldrich, 99%), correspondendo a uma mistura equimolar de reagentes. Utilizando vials de 4 mL, foi adicionado 3 mL da mistura reacional e 0,032 g de zeólita (correspondendo a 1% da massa de mistura reacional). A mistura foi mantida sob agitação durante 120 min à 80°C , e foram

retirados os pontos: 15 min; 30 min; 45 min; 60 min; 90 min; 120 min. Todos os testes catalíticos foram feitos em duplicata.

Figura 6. Reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila.



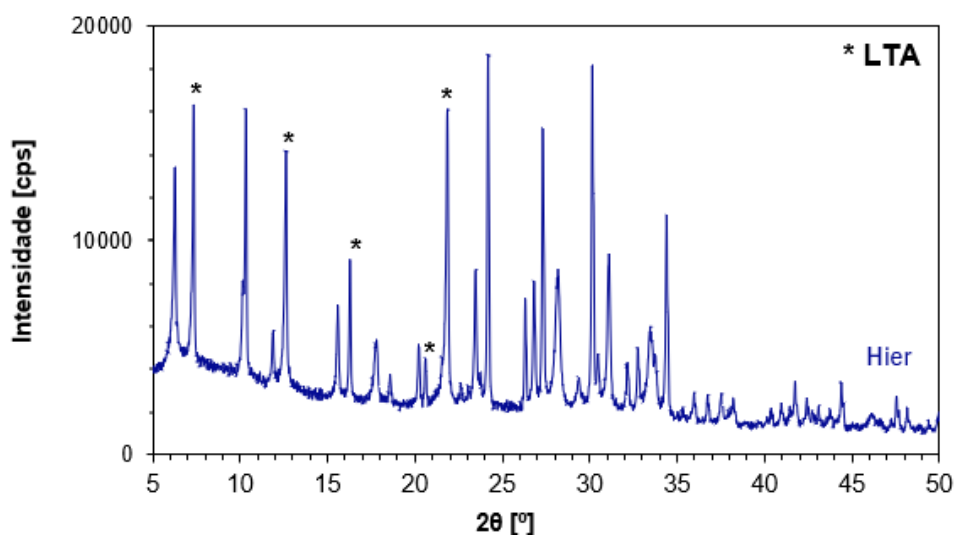
Fonte: FU et al. (2023).

Os produtos da reação foram caracterizados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Shimadzu GC 2014 com detector de ionização em chama (FID), usando a coluna de separação RTX-1 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) de fase estacionária polietilenoglicol. Todas as caracterizações foram realizadas em duplicata, com diferentes concentrações de reagentes e produtos para o cálculo da conversão reacional.

4 RESULTADOS

No início do trabalho, grande parte dos experimentos foram voltados à obtenção de uma zeólita de estrutura FAU utilizando o TPOAC como direcionador de mesoporos durante a síntese. Apesar da síntese da zeólita convencional FAU do tipo Na-X ser bastante conhecida, a adição do agente silanizante provoca modificações no mecanismo de formação do material, o que torna seu uso uma tarefa complexa. Por exemplo, o uso do TPOAC atua como inibidor do crescimento dos cristais, uma vez que suas moléculas ancoram na superfície dos nanocristais precursores (Sun et al., 2014). Partindo-se de uma composição de síntese disponível no livro *Verified Syntheses of Zeolites Materials* igual a $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ SiO}_2 : 8 \text{ Na}_2\text{O} : 325 \text{ H}_2\text{O}$, foi adicionado TPOAC na mistura reacional de tal forma que a mesma passou a ser $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ SiO}_2 : 8 \text{ Na}_2\text{O} : 325 \text{ H}_2\text{O} : 0,05 \text{ TPOAC} : 1,07 \text{ MeOH}$. Utilizando-se dessa composição e um tratamento hidrotérmico de 80°C e 24 h (condições otimizadas na etapa inicial do estudo), obteve-se um material altamente contaminado com uma fase concorrente comum, a zeólita LTA (Figura 6).

Figura 7. Difratometria de raio- X da amostra preparada com TPOAC (Hier) com elevado teor de sódio (NaOH adicionado).

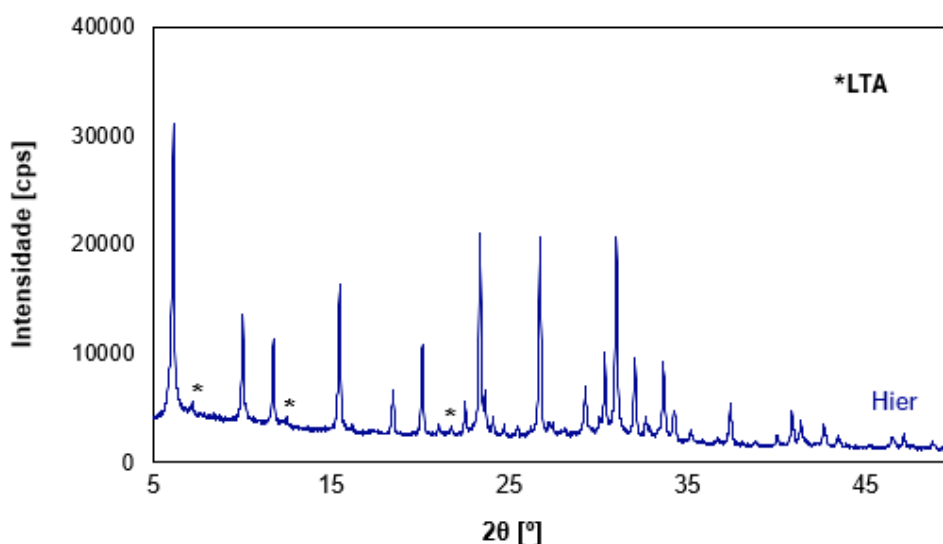


Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Sabe-se que o teor de alumínio adicionado à rede é fortemente influenciado pelo teor de NaOH adicionado na síntese, uma vez que os ânions aluminato da rede são balanceados por cátions Na^+ . Considerando esse fenômeno, a composição da

mistura reacional foi otimizada de maneira a não se utilizar NaOH na preparação da mesma, sendo o teor de sódio aquele proveniente das fontes de silício (metassilicato de sódio) e de alumínio (aluminato de sódio). Essa composição otimizada foi de 1 Al_2O_3 : 3 SiO_2 : 4,26 : Na_2O : 180 H_2O : 0,05 TPOAC: 1,07 MeOH. Utilizando-se as mesmas condições de tratamento hidrotérmico anteriores, obteve-se um novo sólido cristalino majoritariamente formado pela fase FAU, entretanto, ainda contaminado com uma pequena percentagem de zeólita LTA (Figura 7).

Figura 8. Difratometria de raios X da amostra preparada com TPOAC (Hier) sem adição de NaOH.



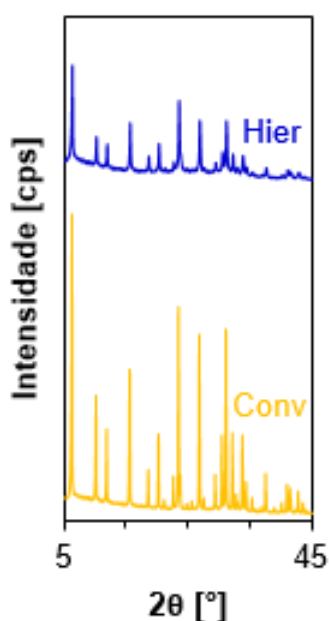
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

De maneira a se remover a pequena contaminação dessa amostra, a quantidade de silício na mistura reacional foi aumentada em 0,05, de maneira que o silício proveniente do TPOAC não é considerado na formação dos precursores iniciais de zeólita. Isso foi motivado pelo conhecimento de que a estrutura LTA é formada com menor quantidade de silício que a estrutura FAU. A nova composição molar, resultante dessa modificação, foi 1 Al_2O_3 : 3,05 SiO_2 : 4,31 Na_2O : 180 H_2O : 0,05 TPOAC: 1,07 MeOH, onde novamente não precisa adicionar NaOH como fonte de sódio. De fato, ao se realizar essa modificação, mantendo-se as condições de tratamento hidrotérmico, foi possível obter uma zeólita FAU pura.

A partir da composição da mistura reacional anterior, foi realizada também a síntese de uma amostra sem o uso de TPOAC; verificou-se a formação da zeólita de

estrutura FAU nos sólidos preparados a partir da difratometria de raios X (Figura 8). Em ambos os casos (com e sem TPOAC), houve a cristalização da zeólita desejada sem formação de fases contaminantes, conforme condições otimizadas e relatadas anteriormente. As intensidades dos picos de difração da amostra Hier foram menores que as da amostra Conv, o que se deve ao menor tamanho dos cristalitos dessa zeólita. A redução do tamanho dos cristalitos é provocada pela ancoragem do organossilano na superfície dos mesmos.

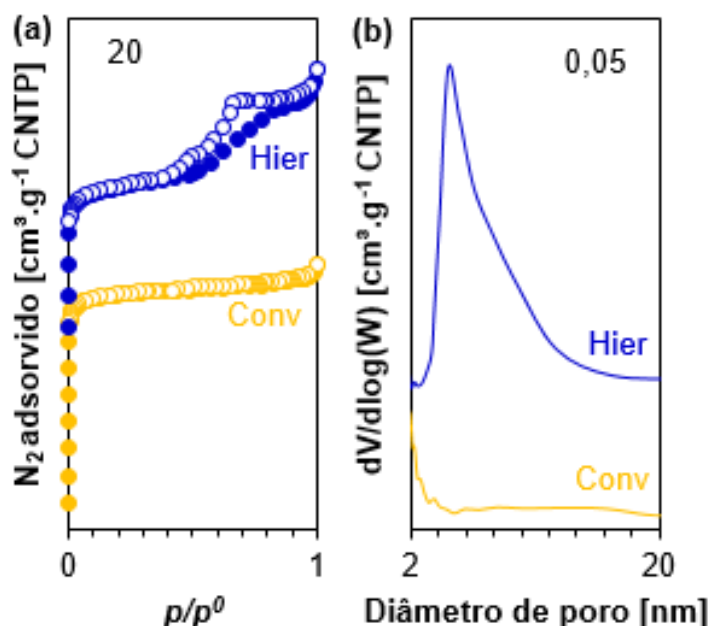
Figura 9. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Para se confirmar a presença de mesoporos na amostra Hier, foram coletadas isotermas de fisissorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ nas duas amostras (Figura 9a). No caso da amostra convencional, a isoterma de fisissorção é do tipo I, típica de materiais microporosos, onde há uma elevada adsorção de N_2 em pressões relativas próximas a zero, indicando o preenchimento dos microporos, com um patamar que indica a formação de cristais grandes. O método NLDFT fornece um volume de microporos igual a $0,22\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ para a amostra Conv.

Figura 10. (a) Isotermas de fisissorção de N₂ obtidas a -196 °C sobre as amostras Conv e Hier. (b) Distribuição de tamanho de mesoporos pelo método BJH dessas amostras.



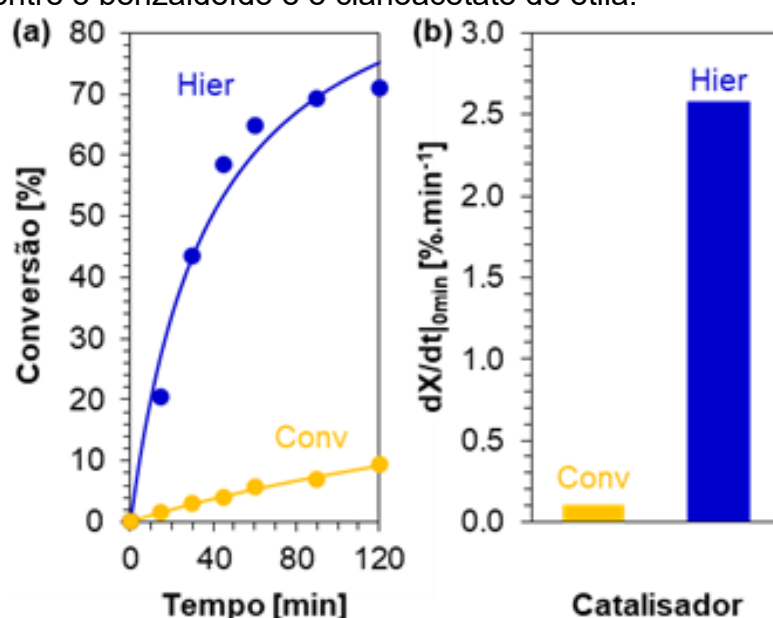
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Já no caso da amostra hierárquica, uma combinação de isotermas do tipo I e IV são observadas, onde há também o enchimento dos microporos em $p/p^0 \rightarrow 0$ mas também um preenchimento dos poros em pressões moderadas, em torno de 0,45, indicando a adsorção do N₂ em mesoporos. O método NLDFIT aplicado nessa isoterma fornece um volume de mesoporos igual a 0,09 cm³/g e diâmetro médio dos mesoporos de 5 nm calculado pelo método de BJH (Figura 9b), confirmando que o uso do TPOAC levou à formação de uma zeólita faujasita com considerável mesoporosidade, preservando grande parte da microporosidade ($V_{\text{micro}} = 0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Inicialmente, avaliamos o potencial da melhoria de atividade catalítica da amostra Hier devido à presença de mesoporos em sua estrutura. Para isso, foram comparadas as atividades das amostras Conv e Hier antes da funcionalização, na mesma condição de avaliação. Os resultados mostraram que, em todos os tempos de reação avaliados, houve maior conversão de benzaldeído quando a amostra Hier foi utilizada como catalisador (Figura 10a). Para se obter um parâmetro quantitativo de comparação, as derivadas iniciais da conversão foram calculadas (Figura 10b); além disso, a conversão de catalisadores durante reações em batelada é mais bem comparada quando a situação do reator é conhecida, ou seja, no início da reação. O

valor da taxa inicial de conversão ($dX/dt|_0$) é 24 vezes maior com a amostra Hier comparado ao obtido com a amostra Conv. Isso demonstra que a geração de mesoporos é extremamente benéfica para o desempenho catalítico da zeólita NaX na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila, uma vez que aumenta a acessibilidade dos sítios catalíticos básicos devido a difusão facilitada dos reagentes e produtos pelo sistema poroso da amostra hierárquica.

Figura 11. (a) Avaliação catalítica em cinética em reator batelada a 80 °C das amostras Conv e Hier usadas como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila.

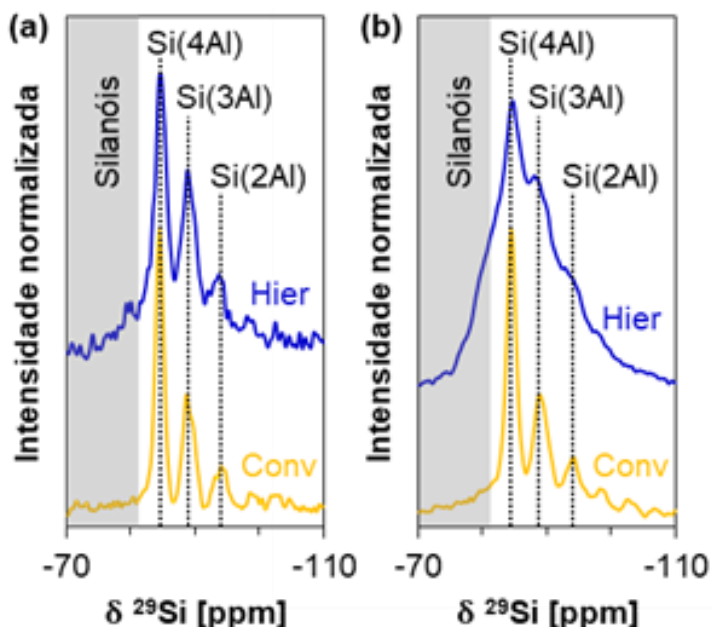


Fonte: elaborada pelo próprio autor.

De posse do efeito positivo da geração dos mesoporos, a etapa seguinte consistiu em utilizar os silanóis gerados na superfície dos mesoporos para a hidrofobização da superfície do catalisador hierárquico. Sabe-se que, ao se remover o TPOAC usado como molde para os mesoporos, formam-se silanóis externos isolados na superfície desses poros (Silva et al., 2024), os quais servem de sítios de incorporação de novas funcionalidades à zeólita. Para se confirmar a formação de silanóis na amostra Hier, foram obtidos espectros de ²⁹Si RMN (Figura 11). Através da deconvolução dos espectros em modo HPDEC (Figura 11a) foi possível confirmar que, apesar da formação dos mesoporos, a amostra Hier apresenta a mesma razão Si/Al de rede da zeólita Conv, igual a 1,2; típica da zeólita NaX. Isso garante que, em termos da basicidade de rede, os dois catalisadores apresentam a mesma

característica, reforçando que o aumento da atividade observada anteriormente se deve exclusivamente ao aumento da acessibilidade dos sítios catalíticos.

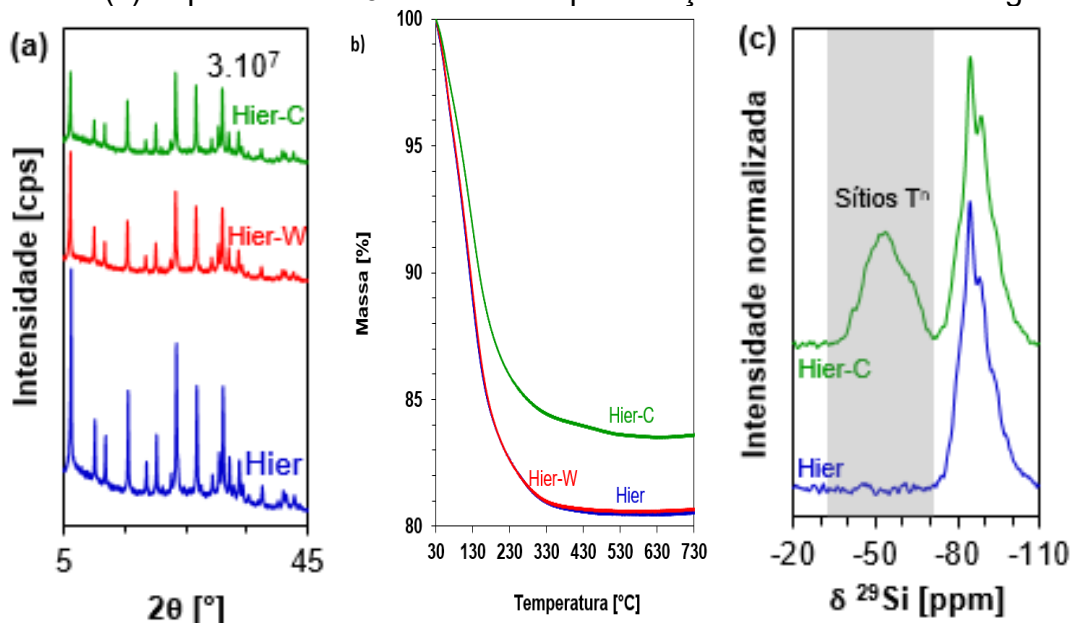
Figura 12. Espectros de ^{29}Si RMN sem (a) e com (b) polarização cruzada com hidrogênio.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Os espectros com polarização cruzada com hidrogênio (Figura 11b) tornam evidentes a esperada formação de defeitos silanóis na amostra preparada com TPOAC, que resulta num alargamento dos sinais de ressonância de todo o ambiente silícico, além da formação de um novo sinal em torno de -80 ppm representativo das ligações Si-OH. Esse resultado confirma nossa hipótese de que a amostra preparada com TPOAC, após a calcinação, possui uma superfície mesoporosa quimicamente modificável, a qual foi usada para ancoragem de grupos hidrofóbicos. Inicialmente, foram comparados os difratogramas de raios X da amostra de partida (Hier) com suas análogas funcionalizadas com grupos tungstato (Hier-W) e com grupos metila derivados do MTMS (Hier-C) (Figura 12a). A principal mudança observada foi a redução das intensidades dos picos de difração, em ambos os métodos de tratamento pós-síntese.

Figura 13. (a) Difrátogramas de raios-X da amostra Hier antes e depois da funcionalização com tungstato e com MTMS. (b) Termogramas das amostras hidratadas. (c) Espectros de ^{29}Si RMN com polarização cruzada com hidrogênio.



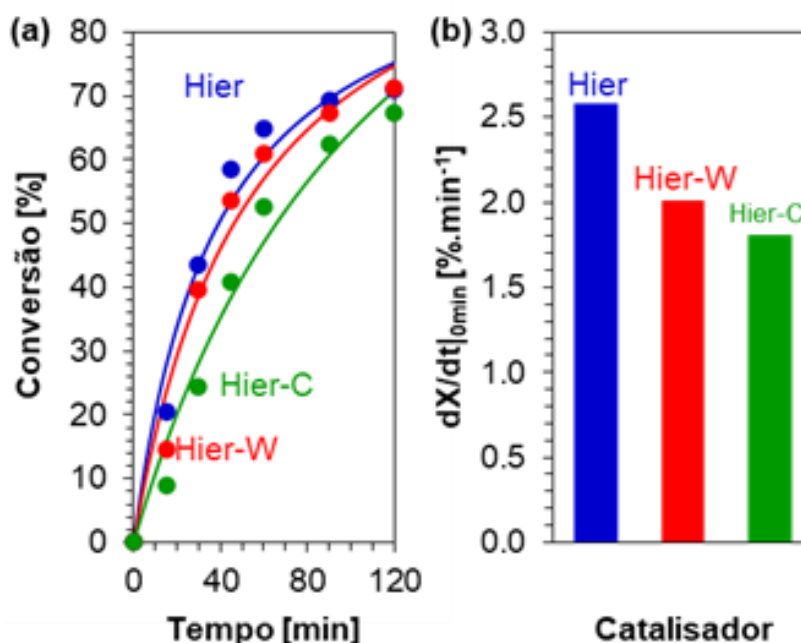
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

A hidrofobicidade das amostras foi medida por meio de sua capacidade de adsorver água do ar ambiente. A quantidade de água capturada foi medida por termogravimetria (Figura 12b), onde em todas as amostras observou-se uma perda de massa expressiva (maior ou igual a 15%) numa faixa de temperatura de 130 a 200 °C. Esse evento pode ser associado à dessorção de água, que ocorre numa temperatura acima da temperatura de ebulição normal da água devido ao confinamento da água em uma estrutura altamente hidrofílica. No caso da amostra Hier-W, não foi observada nenhuma mudança na quantidade de água adsorvida, ou seja, a amostra apresenta a mesma hidrofilicidade/hidrofobicidade que a sua análoga de partida Hier. Isso mostra que o tratamento com tungstato não modificou a afinidade da amostra hierárquica pela água. Ao contrário, ao se observar a curva TG da amostra Hier-C, nota-se uma substancial redução da perda de massa na região de 130 a 200 °C, que indica uma menor quantidade de água adsorvida nessa amostra, caracterizando-a como mais hidrofóbica que a zeólita Hier. Isso é resultado da ancoragem dos grupos metila hidrofóbicos na superfície dos mesoporos, conforme novo evento sutil de perda de massa em torno de 400 °C relativo à decomposição do silano ancorado. Além da própria natureza hidrofóbica dos grupos ancorados, a redução da afinidade por água se dá pela cura dos silanóis, conforme mostrado pelos

espectros de ^{29}Si RMN (Figura 12c), os quais mostram a formação de sítios T^n na amostra Hier-C, resultado das ligações Si-C adicionadas ao material devido à reação dos grupos $\equiv\text{SiOH}$ com o MTMS.

Os resultados de análise térmica confirmam a hidrofobização das amostras após o tratamento com silano. Entretanto, não foi observada melhoria na atividade catalítica dos materiais funcionalizados quando comparados à amostra de partida, uma vez que houve uma ligeira queda nas conversões de benzaldeído (Figura 13a) quanto nos valores de taxa inicial de conversão (Figura 13b).

Figura 14.(a) Avaliação catalítica em cinética em reator batelada a 80 °C das amostras Hier e Hier funcionalizadas como catalisadores na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila. (b) Taxas iniciais de conversão ($dX/dt|_0$).



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Diante dessa observação, duas possibilidades foram levantadas: a primeira é que provavelmente a hidrofobização está ocorrendo somente na superfície dos cristais ou dos mesoporos, e, portanto, as vizinhanças dos sítios básicos (alumínios da rede zeolítica) permanecem altamente hidrofílicas e são facilmente ocupados pela água formada na reação; a segunda possibilidade é a competição dos dois efeitos gerados na preparação do catalisador Hier funcionalizado, sendo o primeiro a difusão, melhorada pela presença dos mesoporos e o segundo a hidrofobização dos mesmos. Note que ao funcionalizar os mesoporos, parte do ganho catalítico advindo da difusão

facilitada pelos mesoporos é perdido, devido ao entupimento parcial dos poros provocado pelo grupo funcionalizante (silano ou tungstato). Neste contexto, se o efeito difusional for mais importante na reação, a funcionalização será negativa no desempenho catalítico. Essa hipótese torna-se mais forte quando se comparam os valores de $dX/dt|_0$ das amostras Hier-W e Hier-C (Figura 13b), onde a amostra contendo o grupo ancorado mais volumoso, no caso os grupos MTMS, apresenta a menor taxa de conversão inicial. Além disso, não se pode desconsiderar a possibilidade de oclusão da abertura dos poros (ou parte deles) pelo MTMS oligomerizado durante a funcionalização (Lima et al., 2023), evidenciada pela intensidade elevada do sinal das espécies T^n no espectro de RMN da amostra Hier-C (Figura 12c).

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que é possível preparar a zeólita NaX com o uso do silano TPOAC para geração de mesoporos, formando uma estrutura hierárquica sem alteração na razão Si/Al. Após a calcinação, a amostra hierárquica possui uma grande quantidade de silanóis, maior que a amostra convencional preparada sem TPOAC. Essa amostra contendo mesoporos é substancialmente mais ativa na reação de condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e o cianoacetato de etila devido à maior facilidade de difusão das espécies químicas envolvidas na reação.

Após o tratamento com silano MTMS foi possível preparar um sólido mais hidrofóbico, porém não mais ativo na reação. A amostra que apresentou a maior atividade catalítica, com taxa inicial de conversão 24 vezes maior que a amostra convencional, foi a amostra mesoporosa com a composição molar $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,05 \text{ SiO}_2 : 4,319 \text{ Na}_2\text{O} : 180 \text{ H}_2\text{O} : 0,05 \text{ TPOAC} : 1,07 \text{ MeOH}$, realizada com um tratamento hidrotérmico de 80 °C e 24 h demonstrando a predominância da importância do efeito difusivo sobre o efeito hidrofóbico nessa reação.

REFERÊNCIAS

Almeida, K. A.; Hammer, P.; Cardoso, D. Faujasites exchanged with alkylammonium cations applied to basic catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 282, p. 159–168, 2019.

Barthomeuf, D. Acidity and basicity in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1991.

Barthomeuf, D. Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis. *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, 1996.

Bíblia. A Bíblia Sagrada. Aparecida: Editora Santuário, 2024.

Catuzo, G. L.; Santilli, C. V.; Martins, L. Hydrophobic-hydrophilic balance of ZSM-5 zeolites on the two-phase ketalization of glycerol with acetone. *Catalysis Today*, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.008>.

Choi, M.; Cho, H. S.; Srivastava, R.; Venkatesan, C.; Choi, D. H.; Ryoo, R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. *Nature Materials*, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1705>.

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

Dib, E.; Costa, I. M.; Vayssilov, G. N.; Aleksandrov, H. A.; Mintova, S. Complex H-bonded silanol network in zeolites revealed by IR and NMR spectroscopy combined with DFT calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, p. 27347–27352, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1TA06908J>.

Dubray, F.; Moldovan, S.; Kouvatas, C.; Grand, J.; Aquino, C.; Barrier, N.; Gilson, J. P.; Nesterenko, N.; Minoux, D.; Mintova, S. Direct evidence for single molybdenum atoms incorporated in the framework of MFI zeolite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02589>.

Floriano da Silva, J.; Ferracine, E. D.; Cardoso, D. Improved accessibility of Na-LTA zeolite catalytic sites for the Knoevenagel condensation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022.

Fu, Leiming; Diao, Qilin; Zhang, Zhigeng; Zhao, Ruili; Li, Cun; Yang, Linyan. Preparation of core-shell magnetic microspheres and its application in jasminaldehyde condensation reactions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 34, p. 1–10, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02899-z>.

García, J. R.; Bertero, M.; Falco, M.; Sedran, U. Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. *Applied Catalysis A: General*, v. 503, p. 1–8, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.005>.

Grand, J.; Talapaneni, S. N.; Vicente, A.; Fernandez, C.; Dib, E.; Aleksandrov, H. A.; Vayssilov, G. N.; Retoux, R.; Boullay, P.; Gilson, J. P.; Valtchev, V.; Mintova, S. One-pot synthesis of silanol-free nanosized MFI zeolite. *Nature Materials*, v. 16, p. 1010–1015, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4941>.

Grand, J.; Talapaneni, S. N.; Aleksandrov, H. A.; Vayssilov, G. N.; Mintova, S. Hydrophobic tungsten-containing MFI-type zeolite films for exhaust gas detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p. 12914–12919, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17626>.

Inagaki, S.; et al. 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.

Kessler, H.; Patarin, J.; Schott-Darie, C. The opportunities of the fluoride route in the synthesis of microporous materials. In: 1994, p. 75–113. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60765-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60765-X).

Konnov, S. V.; Dubray, F.; Clatworthy, E. B.; Kouvatas, C.; Gilson, J.; Dath, J.; Minoux, D.; Aquino, C.; Valtchev, V.; Moldovan, S.; Koneti, S.; Nesterenko, N.; Mintova, S. Novel strategy for the synthesis of ultra-stable single-site Mo-ZSM-5

zeolite nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 59, p. 19553–19560, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202006524>.

Lima, D. D. S.; et al. Tailoring the accessibility and amphiphilicity of MWW zeolites for two-phase glycerol ketalization. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 19, 2023.

Martins, L.; Boldo, R. T.; Cardoso, D. Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 98, p. 166–173, 2007.

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

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

Medeiros-Costa, I. C.; et al. Characterization of hierarchical zeolites: Combining adsorption/intrusion, electron microscopy, diffraction and spectroscopic techniques. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 287, p. 167–176, 2019.

Medeiros-Costa, I. C.; et al. Unraveling the effect of silanol defects on the insertion of single-site Mo in the MFI zeolite framework. *Inorganic Chemistry*, v. 61, p. 1418–1425, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03076>.

Mintova, S.; Ristić, A.; Rangus, M.; Novak Tušar, N., eds. Verified synthesis of zeolitic materials. 3. ed. Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016. ISBN 978-0-692-68539-6.

Motta, I. L.; Vicente, J. G. P.; Cardoso, D. Properties and catalytic evaluation of nanometric X zeolites containing linear alkylammonium cations. *Molecular Catalysis*, v. 458, p. 127–138, 2018.

Palčić, A.; Moldovan, S.; El Siblani, H.; Vicente, A.; Valtchev, V. Defect sites in zeolites: origin and healing. *Advanced Science*, v. 9, 2104414, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.202104414>.

Silva, J. F.; et al. Exploring surface silanols in mesoporous Na-LTA zeolite to enhance its catalytic activity in Knoevenagel condensation by grafting amino groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 378, 2024.

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

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

Trong On, D.; et al. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 545–602, 2003.

Trzpit, M.; Soulard, M.; Patarin, J.; Desbiens, N.; Cailliez, F.; Boutin, A.; Demachy, I.; Fuchs, A. H. The effect of local defects on water adsorption in Silicalite-1 zeolite: A joint experimental and molecular simulation study. *Langmuir*, v. 23, p. 10131–10139, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/la7011205>.

Venkatesha, N. J.; Bhat, Y. S.; Jai Prakash, B. S. Dealuminated BEA zeolite for selective synthesis of five-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions. *RSC Advances*, v. 6, p. 18824–18833, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA01437B>.

Vicente, J. G. P.; Lima, P. M.; Cardoso, D. Nanosized particles of X zeolite containing ammonium cations as basic catalysts. *Catalysis Letters*, v. 147, p. 880–892, 2017.

Vuong, G. T.; Do, T. O. A new route for the synthesis of uniform nanozeolites with hydrophobic external surface in organic solvent medium. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, p. 3810–3811, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja069058p>.

Weitkamp, J.; Hunger, M. Acid and base catalysis on zeolites. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2007. p. 787–835.

Yutthalekha, T.; Suttipat, D.; Salakhum, S.; Thivasasith, A.; Nokbin, S.; Limtrakul, J.; Wattanakit, C. Aldol condensation of biomass-derived platform molecules over amine-grafted hierarchical FAU-type zeolite nanosheets (Zeolean) featuring basic sites. *Chemical Communications*, v. 53, p. 12185–12188, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7cc06375j>.

Zapata, P. A.; et al. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water. *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 82–97, 2013.

Zapelini, I. W.; Cardoso, D. Amine-grafted Na-LTA zeolite precursors as basic catalysts for Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021.