

Precusores da zeólita MFI como sólidos ácidos de elevada acessibilidade e capacidade de funcionalização com sítios básicos para aplicação em reações catalisadas por ácido-base

Iago W. Zapelini^{1,2}, Laura L. Silva¹, Svetlana Mintova², Dilson Cardoso¹

¹Laboratório de Catálise (GPCat), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

²Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen, Caen, 14050, France.

Resumo/Abstract

RESUMO – Precusores amorfos e semicristalinos de zeólitas apresentam uma elevada quantidade de grupos silanóis, os quais podem ser aproveitados para a ancoragem de funcionalidades orgânicas, como aminas à base de silano, levando à formação de sítios básicos. Este trabalho descreve o uso de precusores amorfos e semicristalinos da zeólita H-MFI na reação com aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) para a obtenção de catalisadores bifuncionais ácido-básicos, aplicados na reação sequencial de desacetilação-condensação de Knoevenagel. O impacto da cristalinidade dos precusores sobre o desempenho catalítico é discutido com base na formação de sítios ácidos de Brønsted, responsáveis pela etapa de desacetilação, e na capacidade de ancoragem das aminas propílicas, determinada pela quantidade de silanóis externos presentes no aluminossilicato. Demonstrou-se que os aluminossilicatos com menor grau de cristalinidade resultam em maior rendimento do produto final, etil trans- α -cianocinamato, devido à maior densidade de grupos propilamina ancorados. Esses resultados oferecem novas perspectivas para o desenvolvimento de catalisadores ácido-básicos voltados à conversão de moléculas volumosas.

Palavras-chave: cristalização, silano, silanóis, ZSM-5.

ABSTRACT - Amorphous and semi-crystalline precursors of zeolites exhibit a high density of silanol groups, which can be used for anchoring organic functionalities such as silane-based amines, resulting in the formation of basic sites. This work reports the use of amorphous and semi-crystalline precursors of H-MFI zeolite reacted with aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) to produce bifunctional acid-base catalysts, applied in the sequential deacetalization-Knoevenagel condensation reaction. The influence of precursor crystallinity on catalytic performance is discussed based on the formation of Brønsted acid sites, responsible for the deacetalization step, and on the capacity to anchor propylamine groups, which is governed by the amount of external silanols in the aluminosilicate. It was demonstrated that aluminosilicates with lower crystallinity yield a higher amount of the final product, ethyl trans- α -cyanocinnamate, due to a greater density of grafted propylamine groups. These findings provide new insights into the design of acid-base catalysts for the conversion of bulky molecules.

Keywords: crystallization, silane, silanols, ZSM-5.

Introdução

Catalisadores bifuncionais tem ganhado destaque por possibilitarem reações em série em um único reator, reduzindo o tempo de processo, controlando subprodutos e otimizando a purificação de intermediários químicos. Uma classe importante são os materiais com propriedades ácido-base, capazes de ativar eletrófilos e nucleófilos, sendo aplicáveis em reações como a conversão de glicose em HMF, intermediário na produção de biocombustíveis (1), e na síntese simultânea de biodiesel e solketal a partir de óleos vegetais e glicerol (2).

Em meio homogêneo, a neutralização entre ácido e base compromete a eficiência catalítica. A imobilização desses sítios em suportes sólidos, como sílicas mesoporosas ou zeólitas, permite um distanciamento adequado para atuação simultânea. No caso das zeólitas, a inserção de grupos básicos orgânicos, como aminosilanos, é uma estratégia eficaz para obter catalisadores ácido-base ativos e estáveis.

Contudo, a estrutura microporosa das zeólitas limita seu uso em reações com moléculas grandes, e a funcionalização pós-síntese pode bloquear os poros, dificultando a reutilização do catalisador. Ge et al. demonstraram que mesoporos na H-MFI funcionalizada com APTMS permitiram a conversão completa de benzaldeído dimetilacetilal, evidenciando a limitação difusional da reação em série estudada (3).

Portanto, reduzir limitações difusionais é essencial para catalisadores sólidos. A criação de mesoporos, via tratamentos pós-síntese (*top-down*) ou durante a síntese (*bottom-up*), dá origem a zeólitas hierárquicas, que melhoram a atividade catalítica em reações com moléculas volumosas. Outra estratégia é a redução do tamanho de partícula, o que aumenta a área externa e a atividade catalítica. Estudos recentes mostram que zeólitas parcialmente cristalinas, com ordem de curto alcance, exibem maior atividade em reações com moléculas grandes (4-6). Inagaki et al. correlacionaram a atividade catalítica com as etapas de formação da estrutura da zeólita,

observando atividade máxima pouco antes da cristalização completa (4). Resultados semelhantes foram obtidos com zeólita 4A (Na-LTA) (7). Haw et al. também observaram maior atividade em precursores amorfos de H-ZSM-5, atribuída à melhor acessibilidade aos sítios ácidos (8).

Silva et al. mostraram que, embora a cristalinidade aumente o número de sítios ácidos de Brønsted, ela reduz sua acessibilidade para moléculas grandes, impactando a frequência de reação na cetalização do glicerol (6). Haw et al. observaram comportamento semelhante na desalquilação de 1,3,5-triisopropilbenzeno (8).

Durante a cristalização da zeólita MFI, há redução dos grupos silanóis, mais abundantes nos precursores amorfos, o que indica maior capacidade de ancoragem de silanos nesses materiais (9). Nossos estudos com precursores de zeólita Na-LTA confirmam essa tendência (6). Neste trabalho, investigamos o efeito do tempo de síntese hidrotérmica e da cristalinidade dos precursores da zeólita H-MFI na formação de sítios ácidos de Brønsted e na capacidade de ancoragem de propilamina. Os materiais bifuncionais obtidos foram testados em uma reação modelo composta por duas etapas catalisadas sequencialmente por sítios ácidos e básicos: desacetilação do benzaldeído dimetilacetal seguida por condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila.

Experimental

Cristalização da zeólita Na-MFI e obtenção da forma protônica

A síntese da zeólita Na-MFI sem uso de direcionador orgânico foi realizada com composição molar $100 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ Na}_2\text{O} : 2250 \text{ H}_2\text{O}$. A fonte de silício utilizada foi a sílica coloidal Ludox HS-40 (Aldrich) e como fonte de alumínio o aluminato de sódio 50-56% m/m de Al_2O_3 (Aldrich). A preparação da mistura reacional foi realizada de acordo com o descritor Silva e colaboradores (6).

A mistura reacional foi mantida sob tratamento hidrotérmico estático em copos de teflon e autoclaves de aço a 170°C , com tempos de síntese variando entre 0 a 4 dias, a fim de se obter materiais com diferentes cristalinidades. As formas ácidas dos aluminossilicatos foram produzidas por 3 trocas iônicas sucessivas com solução 1 mol.L^{-1} de cloreto de amônio durante 1 h (1 g de sólido em 50 mL de solução para cada troca de 1 h), seguida de calcinação a 400°C durante 4 h para eliminação de amônia. Os sólidos foram nomeados de H-x, onde x indica a cristalinidade do sólido determinada por refinamento de Rietveld.

Funcionalização dos aluminossilicatos protônicos

Os aluminossilicatos protônicos obtidos nas etapas anteriores foram funcionalizados com sítios básicos derivados do silano aminopropil-trimetoxisilano (APTMS). Para tal, 500 mg de sólido foram adicionados a frascos de vidro de 20 mL de capacidade com tampa juntamente com

10 mL de tolueno (Sigma-Aldrich, 99,8%) e 4 mL de APTMS (Sigma-Aldrich, 97%). A mistura foi mantida sob agitação durante 24 h com temperatura controlada em 80°C . O sólido foi recuperado por centrifugação a 10000 rpm com 3 lavagens consecutivas com 5 mL de etanol para remoção de APTMS não ancorado. Em seguida esses materiais foram secos em estufa a 60°C , sendo nomeados NH-x (x é a cristalinidade da amostra H-MFI e seus precursores).

Caracterização dos materiais

Os aluminossilicatos foram caracterizados por difratometria de raios-X, realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex 600 empregando-se a radiação K_αCu ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), velocidade do goniômetro igual $10^\circ.\text{min}^{-1}$ e ângulo de varredura 2θ entre 5° e 50° . O teor percentual de fase MFI de cada sólido foi calculado utilizando o método de refinamento de estruturas de Rietveld no software TOPAS® 4.2.

Para a obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os sólidos foram suspensos em metanol. As imagens foram coletadas em um microscópio FEI Inspect S 50 operando a 25 kV.

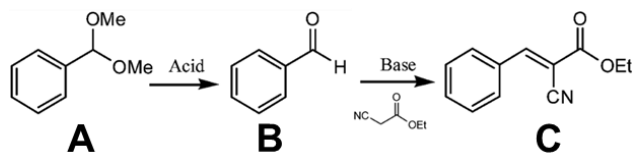
Os teores de carbono e nitrogênio foram quantificados nas amostras funcionalizadas através da análise química elementar, realizada em um CHN Analyzer 2400 Serie II Perkin Elmer. Nas amostras protônicas a razão Si/Al foi determinada por espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)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

Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77K das amostras não funcionalizadas foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2420. As amostras foram previamente desidratadas sob vácuo a 350°C durante 12 h.

A acidez das amostras protônicas antes do tratamento com APTMS foi estimada pela quimissorção de piridina (Py) monitorada por infravermelho *in situ*. Os espectros foram coletados em um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS50 equipado com um detector MCT, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Avaliação catalítica

Os aluminossilicatos protônicos funcionalizados foram avaliados cataliticamente na reação modelo de hidrólise ácida do benzaldeído dimetilacetal (A) a benzaldeído (B) (3), seguida de condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila, resultando em 2-ciano-3-fenilacrilato de etila (C), conforme Esquema 1. As reações foram realizadas em reatores de vidro de 5 mL fechados e com temperatura controlada (80°C) durante 2h e 4h, sendo o volume da mistura reacional igual a 3 mL.



Esquema 1. Esquema da reação de hidrólise ácida do benzaldeído-dimetilacetel (A) a benzaldeído (B), seguida de condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila, produzindo 2-ciano-3-fenilacrilato de etila (C).

A composição molar da mistura reacional foi de 1 benzaldeído dimetilacetel : 6 cianoacetato de etila : 1 água. A quantidade de catalisador foi igual a 5% da massa de benzaldeído dimetilacetel.

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

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

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

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

Resultados e Discussão

Os refinamentos de Rietveld confirmaram a evolução da cristalinidade das amostras com o aumento do tempo de síntese hidrotérmica (Tabela 1), indicando também que não houve fase contaminante na amostra H-100, composta de um aluminossilicato com 100% de cristalinidade correspondente à estrutura MFI de simetria ortorrômbica (Pnma). Após o tratamento com APTMS, não houve mudanças nos perfis de difração, mantidas, portanto, as cristalinidades.

A formação da estrutura cristalina foi também acompanhada pela evolução da microporosidade nos sólidos, a qual foi monitorada pelas isotermas de fisissorção de N_2 a 77K (Figura 1A). O sólido inicial H-0, preparado sem etapa de tratamento hidrotérmico, apresenta isoterma do tipo II, tipicamente obtida com sólidos não porosos nos quais não há interação forte com o adsorvato. A elevada capacidade de adsorção em pressões próximas à pressão de liquefação do N_2 ($p/p^\circ \approx 1$) e a histerese no ramo de

dessorção da isoterma estão provavelmente relacionadas à presença de mesoporosidade interparticular, gerada pelo empacotamento das nanopartículas que compõe essa amostra. De fato, o aluminossilicato H-0 é formado por aglomerados de nanopartículas, conforme mostrado nas micrografias de varredura (Figura 1B). Com o aumento da cristalinidade, as isotermas são gradualmente convertidas ao tipo I, agora com elevada adsorção em $p/p^\circ \approx 0$, indicando grande interação do N_2 com o sólido, o que é característico de sólidos microporosos.

Tabela 1. Quantificação de fase nas amostras H-x obtidas por refinamento de Rietveld e suas propriedades texturais determinadas por fisissorção de N_2 .

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

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

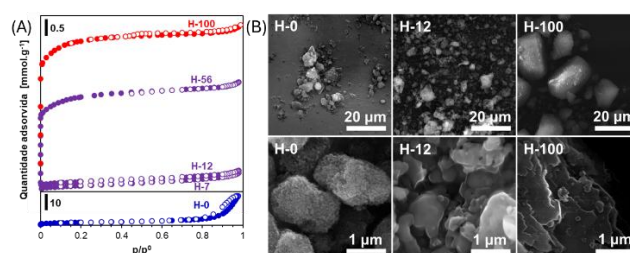


Figura 1. (A) Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77K sobre as amostras H-x. (B) Micrografias de varredura das amostras H-x.

O desaparecimento da mesoporosidade interparticular, evidenciada pela redução da adsorção em altas pressões relativas ($p/p^\circ \approx 1$) nas isotermas (Figura 1A), e a abrupta redução da superfície externa específica (Tabela 1) pode ser explicada pelo crescimento das partículas durante a cristalização. Essa hipótese é sustentada pelas micrografias de varredura (Figura 1B), que mostra que a amostra H-0 é formada pela aglomeração de nanopartículas bastante pequenas, que são convertidas em partículas sem forma definida com aspecto de vítreo denso (H-12), e finalmente constituem-se de partículas de hábito de prisma hexagonal, porém com arestas mais arredondadas (H-100), formadas pelas junções de cristais de MFI.

A acidez dos aluminossilicatos protônicos H-x foi determinada pela quimissorção de piridina à 150 °C. É interessante notar que os sítios de Brønsted já estão presentes na amostra amorfa H-0 e que sua concentração aumenta com a cristalização da amostra (Tabela 2), o que é devido à incorporação de alumínio em coordenação tetraédrica nos sólidos. O aumento da fração global de alumínio nos sólidos é revelado pela redução das razões Si/Al com o aumento da cristalinidade (Tabela 2).

Tabela 2. Composição química e acidez de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS) das amostras H-x.

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

Devido à elevada basicidade da piridina, a avaliação da força dos sítios ácidos baseada no deslocamento da frequência de vibração do anel piridínico protonado em sítios de diferentes forças não é possível, mesmo em espectros de elevada resolução. Nesse sentido, a estratégia adotada para se obter uma medida indireta da força dos sítios de Brønsted foi aquecer a amostra contendo piridina quimissorvida em temperaturas variando entre 150 °C e 350 °C. O percentual de sítios de Brønsted, isto é, a quantidade de piridina na forma Py-H⁺ permite então distinguir sítios mais fortes de sítios mais fracos, uma vez que em sítios mais fortes a quantidade remanescente de Py-BAS será maior.

Uma grande diferença entre a força dos sítios de Brønsted foi observada entre a amostra amorfa (H-0) e as demais. A amostra H-0 desorve completamente a piridina quimissorvida após aquecida acima de 250 °C, enquanto as amostras H-7 até H-100 retêm boa parte da quantidade de pares Py-H⁺, não sendo observada uma clara tendência em função da cristalinidade (Figura 2). De fato, pode-se dividir o conjunto de amostras em dois: um contendo apenas a amostra H-0, onde os sítios são mais fracos, e outro contendo as amostras parcialmente cristalizadas (H-7, H-12 e H-56) e a amostra completamente cristalizada (H-100), cujos sítios são mais fortes e de força semelhante.

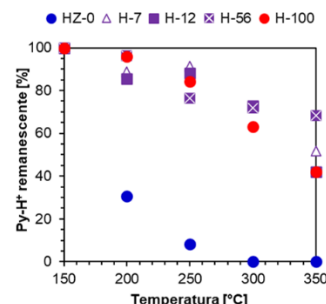


Figura 2. Curvas de sítios de Brønsted (Py-H⁺) remanescentes após a desorção em diferentes temperaturas.

Em resumo, com relação às propriedades ácidas dos aluminossilicatos com diferentes cristalinidades, constatou-se que os sólidos mais cristalinos são mais ácidos em termos de quantidade de sítios de Brønsted e sua força, e que exceto a amostra completamente amorfa, a força dos BAS é semelhante e maior. Além disso, deve-se lembrar que a maior parte dos sítios de Brønsted deve estar confinada nos microporos à medida em que a rede zeolítica é formada, e portanto, menos acessíveis.

Com relação às propriedades básicas dos sólidos funcionalizados (NH-x), os resultados de análise química elemental CHN (Tabela 3) confirmaram a presença de material orgânico (carbono e nitrogênio) após o tratamento com APTMS.

Tabela 3. Teores de carbono e nitrogênio nas amostras NH-x determinados por análise química elemental (CHN).

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

A quantidade de nitrogênio nas amostras diminui com o aumento da cristalinidade, mostrando que a ancoragem do APTMS ocorre preferencialmente nos sólidos com maior teor de amorfo. Uma queda substancial na quantidade de carbono e nitrogênio é observada da amostra NH-0 para NH-7, sendo a quantidade de nitrogênio na amostra NH-7 praticamente a metade daquela encontrada na amostra NH-0, o que é um resultado, à primeira vista, inesperado uma vez que a cristalinidade da amostra NH-7 é ainda muito pequena. Inicialmente, pode-se inferir que essa diminuição da capacidade de funcionalização está relacionada à redução da fração de silanóis presentes no aluminossilicato no início da cristalização.

A caracterização complementar dos grupos silanóis presentes nos sólidos H-X utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho revelou uma drástica mudança na distribuição dos grupos hidroxilas nos primeiros estágios da cristalização (Figura 3). A amostra H-0 apresenta uma banda de absorção bastante intensa e estreita em 3744 cm^{-1} relativa aos silanóis externos (10), os quais provavelmente estão presentes na superfície das nanopartículas que compõem essa amostra, enquanto que no espectro da amostra H-7 esse sinal é reduzido e silanóis com maior interação por ligações de hidrogênio (10) se tornam predominantes, similar às amostras H-12 até H-100, nas quais também é possível identificar o sinal das hidroxilas em ponte dos sítios de Brønsted em 3612 cm^{-1} (10), cujo sinal cresce em intensidade em concordância com os resultados de caracterização de acidez. Essas hidroxilas que interagem entre si por pontes de hidrogênio estão localizadas mais provavelmente no interior das partículas, formando em cristais maiores os chamados ninhos de silanóis, e portanto, são menos acessíveis às moléculas de APTMS que aquelas hidroxilas localizadas na superfície externa. Esses resultados mostram a importância dos silanóis externos na capacidade de reação com o APTMS, e por consequência, na ancoragem de propilamina.

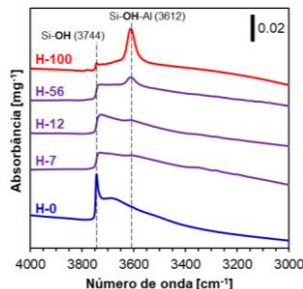


Figura 3. Espectros de infravermelho na região dos grupos hidroxila das amostras H-x desidratadas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h em vácuo secundário.

O desempenho catalítico das amostras NH-x é mostrado na Figura 4. Com relação às conversões de benzaldeído dimetilacetil (A), que é catalisada pelos sítios ácidos de Brønsted presentes no sólido, é possível observar no teste catalítico de 2 h que a atividade aumenta em função da cristalinidade da amostra (Figura 4A). Isso pode ser explicado pelo aumento da quantidade de BAS e da força desses sítios, conforme os resultados de quimissorção de piridina (Tabela 2). O aumento do tempo de reação para 4 h reforça o aspecto da força descrito anteriormente: as amostras NH-7, NH-12, NH-56 e NH-100 apresentam a mesma conversão na etapa ácida, corroborando a equivalência entre a força de seus sítios de Brønsted.

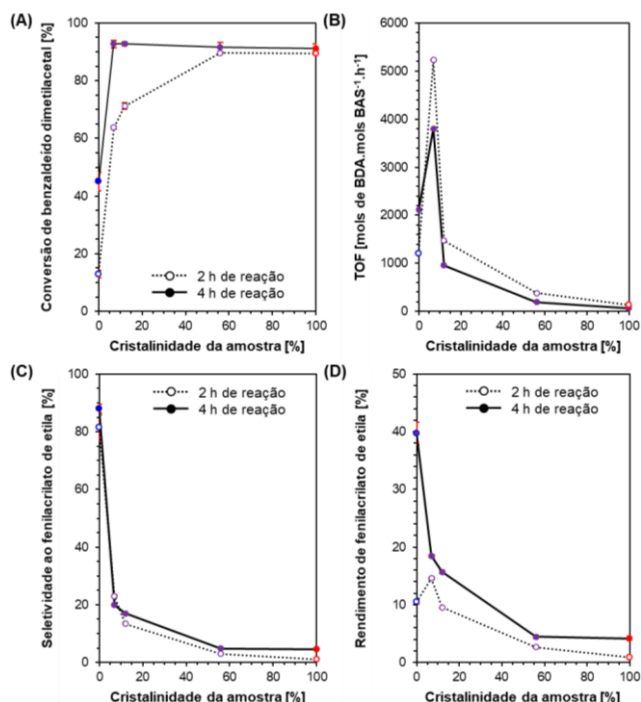


Figura 4. Conversões de benzaldeído dimetilacetil (A), TOFs da etapa de desacetilização ácida (B), seletividades (C) e rendimentos (D) de fenilacrilato de etila após 2 h e 4 h de reação.

Conversões específicas (mols de BDA reagidas por BAS por tempo), isto é, frequências de reação (TOF) foram usadas para se analisar o efeito de acessibilidade dos sítios ácidos nessas amostras. Foi encontrado um máximo pronunciado na curva de TOF em função da cristalinidade com a amostra NH-7 (Figura 4B). O aumento na atividade específica da amostra NH-0 para a amostra NH-7 pode ser atribuído ao drástico aumento na força dos sítios de Brønsted. Por outro lado, a partir da amostra NH-7, os valores de TOF diminuem com a cristalinidade. Neste caso, uma vez que a força ácida é semelhante nessas amostras, a redução da frequência de reação pode ser explicada pelo aumento do volume de microporos nos sólidos, isto é, o fechamento da estrutura zeolítica e o confinamento dos sítios ácidos no interior da rede, o que os torna cada vez menos acessíveis.

Com relação à atividade dos sítios de nitrogênio da propilamina, que é descrita pelas seletividades ao produto acrilato (C), há uma queda expressiva na seletividade já para as amostras com baixa cristalinidade (Figura 4C), de cerca de 82% com a amostra NH-0, para cerca de 24% com a amostra NH-7. Esse comportamento é consistente com a quantidade de nitrogênio (Tabela 3) presente nas amostras, sendo as seletividades linearmente correlacionadas com o teor de nitrogênio. Um comportamento similar foi observado no rendimento de fenil acrilato de etila (Figura 4D), exceto no caso da amostra NH-7 testada em 2 h de reação, que apresentou também um rendimento máximo de

acrilato dentre as amostras. Isso se deve à sua elevada conversão na etapa ácida, que compensa sua baixa seletividade ao acrilato. Vale ainda salientar que não foram observadas reações paralelas nos experimentos, e, portanto, a seletividade ao produto intermediário benzaldeído (B) complementar à seletividade a C.

Considerando todas essas observações, fica demonstrado que a amostra NH-7, isto é, o precursor semicristalino da amostra H-MFI é o melhor catalisador para a reação em série de desacetilização do benzaldeído dimetilacetil seguida de condensação de Knoevenagel com cianoacetato de etila, se consideramos como variável de decisão o rendimento de produto acrilato. Entretanto, se considerarmos a composição da mistura de produtos ao final da reação, o uso da amostra completamente amorfa NH-0 é a estratégia mais promissora, uma vez que esse sólido alcança em 2 h de reação um rendimento de acrilato não muito inferior à amostra NH-7 (10,5% contra 14,6%), porém com 81,4% de seletividade a C. A composição do produto final é um parâmetro importante ao se empregar catalisadores bifuncionais. O rendimento da amostra NH-0 pode ser melhorado pelo simples incremento do tempo de reacional, que como mostrado na Figura 4D se torna superior à todas as amostras, com seletividade ao acrilato ainda maior (88%).

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

Conclusões

Através da variação do tempo de síntese hidrotérmica, foram obtidas amostras com estrutura do tipo MFI em diferentes estágios de cristalinidade, desde amorfas até semicristalinas. Observou-se que, à medida que a cristalinidade das amostras aumenta, também cresce a quantidade e a força dos sítios ácidos de Brønsted. Curiosamente, mesmo contendo uma quantidade reduzida desses sítios, a amostra com apenas 7% de cristalinidade apresentou força ácida comparável às amostras mais cristalinas. Essa amostra, devido à sua estrutura mais aberta, também exibiu uma maior frequência de reação na etapa ácida de desacetilização. Para a introdução de sítios básicos, foi realizada a ancoragem de APTMS nas amostras. Verificou-se que o tipo de silanol presente tem papel fundamental na eficiência da funcionalização: com maior concentração de silanóis externos, a amostra amorfa demonstrou a melhor capacidade de ancoragem de grupos

amina, resultando na maior seletividade para o produto acrilato na etapa de condensação de Knoevenagel.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio financeiro concedido pelas bolsas dos processos 2018/21136-1 e 2021/08326-9.

Referências

1. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Sabater, M. J. Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 870–891.
2. Fraile, J. M.; Mallada, R.; Mayoral, J. A.; Menéndez, M. Shift of Multiple Incompatible Equilibria by a Combination of Catalysts. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3296–3299.
3. Ge, T.; Hua, Z.; Zhu, Y.; Song, Y.; Tao, G.; Zhou, X.; Chen, L.; Ren, W.; Yao, H.; Shi, J. Amine-Modified Hierarchically Structured Zeolites as Acid–Base Bifunctional Catalysts for One-Pot Deacetalization–Knoevenagel Cascade Reaction. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 64871–64876.
4. Inagaki, S.; Thomas, K.; Ruaux, V.; Clet, G.; Wakihara, T.; Shinoda, S.; Okamura, S.; Kubota, Y.; Valtchev, V. Crystal Growth Kinetics as a Tool for Controlling the Catalytic Performance of a FAU-Type Basic Catalyst. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2333–2341.
5. Haw, K. G.; Gilson, J. P.; Nesterenko, N.; Akouche, M.; El Siblani, H.; Goupil, J. M.; Rigaud, B.; Minoux, D.; Dath, J. P.; Valtchev, V. Supported Embryonic Zeolites and Their Use to Process Bulky Molecules. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8199–8212.
6. Silva, L. L.; Cardoso, D.; Sievers, C.; Martins, L. Evolution of Structure and Active Sites During the Synthesis of ZSM-5: From Amorphous to Fully Grown Structure. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 2439–2449.
7. Zapelini, I. W.; Cardoso, D. Amine-Grafted Na-LTA Zeolite Precursors as Basic Catalysts for Knoevenagel Condensation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *323*, 111270.
8. Haw, K. G.; Goupil, J. M.; Gilson, J. P.; Nesterenko, N.; Minoux, D.; Dath, J. P.; Valtchev, V. Embryonic ZSM-5 Zeolites: Zeolitic Materials with Superior Catalytic Activity in 1,3,5-Triisopropylbenzene Dealkylation. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4307–4313.
9. Chang, C. D.; Bell, A. T. Studies on the Mechanism of ZSM-5 Formation. *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 305–316.
10. 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. *J. Mater. Chem. A* **2021**.