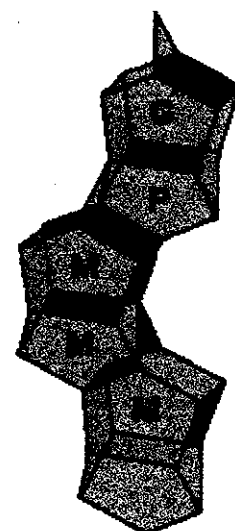


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Instituto de Química



Obtenção de Nanotubos de Sílica a partir  
de Silicato de Tetrametilamônio sobre  
Arranjos Supramoleculares.

Dissertação de Mestrado

Márcia Maria Rippel

Orientadora: Profa. Heloise de Oliveira Pastore

Campinas, agosto de 1999.

GRUPO DE PENEIRAS MOLECULARES  
MICROEMESPOROSAS

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

R483o Rippel, Márcia Maria  
Obtenção de nanotubos de sílica a partir de silicato de tetrametilamônio  
sobre arranjos supramoleculares / Márcia Maria Rippel. -- Campinas,  
SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto  
de Química.

1. Peneiras moleculares mesoporosas. 2. Zeólitos. 3. Surfactante.  
I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Universidade Estadual de  
Campinas. III. Título.

|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE      | I Ch                                |
| N.º CHAMADA: | T/UNI CAMP                          |
|              | R 483o                              |
| V.           | Ex                                  |
| TOMBO BC/4   | 1998                                |
| PROC.        | 06-278/00                           |
| C            | <input type="checkbox"/>            |
| D            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO        | R\$ 11,00                           |
| DATA         | 30/08/00                            |
| N.º CPD      |                                     |

D/L Virtine

CM-00146965-5

*À minha mãe Maria Sélia e ao meu André.  
Pelo apoio, confiança e amor de vocês, sem  
os quais eu não teria conseguido.  
Amo vocês!*

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Heloíse de Oliveira Pastore pela orientação, colaboração e amizade.

Aos colegas de laboratório pelo companheirismo e amizade.

Ao Prof. Diomar Bittencourt, do IF-USP, pelo empréstimo do aparelho de SAXS e pela ajuda nas medidas de espalhamento.

Ao Prof. José Salvador Barone pelas análises elementares.

Ao Prof. Fred Fujiwara pelas orientações na análise de ressonância magnética nuclear.

Ao Luigi, mais que um amigo, um irmão.

Ao Marcelo Montovani pelas nossas conversas tão conclusivas.

Ao Valdir, Robertinho, Marcinho e Marcelinho Rocco pela amizade.

Ao pessoal da BIQ e da CPG pelo apoio e amizade.

Às técnicas Renatinha, Sônia, Márcia e Helena.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## **Obtenção de Nanotubos de Sílica a partir de Silicato de Tetrametilamônio sobre Arranjos Supramoleculares.**

**Autora: Márcia Maria Rippel**

**Orientadora: Profa. Heloíse de Oliveira Pastore**

***Palavras chaves: peneiras moleculares mesoporosas, zeólitos, surfactante.***

### **RESUMO**

Peneiras moleculares, com estrutura MCM-41, foram obtidas pela polimerização de silicato de tetrametilamônio,  $[\text{TMASiO}_{2,5}]_8$ , sobre arranjos supramoleculares de brometo de cetiltrimetilamônio. A condensação do silicato é estimulada pela diminuição do pH com os ácidos iodídrico, fluorídrico, nítrico, clorídrico ou acético. Alternativamente, as peneiras moleculares foram preparadas com composição de aluminossilicato pela adição de isopropóxido de alumínio à mistura reacional.

Os materiais obtidos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  (MAS/RMN), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios-X (PXRD) e espalhamento de raios-X em pequenos ângulos (SAXS), que confirmaram a formação de estrutura hexagonal para os silicatos obtidos com HF, HCl, HAc e  $\text{HNO}_3$ . O HI produziu silicatos com mistura de fases: as fases lamelares dos surfactantes e uma fase não-organizada do silicato. Os aluminossilicatos produziram mesofases hexagonais com HCl e HAc. Misturas de fases foram novamente obtidas com HI, mas HF e  $\text{HNO}_3$  também produziram este resultado em altas concentrações relativas de surfactante.

Estudos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN em solução do silicato de tetrametilamônio, com adição de diferentes concentrações de alumínio foram utilizados para analisar aspectos mecanísticos da síntese. A adição do alumínio altera a basicidade das espécies de silicato, reagindo preferencialmente com espécies menos polimerizadas. A presença destas espécies juntamente com os ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{I}^-$ , que interagem fortemente com o  $\text{CTA}^+$ , produziram misturas de fases. O ânion  $\text{F}^-$  também produziu aluminossilicatos em misturas de fases, não por sua interação com o  $\text{CTA}^+$ , mas por sua habilidade em formar ligações Si-F.

**Obtained of Nanotubes of Silica from Tetramethylammonium Silicate over  
Supramolecular Arrays.**

Author: Márcia Maria Rippel

Supervisor: Prof. Heloíse de Oliveira Pastore

*Key words: mesoporous molecular sieves, zeolites, surfactants.*

**ABSTRACT**

Molecular sieves, with MCM-41 structure, were obtained by polymerization of tetramethylammonium silicate,  $[\text{TMA}(\text{SiO}_2)_2]_n$ , over supramolecular arrays of CTABr. The condensation of the silicate groups was stimulated by decreasing the pH with one of the acids: hydroiodic, hydrochloric, nitric, hydrofluoric and acetic. Alternatively, the molecular sieves were obtained with an aluminosilicate composition by the addition of aluminum isopropoxide to the reaction mixture.

The materials were characterized by nuclear magnetic resonance, employing the MAS technique (MAS-NMR), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (IV-FT), X-ray diffraction (PXRD) and small angle X-ray scattering (SAXS), which confirmed the formation of the hexagonal structure for the silicates obtained in the presence of HF, HCl, HAc and  $\text{HNO}_3$ . The use of HI favored the production of a mixture of phases composed by lamellar phase of surfactants and a disordered silicate phase. The aluminosilicate synthesis also produced hexagonal mesophases when HCl or HAc were used. Phase mixtures were obtained using HI. Likewise, the presence of HF and  $\text{HNO}_3$  afforded the lamellar phase of surfactant, only when the surfactant was present in a high relative concentration.

$^{29}\text{Si}$ -NMR studies of the tetramethylammonium silicate solution, where variable concentrations of  $\text{Al}^{3+}$  ion were added, were conducted in order to analyse the mechanistic aspects of the synthesis. The addition of aluminum changed the basicity of the silicate species and favors the reaction with less-polymerized species. The presence of these species as well as the  $\text{NO}_3^-$  and  $\Gamma^-$  anions, which interact strongly with the  $\text{CTA}^+$  cation, led to the formation of phase mixtures. The  $\text{F}^-$  anion also produced phase mixtures, due to its ability to bind to silicon to form Si-F bonds.

## **Márcia Maria Rippel**

### **FORMAÇÃO**

**1999** Universidade Estadual de Campinas Campinas, SP

*Mestrado em Química*

**1995** Universidade Estadual de Campinas Campinas, SP

*Bacharel em Química*

### **CONGRESSOS**

**1998** Internacional Symposium on Mesoporous Molecular Sieves Baltimore, MD/USA

*"Influence on Silicate Precursor Charge Density on Mesophase Nature"*

**1997** XX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, MG

*"Obtenção de Nanotubos de Sílica a partir de  $[TMA\text{SiO}_{2.5}]_8$  sobre Arranjos Supramoleculares"*

**1996** XIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, MG

*"Pré-Concentração de Chumbo em Coluna de Sílica impregnada com 8-Hidroxiquinolina e Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama"*

**1996** IV Congresso Interno de Iniciação Científica PIBIC/UNICAMP Campinas, SP

*"Pré-Concentração de Chumbo com 8-Hidroxiquinolina Imobilizada em Suporte Sólido e Detecção por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama"*

### **SIMPÓSIOS**

**1996** VII Workshop Anual de Usuários do LNLS Campinas, SP

### **PUBLICAÇÕES**

**1999** "Study on the formation of mesoporous molecular sieves in the presence of various anions". Microporous and Mesoporous Materials, Volume 32, Issues 1-2, 15, Páginas 211-

Quatorze de dezembro 55 apto 1119  
Campinas, SP CEP 13015-130  
e-mail: gau@iqm.unicamp.br

228 Heloise O. Pastore, Marcello Munsignatti, Diomar R. S. Bittencourt and Márcia M. Rippel.

#### **OUTRAS ATIVIDADES**

1998 e 1997 Representante Discente no Departamento de Química Inorgânica do IQ/UNICAMP Campinas, SP

1996 a 1998 Diretora e Presidente das Associação de Pós-Graduandos do IQ/UNICAMP Campinas, SP

1995 e 1993 Auxiliar Didática UNICAMP Campinas, SP  
Disciplinas de Química Geral Experimental

1995, 1993 e 1991 Monitora no Programa "Seu Colégio na UNICAMP" Campinas, SP



**ÍNDICE:****1. INTRODUÇÃO**

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 <i>Materiais Zeolíticos</i> .....                                        | 1  |
| 1.2 <i>Materiais Mesoporosos</i> .....                                       | 8  |
| 1.3 <i>Mecanismos propostos para formação de materiais tipo M41S</i> .....   | 11 |
| 1.4 <i>Presença de Contraíons</i> .....                                      | 27 |
| 1.5 <i>Substituição Isomórfica em Peneiras Moleculares Mesoporosas</i> ..... | 28 |
| 1.6 <i>Objetivos</i> .....                                                   | 30 |

**2.0 PARTE EXPERIMENTAL**

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 <i>Silicato de Tetrametilamônio</i> .....                                           | 31 |
| 2.2 <i>Suspensão de Brometo de Cetiltrimetilamônio em fase de Cristal Líquido</i> ..... | 31 |
| 2.3 <i>Síntese de Silicatos Mesoporosos</i> .....                                       | 31 |
| 2.4 <i>Síntese de Aluminossilicatos Mesoporosos</i> .....                               | 32 |
| 2.5 <i>Remoção do Direcionador</i> .....                                                | 32 |
| 2.6 <i>Caracterização dos Materiais</i> .....                                           | 34 |
| 2.6.1 <i>Difração de Raios-X de Pó (PXRD)</i> .....                                     | 34 |
| 2.6.2 <i>Espalhamento de Raios-X em Ângulos Pequenos (SAXS)</i> .....                   | 34 |
| 2.6.3 <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....   | 34 |
| 2.6.4 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....                                      | 34 |
| 2.6.5 <i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i> .....                                  | 34 |
| 2.6.6 <i>Determinação de Área Superficial</i> .....                                     | 35 |
| 2.6.7 <i>Análise Elementar</i> .....                                                    | 35 |
| 2.7.8 <i>Espectroscopia de Massas acoplada a Cromatografia Gasosa (CG/EM)</i> .....     | 37 |

**3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. <i>Síntese</i> .....                                         | 38 |
| 3.1.1. <i>Silicato de Tetrametilamônio</i> .....                  | 38 |
| 3.1.2. <i>Brometo de Cetiltrimetilamônio</i> .....                | 40 |
| 3.1.3. <i>Considerações sobre a Síntese</i> .....                 | 41 |
| 3.2 <i>Caracterização dos Silicatos e Aluminossilicatos</i> ..... | 44 |

|                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.1 Ácido Iodídrico .....                                                                                                                                                                                 | 44  |
| 3.2.2 Ácido Fluorídrico .....                                                                                                                                                                               | 71  |
| 3.2.3 Ácido Acético .....                                                                                                                                                                                   | 79  |
| 3.2.4 Ácido Clorídrico .....                                                                                                                                                                                | 84  |
| 3.2.5 Ácido Nítrico .....                                                                                                                                                                                   | 89  |
| 3.3 <i>Estudos de Ressonância Magnética Nuclear de <math>^{29}\text{Si}</math>, em solução, do Precursor de Silicato e Intermediários de Reação com Adição de Alumínio-Considerações Mecanísticas</i> ..... | 93  |
| 4.0 CONCLUSÕES FINAIS .....                                                                                                                                                                                 | 104 |
| 5.0 BIBLIOGRAFIA .....                                                                                                                                                                                      | 106 |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. *Materiais Zeolíticos*

A descoberta da estilbita por Cronstedt, em 1756, levou ao reconhecimento dos zeólitos como um novo grupo de minerais constituído de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino terrosos,<sup>(1)</sup> estruturas cristalinas naturais que apresentam propriedades como a troca iônica e a dessorção reversível de água. Esta última propriedade originou o nome de zeólito, que deriva do grego e significa “pedra que ferve”.<sup>(2)</sup>

Até 1900, somente 24 zeólitos naturais foram descobertos e até 1950 apenas mais três seriam adicionados a esta lista, apesar do advento da difração de raios-X como ferramenta de identificação. O interesse industrial despertado inicialmente pelos zeólitos baseou-se em suas propriedades de sorção e troca iônica, como o trabalho apresentado por Seeliger, Weigel e Steinhoh que primeiramente notaram a adsorção seletiva de hidrocarbonetos.<sup>(3)</sup>

Os primeiros experimentos envolvendo a síntese de zeólitos começaram na segunda metade do século XIX, mas foi somente em 1948 que Barrer<sup>(3)</sup> publicou a primeira síntese reprodutível de zeólitos, variando fatores como composição química e temperatura. Preparou assim um análogo sintético da mordenita, com o melhor rendimento até então obtido, mas a temperaturas relativamente altas (265-295°C). No final dos anos 40, utilizando géis de aluminossilicato alcalino e temperaturas na faixa de 80-150°C, Milton<sup>(3)</sup> sintetizou o zeólito A, sem equivalente natural e os análogos sintéticos da faujasita, os zeólitos X e Y. Com a descoberta destes zeólitos surgiram os primeiros estudos catalíticos utilizando estes materiais.

Nos anos 60, as bases inorgânicas foram substituídas por hidróxido de tetrametilamônio resultando em zeólitos mais ricos em alumínio, como zeólito N-A e ZK-4, variantes do zeólito A. Trocando-se o TMAOH por hidróxido de tetraetil e tetrapropilamônio, foram descobertos zeólitos com alto teor de silício, os zeólitos  $\beta$ , ZSM-5 ( $\text{Si/Al} > 10$ ) e silicalita-1 ( $\text{Si/Al} \rightarrow \infty$ ). O que diferenciava a silicalita-1 dos demais

zeólitos era a ausência de carga estrutural, conferindo novas propriedades a este material, das quais a mais importante era o caráter hidrofóbico e organofílico da sua superfície interna. Cerca de 40% dos 85 tipos de estruturas conhecidas (incluindo materiais sintetizados com fósforo) foram obtidos unicamente na presença de espécies orgânicas. <sup>(1,3)</sup>

As primeiras tentativas de substituição isomórfica se deram a partir de 1952, <sup>(4)</sup> com a troca parcial de alumínio por gálio no zeólito tipo thomsonita (THO- código da *Internacional Zeolite Association*). Um grande número de metalossilicatos contendo heteroátomos tais como gálio, ferro e titânio foi descoberto, <sup>(4)</sup> no entanto entre suas descobertas e a aplicação industrial passaram-se quase vinte anos.

Uma descoberta muito importante ocorreu em 1982: <sup>(3)</sup> uma nova classe de peneiras moleculares de aluminofosfato obtida somente com espécies orgânicas, sem base inorgânica. Ainda, obteve-se aluminoboratos, galofosfatos, alumino-e galoarsenatos e berilo-e zincofosfatos. Nos anos 80 e 90, importantes desenvolvimentos na síntese de novos materiais levaram à aceleração da velocidade de novas descobertas, combinados com o surgimento de novos grupos de pesquisa e novos métodos de caracterização. <sup>(4)</sup>

Atualmente o termo zeólito engloba um grande número de minerais sintéticos e naturais que têm características estruturais comuns: um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$ , onde  $T = Si$  ou  $Al$ , unidos entre si por átomos de oxigênio dos vértices do tetraedros. Formam-se assim canais ou cavidades de dimensões moleculares onde se encontram contraíons, moléculas de água e outros adsorbatos. Possuem ainda grande área superficial interna em relação à superfície externa. <sup>(1)</sup> Sua fórmula geral pode ser escrita como: <sup>(2)</sup>



onde  $M =$  um cátion de valência  $n$  ( $x > 0$ );  $T =$  elemento do esqueleto cristalino;  $A =$  água, moléculas diversas, pares iônicos ( $z > 0$ ).

Os zeólitos são também conhecidos como peneiras moleculares, termo introduzido por McBain em 1932 <sup>(1,3)</sup> para definir sólidos que agem como peneira a nível molecular. Para um material ser classificado como peneira molecular, deve separar os componentes

de uma mistura com base nas diferenças de tamanho e forma das moléculas. Na época, somente duas classes eram conhecidas: zeólitos e carvões microporosos. Atualmente este conceito engloba silicatos, metalossilicatos, metaloaluminatos, os aluminofosfatos, além dos zeólitos.<sup>(1)</sup> Vidros porosos em geral, óxidos e carvões microporosos, entre outros, também são classificados como peneiras moleculares, mesmo apresentando uma distribuição de tamanho de poros larga.<sup>(1)</sup>

Os zeólitos são classificados como microporosos por apresentarem tamanhos de poros não superiores a 1,0 nm<sup>(1)</sup> e conseqüentemente limitam as moléculas que podem entrar e sair do espaço intracristalino.<sup>(2)</sup> O diâmetro das cavidades pode chegar a 1,2 nm,<sup>(2)</sup> permitindo a formação de moléculas pouco maiores que 1 nm no interior do zeólito, que provavelmente ficarão retidas no interior da cavidade.

A unidade estrutural básica de um zeólito é o tetraedro e a sua estrutura espacial é constituída por unidades secundárias de construção (SBU) originadas pela união dos tetraedros.<sup>(1)</sup> Dependendo da combinação, teremos diferentes estruturas cristalinas nos zeólitos e peneiras moleculares. A estrutura pode ainda ser mais facilmente descrita através de unidades poliédricas. A Figura 1.1.1 apresenta as unidades SBU e alguns poliedros presentes em estruturas zeolíticas.

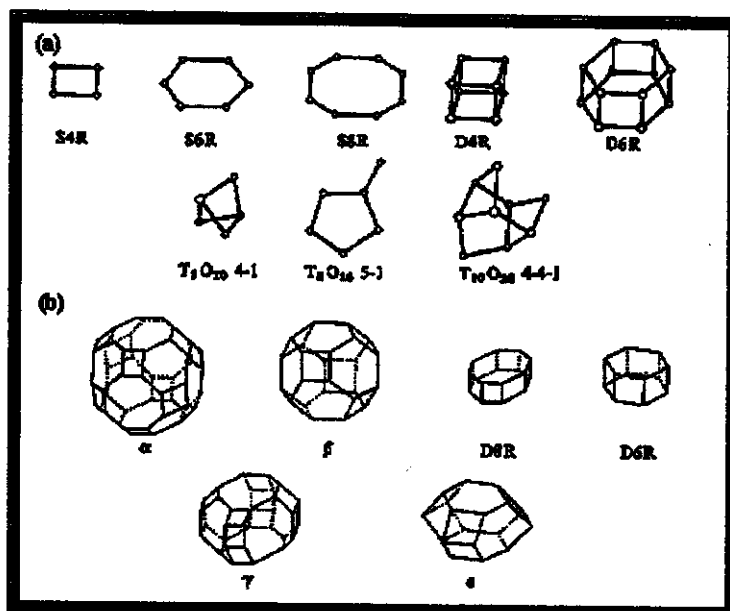
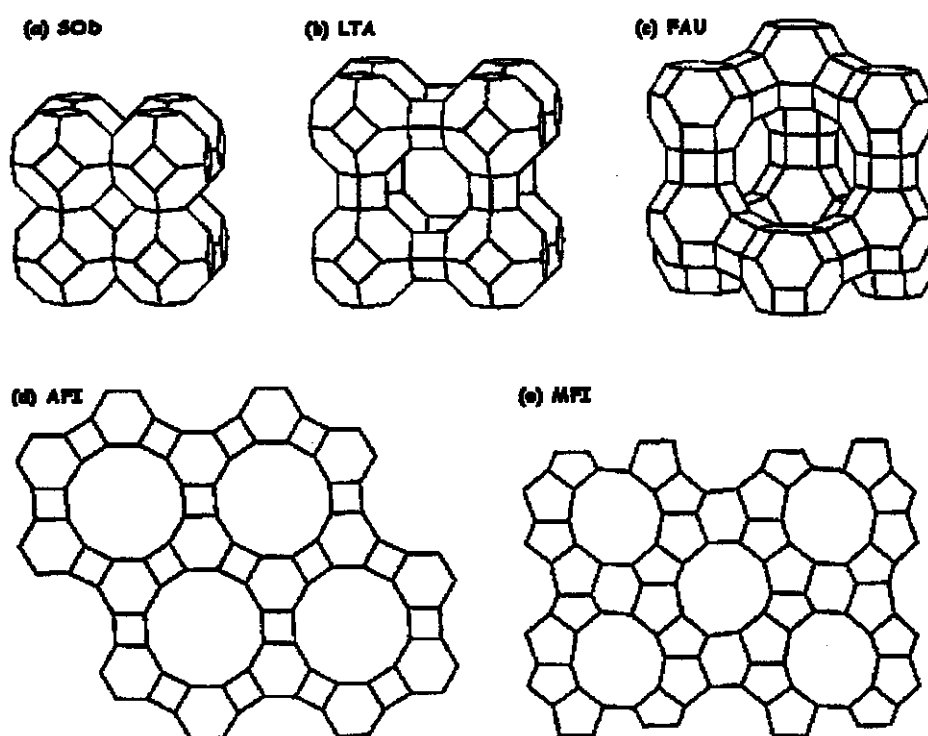


Figura 1.1.1. (a) Unidades secundárias de construção (SBU) e (b) alguns poliedros presentes em estruturas zeolíticas.<sup>(1)</sup>

A união destas SBUs e poliedros leva a formação das *ESTRUTURAS CRISTALINAS* dos zeólitos, cerca de 96 tipos até 1995.<sup>(5)</sup> Destas, treze são consideradas mais importantes devido a suas aplicações catalíticas e seu uso na área de novos materiais: SOD, LTA, FAU, EMT, LTL, CHA, MOR, BEA, MFI, MEL, AFI, VFI e CLO. A **Figura 1.1.2** mostra algumas destas estruturas cristalinas.

Os sistemas de canais nestas estruturas pode ser mono, bi- ou tridimensionais como, por exemplo, o VPI-5 (estrutura VFI), o SAPO-40 (estrutura AFR) e o zeólito A (estrutura LTA), respectivamente.<sup>(11)</sup> A dimensionalidade dos canais é muito importante para aplicação em catálise e sorção, pois no caso de canais monodimensionais é mais fácil ocorrer a obstrução por depósito de coque, o que não é tão prejudicial em sistemas de canais tridimensionais.



**Figura 1.1.2.** Algumas estruturas cristalinas características de zeólitos.<sup>(11)</sup>

Os poros destes materiais são classificados como pequenos, médios ou grandes, dependendo do número de átomos T que constituem a abertura do poro. Assim:

Poros pequenos ( $\leq 8T$ )  $\Rightarrow 0,3 < \theta < 0,5$  nm;

Poros médios ( $10T$ )  $\Rightarrow 0,5 < \theta < 0,6$  nm;

Poros grandes ( $12T$ )  $\Rightarrow 0,6 < \theta < 0,9$  nm

Materiais que apresentam poros com número de átomos T superior a 12 são classificados como ultragrandes ( $\theta > 1$  nm), e não são considerados zeólitos, mas sólidos intermediários entre zeólitos e sólidos inorgânicos mesoporosos.

As principais aplicações dos zeólitos são como adsorventes (purificação de gases industriais e a separação de parafinas, xilenos e olefinas), como trocadores iônicos (eliminação de cálcio e magnésio de água, industrial e doméstica, de íons  $\text{NH}_4^+$ ), como catalisadores ou suporte destes no craqueamento catalítico, hidrocrackeamento, petroquímica, polimerização, síntese orgânica, etc.<sup>(2,3)</sup>

As razões para tal diversidade de aplicações são: 1- os zeólitos possuem grande área superficial e capacidade de adsorção; 2- suas propriedades de adsorção, que podem ser variadas através do uso de zeólitos com superfície hidrofóbica ou hidrofílica; 3- os sítios ativos que podem ser criados na estrutura, tendo sua concentração e força precisamente controladas a depender da aplicação; 4- o tamanho de seus canais e cavidades que estão na faixa de aplicação para muitas moléculas de interesse (0,5 a 1,2 nm) e a força dos campos elétricos que existem nestes microporos responsáveis pela pré-ativação e confinamento eletrônico das moléculas hóspedes; 5- a estrutura complexa dos canais dos zeólitos que permite apresentarem diferentes tipos de seletividade, os quais podem ser usados para direcionar uma determinada reação catalítica para o produto desejado evitando reações laterais indesejáveis; 6- sua estabilidade térmica, hidrotérmica e ainda resistência a ataques químicos.<sup>(6)</sup>

Devido ao tamanho limitado dos poros dos zeólitos, tornou-se necessário pesquisar o desenvolvimento de peneiras moleculares do tipo zeolítico com poros na faixa de mesoporosidade. Assim, o espectro de aplicações desses materiais seria aumentado para englobar sistemas moleculares de maiores dimensões. Segundo a IUPAC (*Internacional Union for Pure and Applied Chemistry*), há três grupos de materiais

porosos segundo o seu diâmetro de poro ( $d$ ): materiais microporosos ( $d < 2,0$  nm); mesoporosos ( $2,0 \text{ nm} \leq d \leq 50$  nm); macroporosos ( $d > 50$  nm).<sup>(1,5)</sup> A Figura 1.1.3 mostra a classificação dos materiais micro e mesoporosos em função de seu diâmetro de poro.

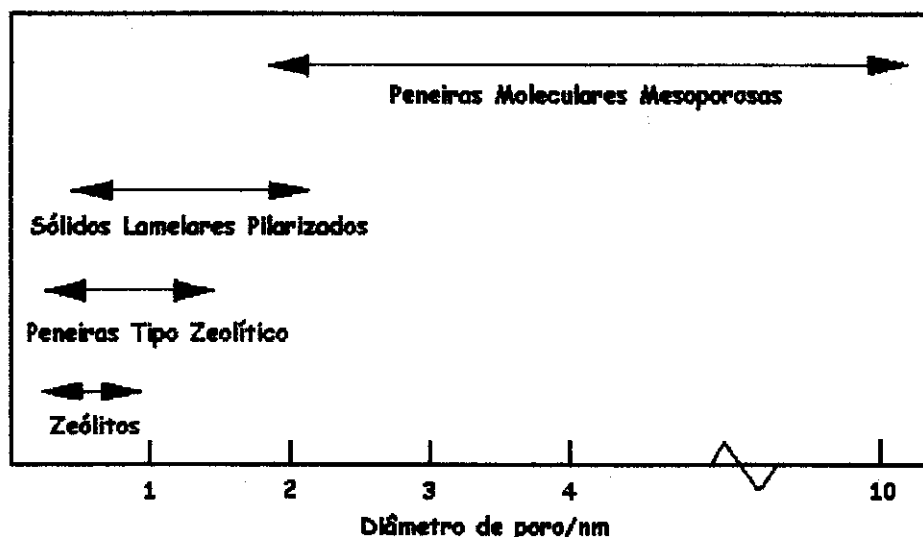


Figura 1.1.3. Classificação dos materiais microporosos e mesoporosos em função do diâmetro de poro.<sup>(7)</sup>

Muitos zeólitos naturais e sintéticos, sílica amorfa e peneiras moleculares tipo aluminofosfato têm sido obtidas, no entanto, o maior tamanho de abertura de poro não passa de 12T ou 0,9 nm.<sup>(8)</sup> Desde a descoberta da estilbita, este foi o maior diâmetro de poro encontrado para zeólitos. O primeiro zeólito a conter um anel com mais de 12 átomos T foi a gmelinita, descoberta em 1807.<sup>(1)</sup> Hoje já é possível sintetizar peneiras moleculares com anéis que possuam mais de 12T como por exemplo o VPI-5, um aluminofosfato cristalino com poros monodimensionais, descoberto em 1989, com abertura do poro de 18T e diâmetro de aproximadamente 1,2 nm.<sup>(5,8)</sup> Este material não tem aplicações significativas devido a sua inerente baixa estabilidade térmica e fraca acidez.<sup>(9)</sup>

Além do VPI-5, outra peneira molecular com poros ultragrandes é a cloverita descoberta em 1991.<sup>(10)</sup> Este é um galoaluminofosfato que apresenta uma estrutura única,



com um sistema tridimensional de canais com diâmetro de 1,3 nm e cavidades de 3,0 nm.<sup>(11)</sup> A desvantagem deste material é a sua baixa estabilidade térmica e química devido à fraca ligação Ga-O, o que também restringe o seu uso.<sup>(11)</sup> A estrutura destes materiais pode ser visualizada na Figura 1.1.4.

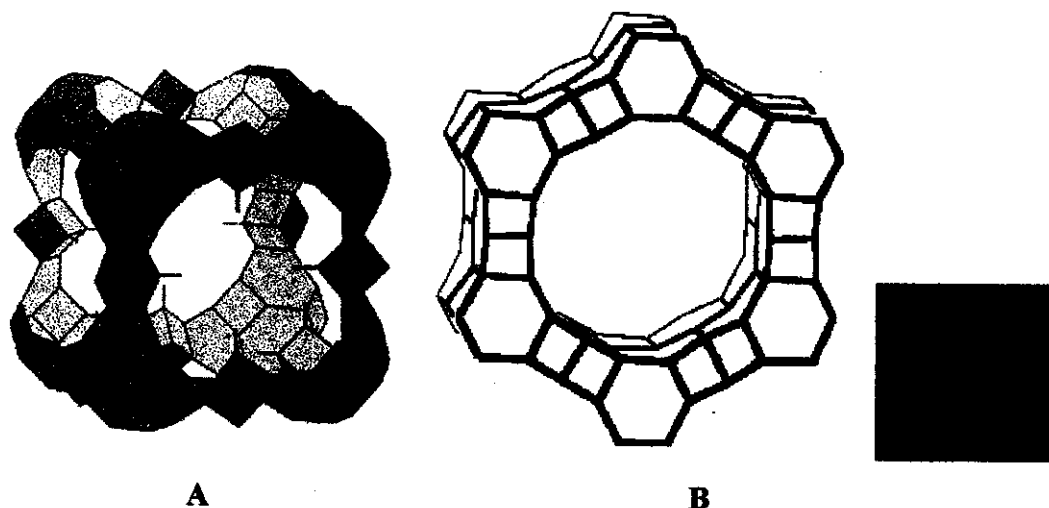


Figura 1.1.4. Estruturas cristalinas da (A) cloverita e (B) VPI-5.<sup>(5)</sup>

A dificuldade de sintetizar zeólitos com grandes canais e cavidades levou ao aparecimento de uma outra classe de compostos com poros ultragrandes. São os chamados sólidos lamelares pilarizados (PLS). O primeiro trabalho neste sentido foi realizado por Barrer e MacLead em 1955, pela troca de cátions alcalinos e alcalinos terrosos presentes em uma smectita, por cátions de amônio quaternário.<sup>(7)</sup> Outros sólidos lamelares pilarizados incluem fosfatos de zircônio e titânio, sílica, óxidos metálicos e hidróxidos duplos como as hidrotalcitas.<sup>(7)</sup>

A inserção de cátions orgânicos entre as lamelas reduz a estabilidade térmica do material resultante, uma desvantagem no uso como catalisador. Um avanço neste sentido foi o uso de oxi-hidroxialumínio como agente pilarizante, não somente porque aumenta a estabilidade térmica e hidrotérmica, mas também porque produz centros ácidos.<sup>(7)</sup>

Nestes materiais, no mínimo metade da superfície contém poros com diâmetros menores que 3,0 nm (intralamela); o resto da superfície apresenta poros maiores que 3,0 nm (interlamela). Esta é a principal desvantagem destes materiais: a falta de uniformidade

na distribuição do tamanho do poros. O sucesso na obtenção de uma material pilarizado está na escolha do composto a ser intercalado e do processo de pilarização para produzir maior rigidez nas camadas e conseqüentemente alta estabilidade térmica e mecânica, e para gerar sítios ativos em catálise.<sup>(6,7)</sup>

Em alguns zeólitos é possível produzir mesoporos, chamados secundários, através de processos como a desaluminação com vapor. Segundo Corma e colaboradores<sup>(6)</sup> quando um grande número de defeitos se forma numa área muito pequena, pode ocorrer a coalescência de mesoporos com a formação de canais e aberturas estreitas no cristalito do zeólito. Em processos onde a regeneração do catalisador ocorre a altas temperaturas, a mesoporosidade pode mudar durante o processo.

A formação de mesoporos secundários em zeólitos pode ser adequado em alguns casos especiais, mas por outro lado tornou-se necessário pesquisar e desenvolver outros sistemas de peneiras moleculares que ofereçam soluções mais adequadas e controláveis para sua aplicação, sem variações estruturais.

## 1.2. *Materiais Mesoporosos*

Um método para se obter materiais mesoporos é descrito por Kuroda e colaboradores,<sup>(12)</sup> onde íons  $\text{Na}^+$  contidos em um silicato lamelar, como a kanemita, são trocados por cátions de surfactante catiônico do tipo alquiltrimetilamônio. Durante este processo, as camadas de silicato da kanemita, pouco polimerizadas e altamente flexíveis condensam para formar um arranjo hexagonal de mesoporos (**Figura 1.2.1**). Estes materiais são conhecidos como FSM-16. A diferença entre estes materiais e os PLS não é só estrutural, mas também o fato que são calcinados para remover o surfactante, mesmo que na FSM-16 o agente pilarizante seja um íon (alquila) amônio quaternário, enquanto os PLS não são calcinados. O tamanho do poro pode variar entre 3,4 e 3,7 nm no material calcinado, podendo chegar a 4,2 nm no material recém-sintetizado.<sup>(13)</sup>

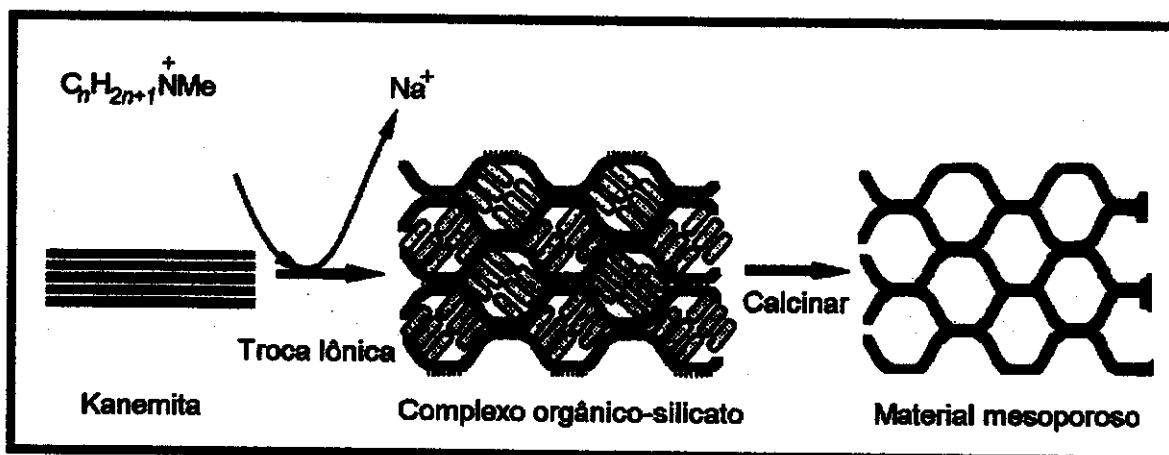


Figura 1.2.1 Síntese de FSM-16 proposto por Kuroda.<sup>(12)</sup>

O tamanho do poro pode ser variado mudando-se o comprimento da cadeia alquílica do surfactante ou ainda fazendo a trimetilsilação da superfície para controlar a distribuição do tamanho de poro de forma mais precisa.<sup>(6,12)</sup>

Nesta mesma época, em 1992, pesquisadores da Mobil Research fizeram uma das mais importantes descobertas na área – a família de peneiras moleculares mesoporosas, denominada M41S, composta por silicatos ou aluminossilicatos. Estes materiais podem apresentar um dos seguintes arranjos de poros: hexagonal (MCM-41, onde MCM= Mobil Composition of Matter ou Mobil Corporation Material), cúbico (MCM-48) ou lamelar.<sup>(14,15)</sup> Seus mesoporos uniformes têm um diâmetro que pode variar controladamente de 1,5 a 10 nm e uma área superficial maior que  $700m^2/g$ .<sup>(14,15)</sup>

Estes materiais apresentam características notáveis: tamanho e forma de poros bem definidos quando comparados a outros materiais mesoporos; ajuste fino do tamanho do poro dentro dos valores acima citados; alta estabilidade térmica e hidrotérmica se adequadamente condensados e um alto grau de ordenamento dos poros.<sup>(14,15)</sup> As paredes dos poros são amorfas e portanto não são classificados como zeólitos, pois estes são materiais que cristalizam quando da sua formação.

Em termos de estrutura e ligação atômica local, a porção inorgânica destes materiais é muito semelhante a da sílica amorfa. Eles são sintetizados na presença de íons surfactante do tipo alquilatrimetilamônio, com comprimento da cadeia alquílica entre 8 e 18 átomos de carbono. As moléculas catiônicas do surfactante podem se organizar em

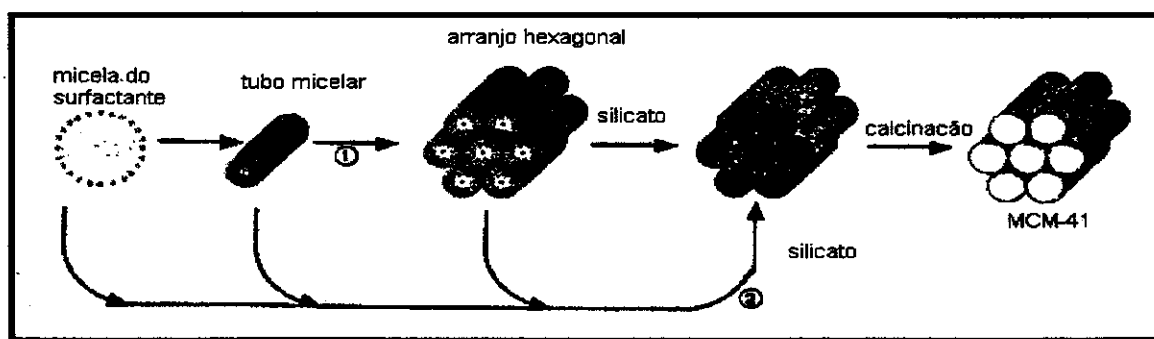
solução aquosa em micelas esféricas ou cilíndricas, em fase lamelar ( $L_\alpha$ ), arranjo hexagonal ( $H_1$ ) ou fase cúbica ( $V_1$ ). A formação destes arranjos vai depender do comprimento da cadeia alquila e da concentração surfactante, do contraíon presente e da temperatura.<sup>(16)</sup>

As moléculas do surfactante ficam ocluídas nos poros do material inorgânico e o diâmetro do poro que resulta após a retirada das moléculas orgânicas é proporcional ao comprimento da cadeia alquila,<sup>(14)</sup> podendo variar de 1,8 a 3,8 nm ou cerca de 0,225 nm por átomo de carbono.<sup>(16)</sup> Poros maiores podem ser conseguidos através da adição de espécies orgânicas hidrofóbicas como 1,3,5-trimetilbenzeno<sup>(14)</sup> ou hidrocarbonetos lineares como os alcanos.<sup>(17)</sup> Nesses casos consegue-se poros com diâmetro de 8,5 até 12 nm, embora sua uniformidade seja reduzida.

Uma outra maneira de se conseguir poros maiores é através de tratamento hidrotérmico.<sup>(18)</sup> O uso de tratamento hidrotérmico adicional aumenta o diâmetro do poro de 4,3 até 7,6 nm, dependendo do tempo durante o qual o material é submetido a este tratamento. Entretanto, este processo pode levar ao rompimento dos tubos maiores e ao aparecimento de microporosidade, além da perda de uniformidade dos tubos. Poros com diâmetros superiores a 6,6 nm foram conseguidos através do uso de diferentes cátions como  $\text{TMA}^+$  e  $\text{TEA}^+$  por Corma e colaboradores.<sup>(19)</sup> Os autores observaram que adicionando cátions  $\text{TEA}^+$  à mistura reacional, estes deslocam uma quantidade muito maior de cátions  $\text{CTA}^+$  da superfície da sílica do que cátions  $\text{TMA}^+$ , aumentando assim o diâmetro do poro que é ainda aumentado dependendo do tempo de cristalização a que o material é submetido. No entanto, observaram que a área superficial destes materiais calcinados diminui, e sugeriram que a falta de uniformidade dos tubos seria causadora da diminuição da área superficial. Na verdade, não há uma relação direta entre área superficial e uniformidade de tubos, uma vez que a área superficial é medida a partir da adsorção de gás em poros abertos e na superfície livre do material, não importando como estes canais estão distribuídos.

### 1.3. Mecanismos propostos para formação de materiais tipo M41S

O mecanismo de síntese proposto inicialmente é o LCT- Mecanismo de Direcionamento via Cristal Líquido,<sup>(14,15,20)</sup> **Figura 1.3.1, caminho 1** - no qual micelas de surfactante servem como suportes para a cristalização das espécies de silicato ou aluminossilicato via interação eletrostática.



**Figura 1.3.1.** Caminhos possíveis para a formação de peneiras moleculares mesoporosas.<sup>(3)</sup>

Este mecanismo foi proposto baseado nos resultados de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X obtidos para os materiais da família M41S, que indicaram que as estruturas obtidas eram muito semelhantes às fases de cristal líquido dos surfactantes em água.

Neste mecanismo, um fator muito importante é a razão surfactante/silício (Surf/Si). De acordo com esta razão, obtém-se materiais com estrutura hexagonal, cúbica ou lamelar, **Figura 1.3.2.**

A formação das paredes inorgânicas ocorre na região contínua do solvente, no caso a água, que fica entre as micelas cilíndricas ou lamelas do arranjo em fase de cristal líquido. Isto ocorre devido ao balanceamento de carga, ou seja, as micelas carregadas positivamente (surfactante catiônico) são neutralizadas pelas espécies inorgânicas carregadas negativamente.<sup>(14)</sup>

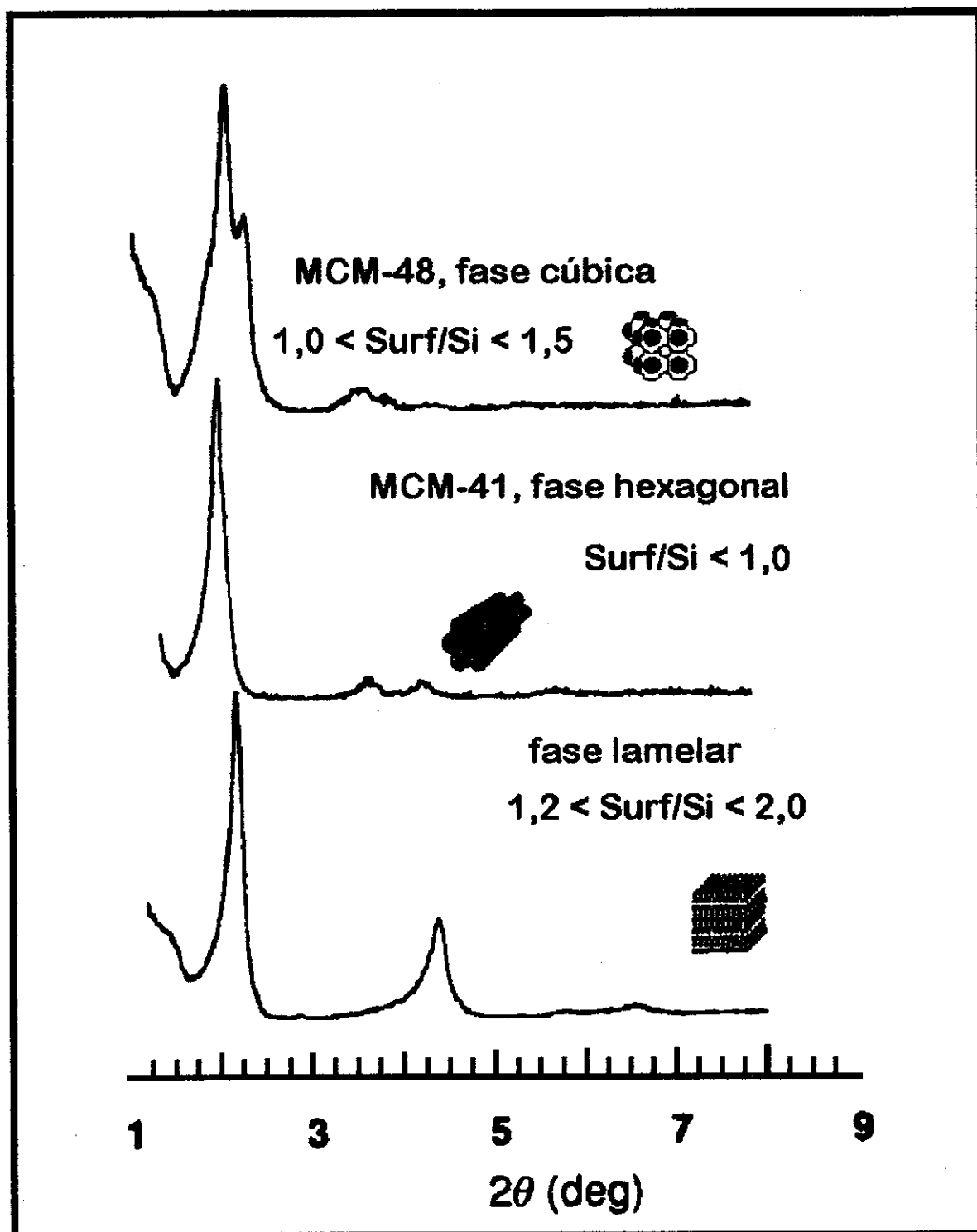


Figura 1.3.2 . Domínios experimentais e perfis de difração de raios-X de pó de acordo com a razão Surf/Si.<sup>(14)</sup>

A síntese dos materiais mesoporos é análoga à síntese de zeólitos, mas a sua formação difere do processo de cristalização tradicional dos zeólitos, onde se propõe a condensação do silicato ao redor de uma molécula ou íon individuais. As espécies ordenadas inicialmente podem ser um agregado de moléculas de direcionador, água e silicato. Assim, o crescimento poderia originar-se devido à nucleação por esta organização inicial ou pela reunião de um número de tais estruturas, mas o crescimento é consequência da organização inicial do silicato,<sup>(14)</sup> por moléculas ou íons individuais do direcionador.

Os resultados obtidos sustentam este caminho uma vez que os ânions silicato têm a função de induzir a fase de cristal líquido servindo como contraíon e assim estabilizando os arranjos de cristal líquido.<sup>(21)</sup>

Ao contrário do processo descrito acima, o mecanismo LCT supõe que o fator dominante na formação da estrutura é a presença dos arranjos micelares e não a condensação inicial do silicato organizado por uma molécula ou íon individual do direcionador. Assim, seria possível obter qualquer material por este mecanismo. Fatores tais como força iônica, polarizabilidade, concentração do surfactante, contraíons, temperatura e adição de co-surfactante ou aditivos como álcoois ou hidrocarbonetos são conhecidos por provocarem a transição de uma solução de surfactante em fase micelar para qualquer uma das fases de cristal líquido e entre estas.<sup>(14)</sup> Em virtude disto, a própria literatura não sustenta o mecanismo LCT, uma vez que nas concentrações de surfactante nas quais se trabalha, principalmente para os sais de alquiltrimetilamônio, a formação espontânea das fases de cristal líquido não ocorre.<sup>(21-26)</sup>

As soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos<sup>(27)</sup> cuja composição e concentração podem exercer algum controle sobre a fase de cristal líquido.<sup>(14)</sup> Assim, outro caminho possível seria via silicato, ou seja, a adição das espécies de silicato levaria à ordenação das micelas do surfactante presente em uma das fases de cristal líquido (Figura 1.3.1, caminho 2).

Em outro artigo,<sup>(28)</sup> Beck e colaboradores sustentam este mecanismo através da síntese de materiais à base de silicato e utilizando surfactantes tipo alquiltrimetilamônio com diferentes tamanhos de cadeia hidrofóbica e diferentes temperaturas de reação. Pretendiam assim, definir o mecanismo que leva à formação de zeólitos, como descrito

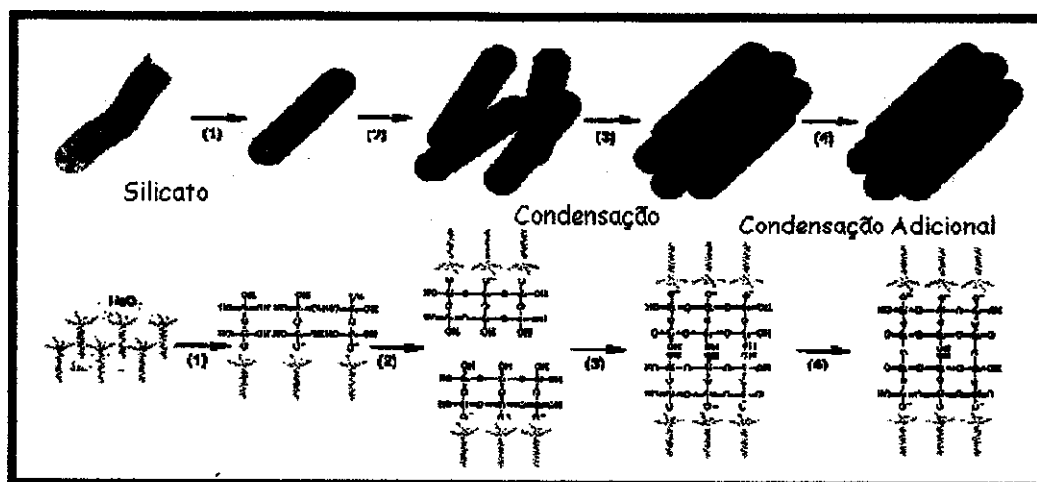
para materiais tipo M41S. Os resultados indicaram que materiais tipo MCM-41 altamente organizados são obtidos com surfactantes com longa cadeia alquila e temperaturas de até 150°C. Nestas condições, uma estrutura supramolecular de agregados micelares do surfactante, que são estáveis nesta temperatura, em combinação com espécies de silicato aniônicas é favorecido, enquanto que materiais microporosos são formados por moléculas orgânicas individuais. Isto ocorre quando se utiliza surfactantes com cadeia alquila curta, C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub>. Nestes casos, a formação de fases de cristal líquido não é energeticamente favorecida, pois a solubilidade destas cadeias alquila em água é maior em relação aos C<sub>12</sub> e as estruturas agregadas não necessariamente minimizam as interações hidrofóbicas. A formação de uma fase micelar e/ou de cristal líquido é favorável para surfactantes com cadeia alquila maior que C<sub>10</sub>.<sup>(28)</sup>

Como citado anteriormente, o FSM-16 é uma peneira molecular mesoporosa, com arranjo hexagonal e sintetizado a partir de uma fonte de silicato, a kanemita, e surfactante catiônico. O pH 12 durante o processo de troca iônica poderia dissolver a kanemita e assim se poderia supor que o mecanismo de síntese de FSM-16 e MCM-41 é essencialmente o mesmo. Porém, dados reológicos indicam a presença de micelas na formação do MCM-41, enquanto que nenhuma micela é observada no caso do FSM-16.<sup>(12)</sup>

Vartulli e colaboradores<sup>(29)</sup> concordam que o mecanismo que leva à formação de MCM-41 não é o mesmo que leva à formação de FSM-16, uma vez que o produto obtido no caso do FSM-16 retém a cristalinidade da kanemita e por isso confere maior estabilidade térmica e hidrotérmica a estes materiais. Quando a kanemita é totalmente dissolvida ela serve simplesmente como fonte de sílica e produz MCM-41. Embora eles tenham tamanhos médios de poros similares, a distribuição de tamanho de poros no FSM-16 é mais larga que no MCM-41.

Outros pesquisadores sugerem diferentes mecanismos para formação de MCM-41. Davis e colaboradores<sup>(30)</sup> propõem que de acordo com o LCT, primeiramente formam-se micelas cilíndricas que estão aleatoriamente distribuídas no meio reacional e interagem com as espécies de silicato para produzirem tubos de sílica ocluindo as micelas, **Figura1.3.3.**





**Figura 1.3.3.** Mecanismo proposto por Davis para formação de MCM-41.<sup>(30)</sup>

Estes tubos empacotam espontaneamente em um arranjo hexagonal, o que é explicado por uma condensação catalisada por base entre espécies de silicatos e diferentes tubos, de tal forma a obter-se uma configuração de energia mínima para o empacotamento dos tubos, produzindo assim o arranjo a longa distância. Aquecendo a mistura reacional por um determinado tempo, as espécies de silicato na interface orgânico-inorgânico continuam a condensar, formando materiais tipo MCM-41 mais estáveis. Este mecanismo tem sustentação em  $^{14}\text{N}$  RMN, a qual revela que a fase hexagonal do surfactante não está presente no meio reacional durante a formação de MCM-41, somente as micelas tubulares. Este mesmo mecanismo é sustentado por estudos de espalhamento de raios-X em pequenos ângulos (SAXS),<sup>(31)</sup> onde a formação inicial micelas tubulares cobertas por silicato foi observada em baixa concentração de surfactante e a temperatura ambiente.

Cheng e colaboradores<sup>(32)</sup> concordam que a formação de materiais tipo MCM-41 ocorre a partir de micelas individuais que na presença de silicato se organizam diretamente em uma mesofase hexagonal. Mas, segundo Stucky e colaboradores<sup>(33-36)</sup> nenhum destes dois caminhos é suficiente para explicar a formação destes materiais, sugerindo três fatores como essenciais para a formação das mesofases surfactante-silicato:

- ♣ Ligação multidentada de oligômeros de silicato;
- ♣ Polimerização preferencial na interface surfactante-silicato;
- ♣ Combinação de densidade de carga na interface.

A rápida precipitação de um material mesoporoso,<sup>(33)</sup> em condições nas quais o silicato não condensa ( $\text{pH} > 12$ ) e onde o surfactante cetiltrimetilamônio ( $\text{CTA}^+$ ) sozinho não forma fase de cristal líquido (0,5 a 5% em peso) indicou uma forte interação entre o surfactante catiônico e as espécies de silicato aniônicas na formação das mesofases silicato-surfactante. O material obtido inicialmente era lamelar e depois de um curto tempo de reação ocorreu a transição para fase hexagonal. Destas observações experimentais, os autores chegaram às seguintes conclusões:<sup>(33)</sup>

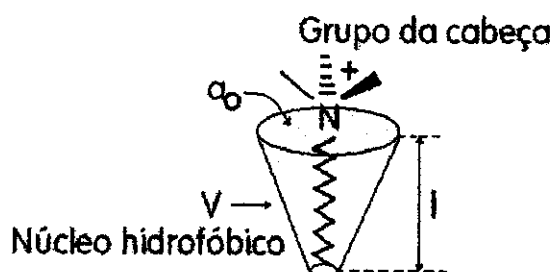
1. a fase lamelar é favorecida em alto pH ( $> 11.7$ ), para uma fonte de sílica com baixo grau de polimerização. Neste pH predominam espécies monoméricas e diméricas que têm maior densidade de carga;
2. a fase hexagonal é favorecida em pH mais baixo ( $< 11.7$ ), para uma fonte de sílica altamente polimerizada, onde predominam oligômeros de silicato que têm menor densidade de carga.

Uma ligação cooperativa entre o silicato e o surfactante explicaria as fortes interações necessárias para precipitar mesofases em soluções diluídas. A polimerização preferencial de silicatos na região da interface da micela, juntamente com a espessura da parede controlada pela dupla camada de surfactante, é responsável pela alta regularidade das mesoestruturas surfactante-silicato. A combinação de densidade de carga estabelece um elo entre a composição química e a estrutura da parede de silicato e a formação de uma determinada mesofase.<sup>(33,36)</sup>

White e colaboradores<sup>(31)</sup> não observaram a formação da fase lamelar em seus experimentos de espalhamento de raios-X em pequenos ângulos e atribuem a formação desta fase como sendo favorecida cineticamente, imediatamente após a mistura do silicato com surfactante. Após vinte minutos de reação ocorre a redissolução desta fase lamelar e as espécies inorgânicas condensam sobre as micelas do surfactante formando a mesofase hexagonal.

Stucky e colaboradores<sup>(37)</sup> descrevem que as transições de fase estão associadas com mudanças na curvatura da interface da micela do surfactante. As dimensões, a carga e a forma das moléculas de surfactantes são parâmetros importantes para a determinação de uma dada estrutura, sendo que as mesmas podem ser obtidas por diferentes tipos de ligação química, como pontes de hidrogênio, ligação iônica ou covalente entre a parte inorgânica e orgânica. Desta maneira, a organização do surfactante pode ser descrita em termos do parâmetro de empacotamento efetivo do surfactante.<sup>(37)</sup>

$$g = V/a_0 l \rightarrow$$



onde  $V$  = volume total das cadeias do surfactante mais as moléculas orgânicas de qualquer cosolvente;  $a_0$  = área efetiva do grupo de cabeça da micela;  $l$  = energia elástica de curvatura. O fator  $g$  é usado para prever a estrutura dos produtos e as possíveis transições de fase.

Assim, as transições de fase ocorrem porque o valor de  $g$  é aumentado acima de certo valor crítico. A mesofase esperada é uma função de  $g$  e sendo que:

| $g$      | Mesofase        |
|----------|-----------------|
| 1/3      | Cúbica(Pm3n)    |
| 1/2      | Hexagonal (P6m) |
| 1/2- 2/3 | Cúbica(Ia3d)    |
| 1        | Lamelar         |

Estas transições mostram que ocorre uma diminuição na curvatura da superfície em uma transição de fase cúbica para a lamelar, pois se  $g$  aumenta, ocorre um aumento no volume total das cadeias do surfactante, ou a área efetiva do grupo polar do surfactante diminui ou ainda a energia elástica de curvatura diminui.

Em um sistema convencional surfactante-água, a forma ou empacotamento da micela é determinada pelo balanço entre três forças:

- ✓ A forte tendência das cadeias alquila em minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas;
- ✓ A interação de Coulomb entre os grupos de cabeça do surfactante que estão carregadas;
- ✓ A energia de solvatação.

Na síntese de uma mesofase de silicato, o movimento das moléculas de surfactante é limitado pelas fortes interações com o silicato e pela polimerização do silicato, que influenciam fortemente o empacotamento do arranjo orgânico/inorgânico. Então, em uma primeira aproximação,  $g$  pode ser usado para expressar o empacotamento do par iônico orgânico/inorgânico, pois o comportamento deste sistema se assemelha ao do sistema surfactante-água convencional, e assim prever as transições de fase.

Uma micela esférica tem maior curvatura de superfície e uma menor densidade de carga. Uma lamela do surfactante não tem curvatura na superfície e possui a densidade de carga máxima. Como a formação da mesofase requer uma combinação de cargas entre as espécies inorgânicas e as micelas, a mesma é mais difícil de formar com agregados esféricos, em meio básico, pois em pH alto, a densidade de carga da espécie de silicato é maior, conforme descrito anteriormente. Em pH baixo, as espécies de silicato têm uma menor densidade de carga pois predominam os oligômeros da fase inorgânica.<sup>(33,37)</sup>

Neste modelo, considerando-se que as condições de síntese são básicas ( $\text{pH} > 9.5$ ), leva-se em conta os valores de  $\text{pK}_a$  das espécies de silicato presente. Os valores de  $\text{pK}_a$  para espécies monoméricas ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) e diméricas ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) são 9.5 e 10.7, respectivamente, e estão parcialmente dissociados a  $\text{pH} \sim 10$ . Oligômeros maiores, como anéis duplos de quatro membros, têm valores de  $\text{pK}_a \sim 6.5$  neste mesmo  $\text{pH}$  e estão totalmente dissociados,<sup>(27)</sup> no  $\text{pH}$  da reação. Logo, estes oligômeros iriam se ligar preferencialmente com as moléculas catiônicas do surfactante.<sup>(38)</sup>

A densidade de carga das espécies inorgânicas determina não só como muitos surfactantes se ligam com uma determinada espécie inorgânica,<sup>(38)</sup> mas também o espaçamento entre as cabeças do surfactante, e interiormente qual o confinamento e a energética das interações intermoleculares das espécies orgânicas. Devido a estes efeitos, os pares íon-molécula se acomodam num arranjo cristal líquido preferencial.<sup>(38)</sup> A baixas temperaturas, forma-se inicialmente uma rede de espécies aniônicas policarregadas como  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$ , deslocando um ânion ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) do surfactante e se ligando a ele. Em seguida teremos a condensação das espécies inorgânicas.

Partindo desta hipótese de ligação cooperativa, Huo e colaboradores<sup>(33,37,38)</sup> prepararam materiais mesoporosos com outras fontes inorgânicas, além da sílica e surfactantes catiônicos e aniônicos. Eles sugerem quatro caminhos de síntese. O primeiro envolve a interação de espécies inorgânicas aniônicas com surfactante catiônico  $\text{S}^+\text{T}$ , produzindo por exemplo óxidos de antimônio e tungstênio hexagonais, além de MCM-41 e MCM-48. Outro caminho é a condensação cooperativa entre espécies inorgânicas catiônicas e surfactante aniônico  $\text{S}^+\text{T}^-$ , produzindo óxidos de chumbo hexagonal e lamelar e óxidos de magnésio, alumínio, gálio, manganês, ferro, cobalto, níquel e zinco lamelares. Outras duas rotas envolvem espécies inorgânicas e orgânicas com mesma carga mediadas por pequenos íons de carga oposta  $\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), produzindo fosfato de zinco lamelar ou  $\text{S}^+\text{M}^+\text{T}^-$  ( $\text{M} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), produzindo óxidos de zinco e alumínio lamelares.

Outra possibilidade é a utilização de espécies inorgânicas e surfactantes neutros.<sup>(39-44)</sup> A vantagem deste sistema reside no fato de que a remoção do surfactante é feita através de extração com solvente a temperaturas moderadas, e não por calcinação.

Outro mecanismo de síntese de materiais tipo M41S é sugerido por Steel e colaboradores,<sup>(45)</sup> Figura 1.3.4. Nele as espécies de silicato, dissolvidos em meio aquoso, são ordenadas em camadas onde a mesofase hexagonal estará contida.

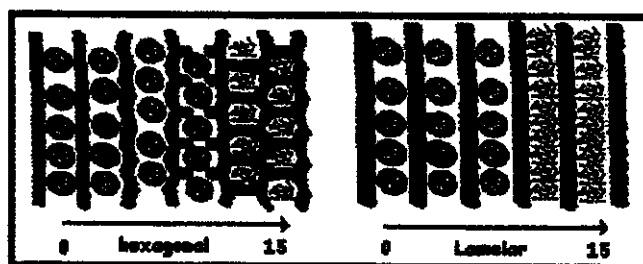


Figura 1.3.4. Mecanismo proposto por Steel<sup>(45)</sup> para obtenção de MCM-41.

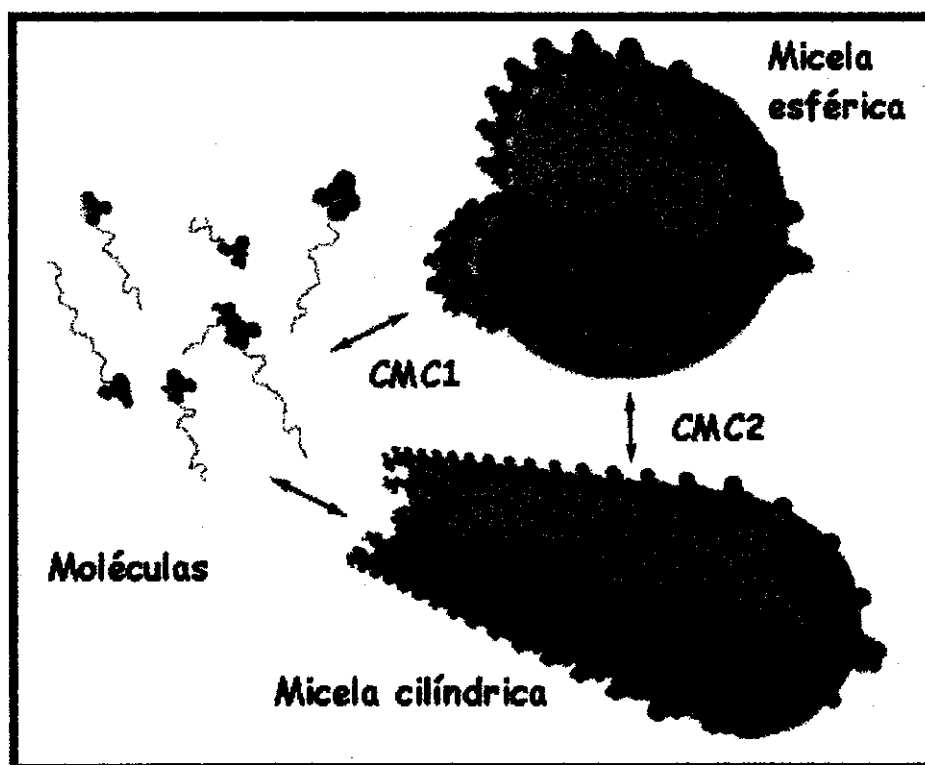
Conforme o silicato polimeriza, as camadas se contraem e enrugam, se aproximando e crescendo em tubos hexagonais. Sugerem assim que a polimerização da sílica é mais rápida que a interação com o surfactante.

Segundo esses autores, uma razão surfactante/silicato baixa não permite que as camadas de silicato se contraíam e enruguem e o produto obtido será lamelar. Isto ocorreria porque uma grande quantidade de silicato está presente formando camadas ou lamelas, com tubos de surfactante em arranjo hexagonal entre elas. No entanto, como estas camadas são agora muito grossas, não conseguem se contrair e o produto final mantém o arranjo lamelar inicial do silicato. Contudo, nas concentrações de CTABr nas quais os materiais foram obtidos (11,2% em peso para mesofase lamelar e 17,9% em peso para mesofase hexagonal), eles só poderiam observar a fase isotrópica do surfactante e não uma mistura de duas fases, hexagonal e isotrópica como sugerem. Além disso, há outra incoerência neste mecanismo. Segundo os autores, o produto lamelar é obtido com uma alta concentração relativa de silicato, em condições onde já estaria razoavelmente

polimerizado e favorecendo a mesofase hexagonal, como discutido por diversos autores, principalmente Stucky e colaboradores.<sup>(33)</sup>

O que se observa é que as mesoestruturas de silicato são obtidas em concentrações de surfactante abaixo da sua fase de cristal líquido. Neste caso podemos observar três transições micelares (**Figura 1.3.5**).<sup>(38)</sup>

- Formação de micelas esféricas (cmc1);
- Formação de micelas cilíndricas;
- Transição de micela esférica para cilíndrica (cmc2).



**Figura 1.3.5.** *Transições micelares do CTAB.*<sup>(38)</sup>

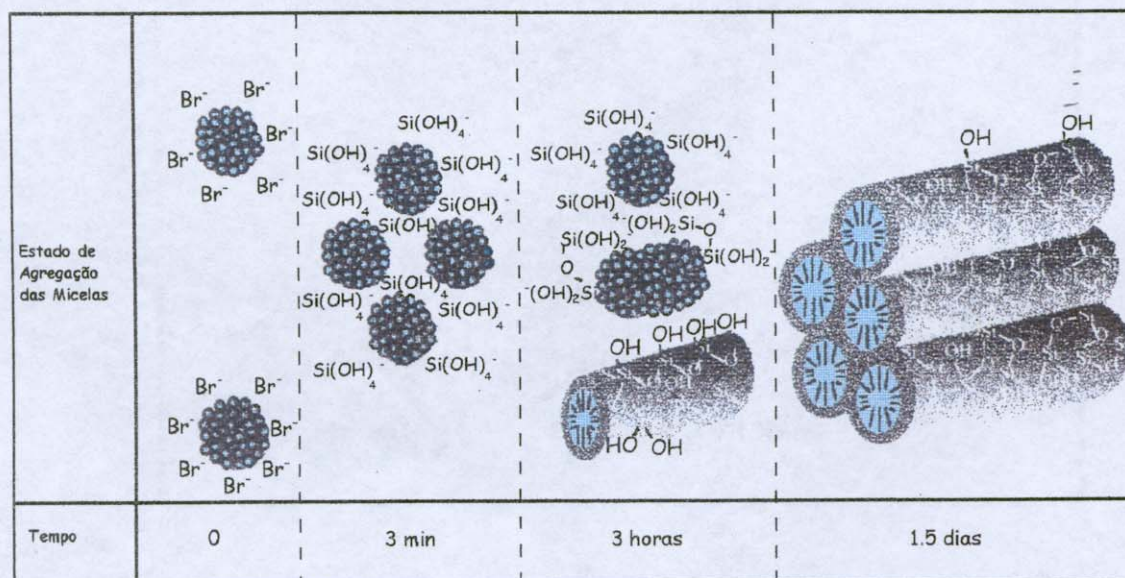
A estabilidade destes arranjos micelares depende fortemente do grau de dissociação ( $\alpha$ ) do ânion do surfactante.<sup>(46)</sup> Quanto maior esse parâmetro, menos estável é o arranjo micelar e isto se reflete na concentração de surfactante necessária para que



ocorra a transição esfera-cilindro. MCM-41 pode ser obtido à temperatura ambiente e numa concentração de surfactante abaixo da  $\text{cmc}_2$  ( $\approx 1\%$  em peso).<sup>(38)</sup>

Isto indica que a produção destes materiais não ocorre na presença de micelas cilíndricas organizadas antes da adição do silicato, o que foi confirmado por Chmelka e colaboradores<sup>(47)</sup> através de medidas de espalhamento de nêutrons em ângulos pequenos *in situ* em soluções de CTABr em água. Na ausência de silicato, observou-se a presença de micelas esféricas. Com a adição de silicato ocorreu a formação de uma mesofase hexagonal. Portanto as espécies inorgânicas têm função primordial na formação das mesofases nesses sistemas.

Isto também foi verificado por Ottaviani e colaboradores<sup>(48)</sup> através de estudos cinética da formação de mesofases de sílica, direcionadas por micelas usando ressonância eletrônica paramagnética (EPR). O mecanismo proposto é mostrado na **Figura 1.3.6**.



**Figura 1.3.6.** Mecanismo de formação de mesofases de silicato proposto por Ottaviani.<sup>(48)</sup>



As sondas utilizadas foram moléculas do tipo nitróxido, como ácido 5-doxilesteárico, ácido 12-doxilesteárico e 4-cetildimetilamônio- 2,2,6,6- tetrametil-piperidina-1-oxil.<sup>(48)</sup> Inicialmente formam-se micelas esféricas do surfactante. Após a adição da fonte de silício, no início da síntese, o sólido formado é uma mesofase não organizada na qual os íons brometo são trocados por ânions silicato. O pH de síntese entre 11 e 12, indica que as espécies presentes são mais iônicas e contém uma variedade de espécies de silicato, caracterizada pelo grau de polimerização, podendo haver desde monômero  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  até oligômeros de 12 tetraedros. As espécies oligoméricas policarregadas interagem melhor com surfactante do que monômeros ou íons brometo, os contraíons iniciais.

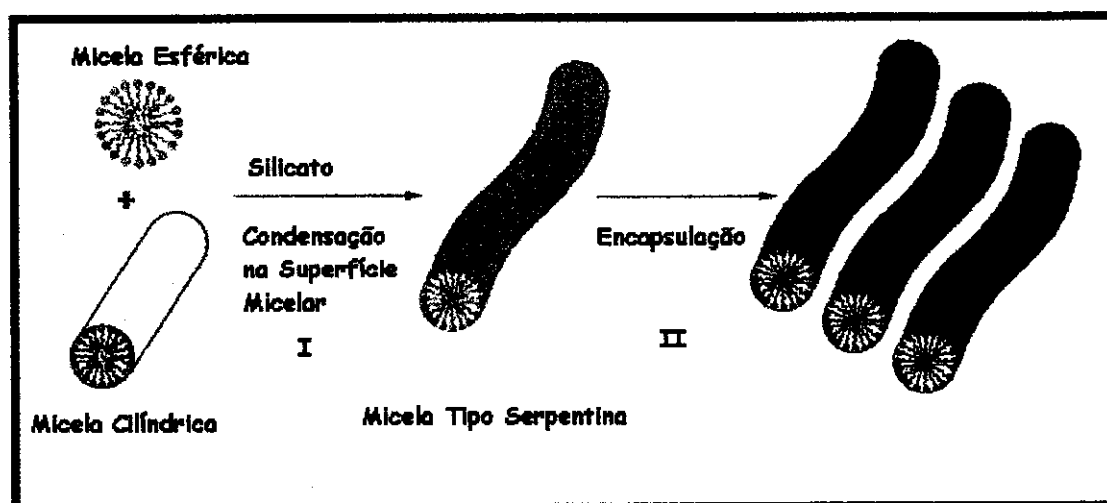
A completa cobertura da superfície da micela por silicato diminui os graus de liberdade micelar, assim, as cadeias hidrofóbicas se organizam no interior das micelas.

A mobilidade destas cadeias diminui sugerindo que a camada de sílica cobre toda a micela, permanecendo com uma geometria constante nesta etapa. Como na síntese de zeólitos, observa-se a formação de um precursor quase amorfo da mesofase ordenada, antes do processo de nucleação e cristalização. Em seguida, ocorre a organização desse material desordenado em uma mesofase hexagonal. O sólido final apresenta micelas cilíndricas e paredes de sílica razoavelmente condensadas. Nesta etapa, temos duas fases presentes: uma constituída de micelas cilíndricas e paredes de sílica condensadas, formando-se provavelmente às custas do precursor não organizado, constituído de micelas isotrópicas e ânions silicato. Esta fase inicial do precursor é desestabilizada por uma gradual diminuição da quantidade de ânions silicatos livres, que migraram para formar as paredes da fase mais estável.<sup>(48)</sup>

O modelo mais provável para organização do sólido é um envelhecimento de Ostwald, no qual as micelas estabilizadas por sílica crescem às custas daquelas menos estabilizadas. O sólido formado após 1,5 dias, a 50°C, é uma mesofase hexagonal organizada, mas não é ainda capaz de resistir à remoção do surfactante, indicando que a completa condensação da sílica nestas condições não ocorreu.<sup>(48)</sup>

Goldfarb e colaboradores<sup>(49)</sup> através de EPR, também observaram a diminuição da mobilidade das micelas do surfactante após a adição do silicato. Observaram também que à temperatura ambiente, a reorientação das moléculas de surfactante é impedida pelas paredes de silicato, sugerindo uma interação muito forte entre as duas espécies. O silicato na interface orgânico/inorgânico só começa a polimerizar acima de um valor crítico de concentração, observada pela redução na mobilidade das moléculas na interface.

O efeito dos íons silicato nas soluções micelares foi estudado por Lee e colaboradores<sup>(50)</sup> através de técnicas de espalhamento de luz dinâmico e reologia. Em concentrações baixas de cloreto de cetiltrimetilamônio, os íons silicato, após sofrerem condensação formando oligômeros maiores, se ligam à superfície da micela e promovem a formação de micelas tipo serpentina flexíveis e longas. Em seguida ocorre condensação adicional dos oligômeros de silicato, polimerização intramicelar, envolvendo e encapsulando estas micelas. Estas então são gradualmente arranjadas hexagonalmente através de condensação do silicato intermicelar, **Figura 1.3.7**.



**Figura 1.3.7.** Mecanismo de formação proposto por Lee<sup>(50)</sup> para o crescimento micelar.

Este mecanismo é no entanto inconsistente com dados de difração de raios-X<sup>(51)</sup> e pelos resultados obtidos por EPR,<sup>(48,49)</sup> que mostraram que a polimerização na interface é

um processo lento, enquanto o ordenamento à longa distância é conseguido quase imediatamente após o início da reação. Estes resultados concordam no seguinte aspecto: a adição do silicato gera domínios com ordenamento hexagonal à longa distância. A baixas concentrações de surfactante a mistura não apresenta uma fase líquido cristalina uniforme como em altas concentrações. Pode-se, no entanto, dizer que o sistema é uma dispersão de domínios ordenados em meio aquoso. Somente após a formação da estrutura hexagonal, ou simultaneamente com sua formação, é que os íons silicato começam a polimerizar.

Estes resultados concordam com os obtidos por Regev,<sup>(51)</sup> que observou, por microscopia eletrônica de transmissão criogênica, a formação de micelas alongadas arranjadas em pequenos agregados no início da reação. Neste esquema, a polimerização do silicato é o passo determinante da velocidade de reação.

Estas observações concordam num ponto: micelas (esferas ou cilindros) são os precursores da formação de mesofases hexagonais, porém contrariam o mecanismo proposto por Stucky e colaboradores,<sup>(38)</sup> onde uma fase lamelar é precursora da formação da fase hexagonal.

Outros fatores, como tempo de envelhecimento e temperatura, afetam a condensação das espécies inorgânicas de tal forma que podem ser observadas transições de fase, ou seja, pode-se obter material hexagonal a partir de uma material lamelar pobremente condensado por polimerização da fase inorgânica, e conseqüente redução da densidade de carga das espécies inorgânicas.<sup>(38)</sup>

Um aspecto interessante é que segundo os autores citados,<sup>(38)</sup> o grau de polimerização das espécies de silicato presentes no meio reacional é controlado pela interação com a cabeça catiônica do surfactante. Assim, quanto maior a concentração do surfactante no meio, menor o grau de polimerização e portanto só seriam obtidos materiais lamelares. Entretanto, o grau de polimerização de um oligômero de silicato

depende também do pH, concentração, temperatura e presença de aditivos no meio reacional.

Fyfe e colaboradores<sup>(52)</sup> propõem a preparação de materiais mesoporosos a partir de precursores de silicato previamente estruturados, como o silicato de tetrametilamônio, que permite o controle do grau de condensação. Uma forte interação eletrostática entre os ânions  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$  e os cátions do surfactante produz diferentes estruturas organizadas dependendo da densidade de carga das espécies inorgânicas. Os autores afirmam que o processo de organização das mesoestruturas passa primeiramente pela organização surfactante/silicato em geometrias simples como discos, tubos ou esferas, o que também depende da densidade de carga ou do grau de condensação das espécies de silicato envolvidas, e então estes agregados sofrem uma condensação adicional, o que é controlado pelo pH e temperatura.

Desta forma, tendo-se o conhecimento prévio da densidade de carga dos precursores pode-se, a princípio, obter o material na fase desejada. O interessante é que mesmo após a precipitação e condensação das espécies, a estrutura D4R do silicato é mantida, o que foi verificado por FTIR e  $^{29}\text{Si}$  RMN.

Isto também foi verificado por Stucky e colaboradores<sup>(47,53)</sup> em recentes publicações onde além de interações favorecidas pela combinação de densidade de carga entre silicato e surfactante, fatores estéricos também influenciam a formação de determinada mesofase.

De todas estas observações conclui-se que diferentes mecanismos são propostos porque estes materiais M41S, e especialmente o MCM-41, são obtidos em diferentes condições de síntese, com surfactantes diferentes, em concentrações variadas, com fontes de silicato também variadas. Mas decerto, parece que a força motriz na formação destes materiais provém não só da presença do surfactante e da fonte de silicato, mas também e principalmente da presença de contraíons, do pH, da temperatura. Estes fatores alteram

não só a fase do surfactante, mas também a carga do silicato, modificando portanto a interface silicato-surfactante e interferindo diretamente na formação da mesofase.

#### 1.4 Presença de Contraíons

A influência da adição de diferentes contraíons de ácidos na obtenção de mesofases foi estudado a partir de resultados iniciais obtidos por Stucky e colaboradores<sup>(37)</sup> onde através de uma rota de síntese utilizando condições ácidas, afirmam que HCl favorece a formação das três mesofases, enquanto HBr favorece a obtenção de mesofase hexagonal e não a cúbica. Os ácidos fluorídrico, acético e nítrico nas mesmas condições de síntese e no mesmo pH produziram sólidos amorfos.

Também em condições ácidas, Corma e colaboradores<sup>(6)</sup> sintetizaram MCM-41 utilizando HCl e HNO<sub>3</sub>. Observaram que o material obtido com HNO<sub>3</sub> apresentava um aumento em  $d$  e no parâmetro de cela unitária,  $a_0$ . Os autores atribuíram isto a uma possível retenção de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> entre as camadas de sílica e os cilindros do surfactante e às maiores dimensões do íon NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Pastore e colaboradores<sup>(54)</sup> utilizando HF em qualquer razão Surf/Si (Figura 1.3.2) e em condições básicas, produziram materiais em mesofase hexagonal, contrariando os estudos iniciais.<sup>(14,21)</sup>

A observação de que alguns íons brometo ficavam retidos na estrutura após a síntese de sílicas mesoporosas em meio básico por Bonneviot e colaboradores,<sup>(55)</sup> levou-os a estudar se outros ânions poderiam se comportar da mesma forma e como eles afetam as características dos sólidos formados. Através de técnicas como difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho, estudaram as amostras obtidas com os ânions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, na forma dos contraíons dos sais de cetiltrimetilamônio.<sup>(56)</sup> Os resultados indicaram que os materiais obtidos em meio básico retêm estes ânions e ainda que a concentração de grupos silanolato ( $\equiv\text{Si-O}^-$ ) diminui de acordo com a seguinte seqüência:

$F^- > Cl^- > NO_3^- > Br^-$ . Os materiais com melhor cristalinidade ou melhor organizados foram obtidos com  $Br^-$  e  $NO_3^-$  pois estes íons se ligam mais fortemente aos cátions de  $CTA^+$ . Portanto uma quantidade menor de cátions  $CTA^+$  vai estar contrabalançando a carga do silicato, apresentando por isso menor quantidade de silanolatos. Este estudo mostrou que a concentração de silanolato no sólido diminui por causa da menor densidade de carga superficial na interface surfactante/silicato. Isto também pode ser explicado pelo caráter duro/mole de cada ânion.  $NO_3^-$  e  $I^-$  são ânions moles e por isso se ligam fortemente a cabeça mole do  $CTA^+$ , enquanto que os ânions  $F^-$  e  $Cl^-$  sendo ânions duros não se ligam à cabeça do surfactante.<sup>(130)</sup>

A competição entre os ânions disponíveis é também explicada pela sua natureza. Cada ânion tem um grau diferente de associação com o surfactante. Quanto maior o raio do ânion, mais hidrofóbico ele é e assim a hidrofobicidade aumenta  $F^- < Cl^- < Br^-$ . O  $NO_3^-$  é comparável em tamanho ao  $Cl^-$ , mas comporta-se mais como o  $Br^-$ , de acordo com seu grau de associação ao surfactante. Perfis de difração de raios-X sugeriram que os ânions  $Br^-$  e  $NO_3^-$  se ligando mais fortemente ao  $CTA^+$  e podem conduzir a uma melhor cristalização. Ao contrário, segundo os autores, ânions que se ligam fracamente como  $F^-$  e  $Cl^-$  levam à formação de estruturas mais pobremente organizadas, o que é consistente com a baixa capacidade de pré-organização do  $CTA^+$  associado a estes ânions. Assim, os ânions afetam não somente os parâmetros cinéticos da polimerização da sílica mas também as características termodinâmicas dos silicatos mesoporosos. Isto não revela muitas informações adicionais, uma vez que a maioria dos trabalhos utiliza concentrações de surfactante que garantem a obtenção de mesofase hexagonal, mas não a obtenção de qualquer das outras mesofases (lamelar e cúbica) independentemente da concentração, e sim por influência direta do contraíon. Os resultados obtidos por Pastore e colaboradores<sup>(57)</sup> utilizando os mesmos ânions discordam destes obtidos por Bonneviot e colaboradores.<sup>(56)</sup> Além disso, os últimos autores afirmam que a introdução de diferentes ânions praticamente não altera o parâmetro de cela unitária,  $a_0$ , portanto não há mudança na espessura da parede, o que vai contra as observações de Corma e colaboradores.<sup>(6)</sup>

### 1.5 Substituição Isomórfica em Peneiras Moleculares Mesoporosas

A descoberta da família M41S abriu caminho para o desenvolvimento de novas tecnologias que permitem obter novos produtos. A combinação de poros uniformes grandes com as propriedades ácidas da estrutura permite desenvolver novos processos envolvendo moléculas maiores que não seriam processadas em zeólitos, dada à sua microporosidade. A substituição de silício por outros elementos tais como titânio<sup>(41,58-62)</sup>, vanádio<sup>(63,64)</sup> e crômio<sup>(63)</sup> permite a preparação de materiais mesoporosos de alta qualidade com aplicação em catálise redox. Manganês (II)<sup>(65,66)</sup> tem sido incorporado na estrutura de materiais da família M41S produzindo manganossilicatos mesoporosos nas fases lamelar, cúbica e hexagonal. Da mesma forma, ferro (III)<sup>(67,68)</sup> tem produzido materiais tipo M41S nas mesofases hexagonal e cúbica. Entretanto, o metal mais estudado e mais bem caracterizado na preparação de materiais utilizados em catálise ácida tem sido o alumínio<sup>(14,69-78)</sup>. Sua adição torna-se essencial para geração de acidez de Brønsted.

Comparando pseudo-bohemita e aluminato de sódio, observou-se que a segunda é uma fonte mais adequada quando se deseja incorporar grandes quantidades de alumínio.<sup>(70)</sup> Pelo mesma razão, pseudo-bohemita produz materiais que sofrem uma maior desaluminação na calcinação do que o aluminato de sódio. A desaluminação produz uma quantidade menor de sítios de Brønsted e Lewis, mas a força destes sítios, isto é, a acidez média, é independente da razão Si/Al usada dentro da faixa de razões estudadas.<sup>(70)</sup>

Partindo de sulfato de alumínio, no entanto, todo metal é incorporado à estrutura. Amostras preparadas em razão Si/Al > 10 e calcinadas apresentaram perfis de XRD melhor resolvidos do que aqueles recém preparados, ou seja, estes materiais estão melhor organizados, porém, mesmo assim, o material não apresenta uma organização tão boa quanto os silicatos. Estudando esta mesma fonte de alumínio, Song e colaboradores<sup>(76)</sup> chegaram às mesmas conclusões. No entanto, outras fontes pesquisadas pelos mesmos autores forneceram resultados muito melhores. Pseudo-bohemita e isopropóxido de alumínio produziram materiais melhor organizados do que sulfato de alumínio. Em contrapartida, utilizando isopropóxido ou sulfato de alumínio, a quantidade de alumínio incorporada é maior. Para obtenção de melhor organização e maior quantidade de

alumínio incorporado à estrutura simultaneamente, isopropóxido de alumínio é melhor do que sulfato de alumínio.<sup>(70)</sup> A baixas concentrações de surfactante, a mistura não apresenta uma fase líquido cristalina uniforme como em altas concentrações.

Na preparação dos aluminossilicatos M41S, as fontes de alumínio e razões Si/Al estudadas são as mais diversas. Klinowski e colaboradores<sup>(75)</sup> observaram que usando pseudo-bohemita em uma faixa grande de razões Si/Al (6-90), ocorre o aparecimento de alumínio hexacoordenado, e não há incorporação de alumínio tetracoordenado na estrutura, indicando que esta fonte não é indicada para preparação de aluminossilicatos para uso em catálise. Utilizando fontes como aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilacetato de alumínio, isopropóxido de alumínio e hidróxido de alumínio hidratado, na mesma razão Si/Al (15), os materiais obtidos demonstraram por  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN que grande parte do metal não é incorporado à estrutura.

## 1.6 Objetivos

A partir de todas estas considerações os objetivos deste trabalho foram assim definidos:

- I. Produzir materiais mesoporosos de altamente organizados;
- II. Incorporar alumínio através de um processo simples;
- III. Obter subsídios que auxiliem no entendimento do real mecanismo de formação de materiais mesoporos em diferentes fases, levando em consideração a adição de diferentes contraíons, em diferentes razões Surf/Si.



## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Silicato de Tetrametilamônio**

O  $[\text{TMA}(\text{SiO}_{2.5})_x \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  ( $x = 36$  a  $61$ ) foi sintetizado por uma modificação do procedimento descrito na literatura.<sup>(79,80)</sup> A 168 mL de uma suspensão de sílica (Aerosil 200 Degussa), a 33% em massa, contida em um bequer de polipropileno, foram adicionados 300mL de solução de hidróxido de tetrametilamônio (25% em massa, 99,999%, Aldrich). A suspensão foi então aquecida durante cinco horas, a 90°C, em banho de óleo de silicone. A solução obtida foi resfriada lentamente por uma noite na ausência de luz. Após isto, a solução foi resfriada na geladeira por até 24h, a uma temperatura de aproximadamente 6°C. O produto cristalizado foi filtrado em Büchner e lavado com éter etílico e acetona, deixando-se secar ao ar. O sólido foi então recristalizado em uma quantidade mínima de água destilada fervente. O material obtido é branco, cristalino e apresenta a forma de pequeninos cubos. O rendimento médio do material obtido ficou em 56%.

### **2.2 Suspensão de Brometo de Cetiltrimetilamônio em fase de Cristal Líquido**

Preparou-se a fase de cristal líquido do CTABr (99,9%, Aldrich) a uma concentração de 33% em massa,<sup>(81)</sup> envelhecida por aproximadamente 16h, à temperatura ambiente, sob agitação magnética.

### **2.3 Síntese de Silicatos Mesoporosos**

Preparou-se a solução de silicato de tetrametilamônio dissolvendo a quantidade necessária do sólido em água destilada, de forma a se obter uma solução  $1,5\text{mol.L}^{-1}$  em  $\text{SiO}_2$ . A esta solução, adicionou-se a suspensão de CTABr previamente preparada. A mistura, em bequer de polipropileno, foi agitada por 30 minutos e o pH, medido no pHmetro pH300 Analyser, foi lentamente ajustado de 12.0-12.5 para 10.8-10.9 com a adição, através de bureta de vidro ou polipropileno, de um dos seguintes ácidos

concentrados: fluorídrico (48%, Merck), clorídrico (37%, Merck), acético (99,8%, Merck) e nítrico (65%, Nuclear). Ácido iodídrico (57%, Merck) foi destilado na presença de  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , sob argônio e na ausência de luz, para eliminar  $\text{I}_2$ .<sup>(82)</sup> A suspensão foi então envelhecida por 4h a 70-75°C. A composição final do gel é:



onde  $y$  foi calculado de forma a se obter razões molares  $\text{CTA}^+/\text{Si}$  iguais 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 e  $x=0$  e 16,5.

Após o período de envelhecimento, separou-se metade do volume da mistura reacional, transferindo-a para uma autoclave revestida de Teflon e levou-se a mesma para estufa, à temperatura de 150°C, por 66 horas, para tratamento hidrotérmico. No restante do material foi medido o pH e em seguida, filtrado e generosamente lavado com água destilada (mínimo 3L) até remover todo o surfactante livre. Estas amostras são identificadas como **precursores** ou **P**. Após o tratamento hidrotérmico, mediu-se o pH do sobrenadante e as amostras foram tratadas como descrito para as amostras **P** e identificadas como **QQ**. Após secas ao ar, as amostras foram peneiradas em malha com abertura de 0.500mm, embaladas em frascos de polycarbonato e estocadas em dessecador sobre solução saturada de  $\text{CaCl}_2$  para manter a umidade constante. A Figura 2.3.1 mostra o esquema de síntese simplificado.

## 2.4 Síntese de Aluminossilicatos Mesoporosos

As amostras contendo alumínio foram preparadas adicionando-se isopropóxido de alumínio (Carlo Erba), em uma razão  $\text{Si}/\text{Al}=33$  ( $x=16,5$ ), à solução de silicato de tetrametilamônio, deixando-se sob agitação até sua total dissolução e então adicionou-se a solução do surfactante, seguindo-se o procedimento acima descrito, Figura 2.3.1.

## 2.5 Remoção do Direcionador

Os materiais **QQ** obtidos passaram por processo de extração do direcionador através de dois procedimentos distintos:

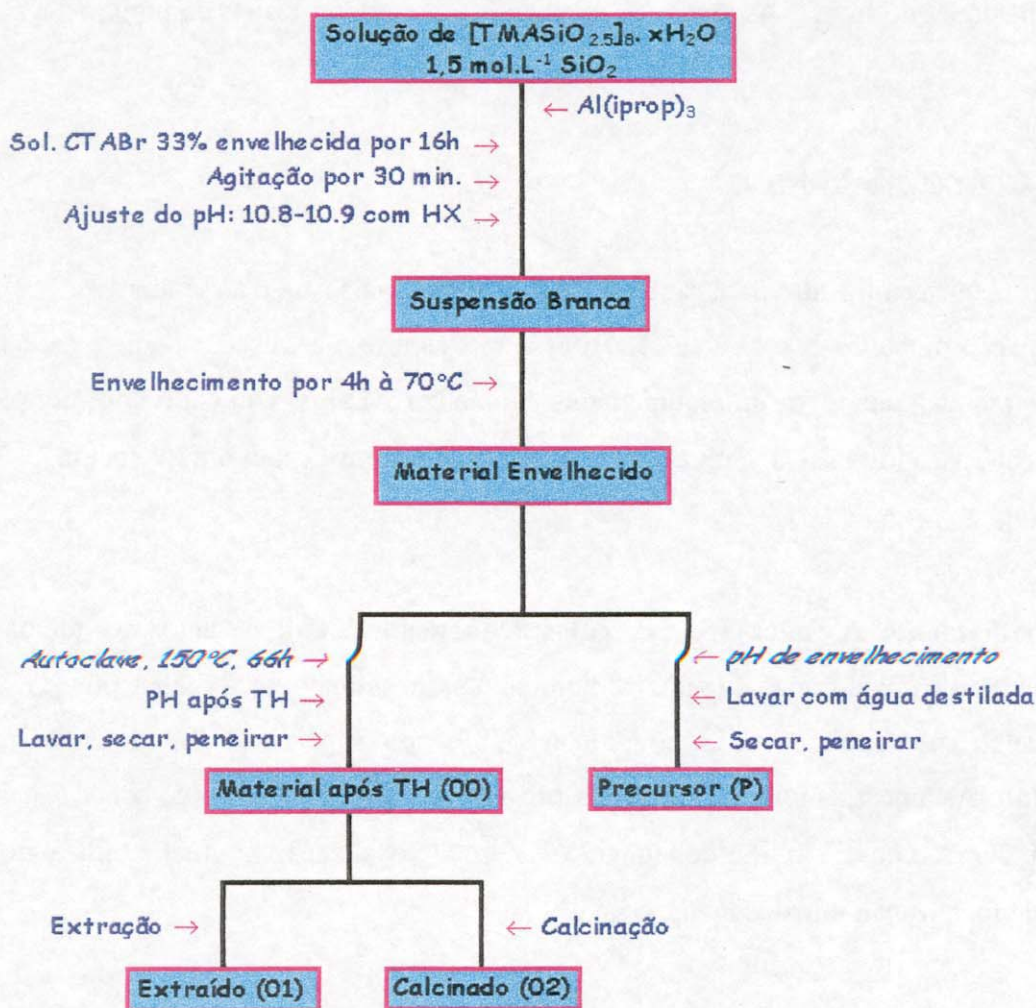


Figura 2.3.1. Esquema de síntese de silicato e aluminossilicato mesoporos.

1. Extração com solução azeotrópica heptano/etanol (50/50)/ HCl 0,15mol.L<sup>-1</sup>.<sup>(129)</sup> A extração foi feita utilizando aproximadamente 1g da amostra em 200ml da solução azeotrópica em extrator Soxhlet durante 50 horas, a 80°C. O sólido foi seco ao ar. Os materiais extraídos são identificados como **01**.
2. Remoção do direcionador através de calcinação da amostra em forno de calcinação EDGCON5P, utilizando uma rampa de aquecimento de 3°C/min até 540°C e mantendo a amostra sob fluxo de argônio (99,999%, Air Liquide). Nesta temperatura, manteve-se a amostra durante 5 horas sob fluxo de oxigênio (99,999%, Air Liquide).

Ao fim deste período o forno foi resfriado ainda sob oxigênio. A vazão dos gases foi mantida em  $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras calcinadas foram identificadas como **02**.

## **2.6 Caracterização dos Materiais**

As técnicas utilizadas para caracterização dos materiais foram as seguintes:

**2.6.1 Difração de Raios-X de Pó (PXRD):** as amostras foram analisadas como pastilhas prensadas manualmente, em um equipamento Shimadzu XD-3A, equipado com detetor de cintilação, usando radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,542$ ), a 35kV e 25mA, com uma velocidade de varredura de  $2^\circ 2\Theta\cdot\text{min}^{-1}$ .

**2.6.2 Espalhamento de Raios-X em Ângulos Pequenos (SAXS):** As amostras que não produziram perfis de difração de raios-X definidos foram submetidas à análise por SAXS, em aparelho montado no Instituto de Física/USP, sob supervisão do Prof. Diomar Bittencourt. As amostras foram analisadas utilizando-se ânodo rotatório de cobre Rigaku a 40kV e 70mA, com filtro fino de níquel ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) e focalização pontual e utilizando a câmera de focalização mirror-mirror Rigaku.

**2.6.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR):** soluções sólidas a aproximadamente 1% em massa de cada amostra em KBr foram medidas em equipamento Bomem MB-Series na região de  $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ , com 16 varreduras de acumulação e  $4\text{cm}^{-1}$  de resolução.

**2.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA):** as amostras foram aquecidas sob argônio ( $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), a uma velocidade de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ , em um equipamento TGA 2950 TA Instruments.

**2.6.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN):** espectros de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  foram obtidos em espectrômetro Bruker AC-300P, com excitação de pulso simples e desacoplamento de próton e rotação em ângulo mágico (MAS). As condições utilizadas estão na Tabela I.

**Tabela I.** Condições para obtenção de espectros de RMN.

| Condições                     | $^{29}\text{Si}$ | $^{27}\text{Al}$                                                                                        |
|-------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| frequência de ressonância/Mhz | 59.628           | 78.206                                                                                                  |
| Intervalo de pulso/s          | 200              | 0.5                                                                                                     |
| Largura de pulso/ms           | 106              | 16                                                                                                      |
| Velocidade do rotor/kHz       | 4                | 4                                                                                                       |
| Padrão de referência          | TMS              | $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ , em sol. ácida 1 mol.L <sup>-1</sup> de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ |

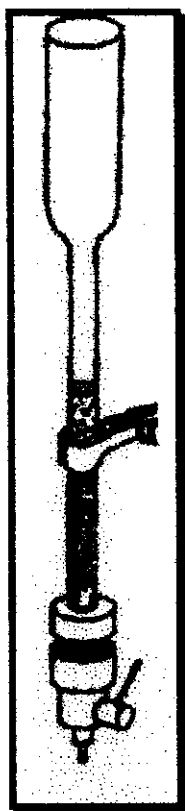
**2.6.6 Determinação de Área Superficial:** As amostras 01 e 02 foram submetidas à determinação de área superficial pelo método BET, utilizando um medidor Micromeritics Flowsorb II modelo 2300. As amostras foram primeiramente mantidas sob fluxo de nitrogênio a 300°C durante 3 horas.

**2.6.7 Análise Elementar:** a quantificação de I, Br, Cl, Si e Al foi feita por fluorescência de raios-X em um espectrômetro Spectrace modelo TX-5000 utilizando sílica Aerosil como matriz para a obtenção das curvas de calibração. Algumas amostras tiveram seus teores de alumínio e silício confirmadas por análise de absorção atômica no Laboratório Puriquima, sob supervisão do Prof. J.S. Barone.

As amostras de MCM-41 preparadas com adição de  $\text{HNO}_3$  na ausência de alumínio foram submetidas a análise espectrofotométrica por UV/Visível para determinação da quantidade de nitrato presente nos materiais e consequentemente determinação da razão  $\text{NO}_3^-/\text{Surf.}$  O método, indireto, consistiu em reduzir nitrato a nitrito na presença de cádmio metálico. O  $\text{NO}_2^-$  produzido foi então determinado por diazotação com sulfanilamida e diidrocloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina, formando um corante azo de cor rosa forte que foi medido colorimetricamente.<sup>(83)</sup>

Dissolveu-se cerca de 200mg da amostra em 2mL de HF em bequer de polipropileno. Adicionou-se 80mL de água destilada e ajustou-se o pH desta solução entre 7 e 9 com HCl e  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Diluiu-se as amostras em balão volumétrico de 250mL com água destilada. Retirou-se uma alíquota de 25mL com pipeta volumétrica e transferiu-se para balão volumétrico de 100mL, diluindo-se com solução de

$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{EDTA}$  pH 8.5. A amostra assim preparada foi passada através de uma coluna redutora de cádmio. A coluna mostrada na Figura 2.6.7.1, era de vidro e possuía 18cm de haste e 12cm de copo, equipada com torneira de teflon. A coluna foi preenchida com grânulos de cádmio metálico previamente lavados com HCl 6M e água destilada. Então adicionou-se 100mL de solução de  $\text{CuSO}_4$  2% e deixou-se até aparecer um precipitado coloidal marrom de cobre metálico. Lavou-se com água destilada até remover todo o precipitado de cobre. Com a coluna pronta, passou-se a solução da amostra, descartando-se os primeiros 25mL e recolhendo-se a seguir 50mL de amostra em balão volumétrico.



**Figura 2.6.7.1.** *Coluna redutora de cádmio.*

A estes 50mL, adicionou-se 2mL de solução do reagente de cor, preparada dissolvendo-se 0,1g de diidrocloreto de N-(1-naftil)-etilenodiamina e 1g de sulfanilamida em 80mL de água destilada contendo 10mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e dilui-se com água destilada a 100mL em balão volumétrico. A cor desenvolvida na solução contendo nitrato era rosa.

Mediu-se então a absorbância da solução a 543nm contra um branco de água destilada contendo o reagente de cor. A curva de calibração foi construída a partir de uma solução padrão de  $\text{NaNO}_3$  ( $247\mu\text{g.mL}^{-1}$ ), nas seguintes concentrações: 0.001, 0.005, 0.025, 0.050, 0.100, 0.200, 0.300, 0.400 e  $0.500\mu\text{g.mL}^{-1}$ .

Para testar a eficiência da coluna, que não podia ser inferior a 75%, preparou-se uma solução padrão de  $\text{NaNO}_2$   $0.2\mu\text{g.mL}^{-1}$  e comparou-se com o padrão de  $\text{NaNO}_3$   $0.2\mu\text{g.mL}^{-1}$  usado para construir a curva de calibração. A eficiência da coluna ficou em 85%.

O teor de flúor foi determinado com um eletrodo específico de fluoreto Orion modelo 96-09 (combinado). As amostras foram preparadas da seguinte maneira: pesou-se aproximadamente 0,1g de amostra, conhecida exatamente, em um erlenmeyer de 50mL de polipropileno. A esta amostra adicionou-se 2 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, Merck) e levou-se ao banho de ultrassom até que a amostra ficasse totalmente transparente. Após isso, adicionou-se 10 mL de solução-tampão de biftalato de potássio/hidróxido de sódio com 0,05% em NaCl, 0,05% em oxalato de sódio e 0,025% em EDTA diamoniacoal. O pH foi ajustado entre 5,5 e 6,0 com solução de hidróxido de sódio. Essa solução foi diluída com tampão a 100mL em um balão volumétrico e analisada contra um branco de solução-tampão.

**2.7.8 Espectroscopia de Massa acoplada a Cromatografia Gasosa - CG/EM:** o material retirado durante a calcinação foi analisado para obter informação sobre os produtos de decomposição durante o processo de remoção do direcionador. O aparelho utilizado foi CG/EM 5988-A Hewlett Packard e as condições de operação foram as seguintes: solvente diclorometano, velocidade de aquecimento  $\rightarrow 10^\circ\text{C.min}^{-1}$ , temperatura do injetor  $\rightarrow 280^\circ\text{C}$ , temperatura do detetor  $\rightarrow 285^\circ\text{C}$ , gás hélio, vazão do gás  $\rightarrow 1:100$ , coluna usada  $\rightarrow$  ultra-2 (fenil metil silicone) de dimensões 25 x 0.2mm x 0.33um, temperatura inicial  $\rightarrow 35^\circ\text{C}$ , temperatura final  $\rightarrow 300^\circ\text{C}$ , tempo inicial  $\rightarrow 1$  min, tempo final  $\rightarrow 20$  min.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção será dividida em três partes: primeiro a discussão geral dos aspectos da síntese, seguida da caracterização dos materiais, ou seja, os resultados obtidos com difração de raios-X de pó (PXRD), espalhamento de raios-X em pequenos ângulos (SAXS), espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA/DTGA), ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ , área superficial e análise elementar. E finalizando, uma discussão do mecanismo de formação dos materiais baseada nos resultados obtidos e nos estudos das misturas reacionais por ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ .

#### 3.1. Síntese

##### 3.1.1. Silicato de Tetrametilamônio

O silicato de tetrametilamônio sintetizado, foi caracterizado por difração de raios-X (PXRD) que forneceu informações sobre sua estrutura cristalina, a qual foi confirmada por comparação com dados da literatura.<sup>(80)</sup> O difratograma característico do material está na Figura 3.1.1.1.

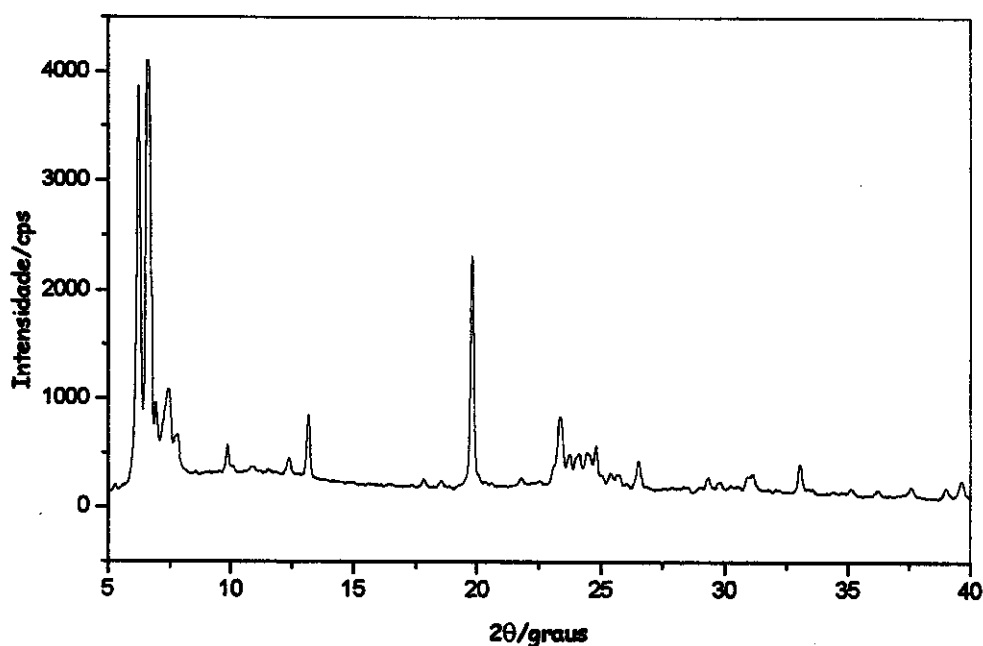


Figura 3.1.1.1 Difratograma de raios- X do silicato de tetrametilamônio sintetizado.



A Figura 3.1.1.2 mostra uma representação da estrutura do  $[\text{TMA}\text{SiO}_{2.5}]_8$ , determinada por Hoebbel e colaboradores.<sup>(80)</sup> Sua estrutura é denominada mais comumente como D4R, um anel duplo de quatro membros.

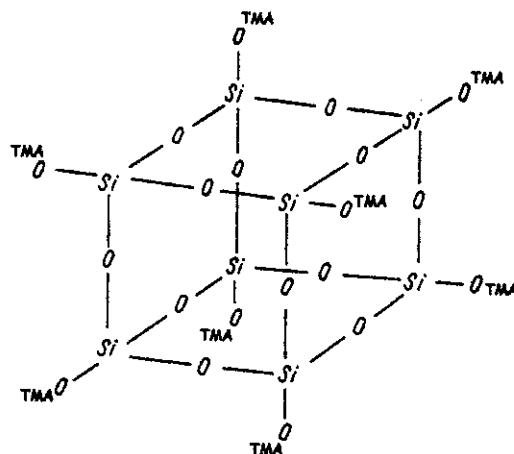


Figura 3.1.1.2 Estrutura D4R do silicato de tetrametilamônio.<sup>(80)</sup>

A quantidade de água presente no material foi determinada através de análise termogravimétrica (TG/DTG), Figura 3.1.1.3.

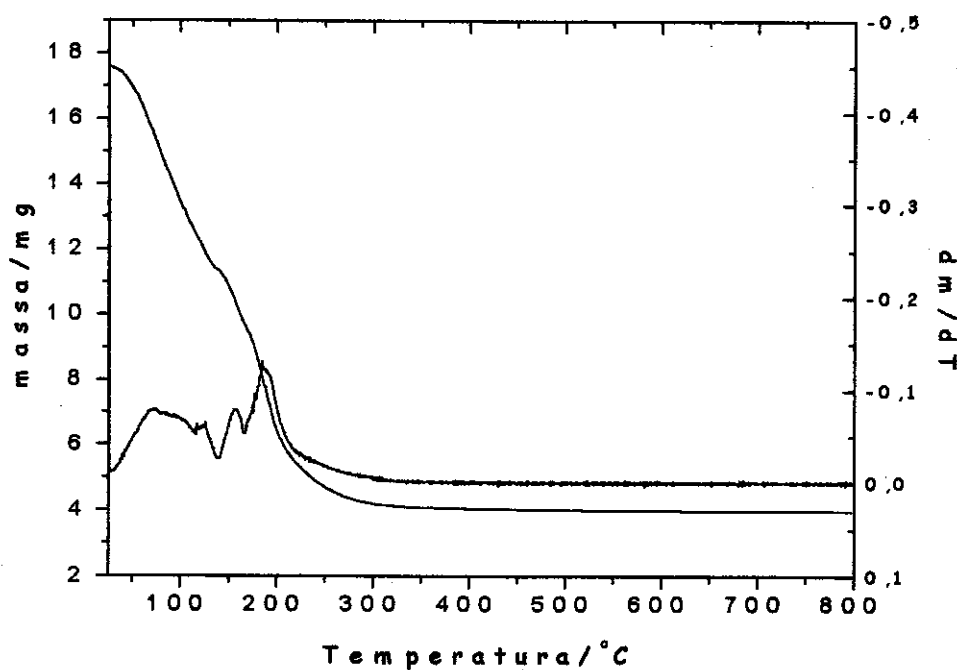


Figura 3.1.1.3 Termograma característico do  $[\text{TMA}\text{SiO}_{2.5}]_8.53.4\text{H}_2\text{O}$ .

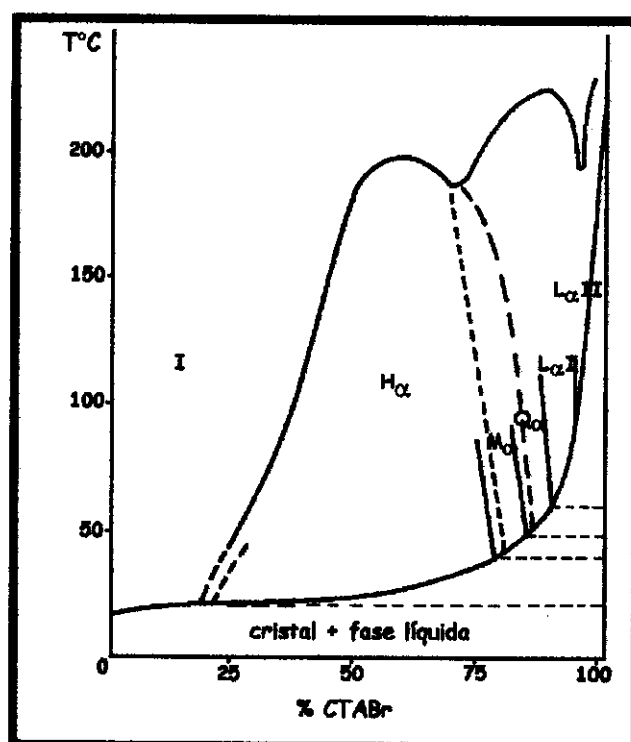
Esta determinação é necessária pois a síntese do material mesoporoso requer uma quantidade de água conhecida. O termograma apresenta três estágios de perda de massa: o primeiro entre 25 e 160°C e o segundo em 172°C que correspondem à perda de água e OH<sup>-</sup> ligada aos átomos de oxigênio terminais por pontes de hidrogênio.<sup>(84,85)</sup> Estas perdas de água incluem as de hidratação, cristalização e aquelas que estão formando clatratos.

### 3.1.2. Brometo de Cetiltrimetilamônio

A suspensão de CTABr é preparada em fase hexagonal de cristal líquido conforme seu diagrama de fases, Figura 3.1.2.1.<sup>(81)</sup> Observa-se que na temperatura de 25°C para uma concentração de 33%, em massa, de CTAB em água se tem a fase hexagonal de cristal líquido.

A diminuição da repulsão entre as micelas em água em função do aumento de concentração, é rápida e a transição de micelas esféricas para cilíndricas ocorre a 25°C, para uma concentração, em massa, menor do que 12%. Esta diminuição de repulsão é atribuída à forte interação entre as espécies  $N^+(CH_3)_3$  e os contraíons  $Br^-$ .<sup>(86)</sup> Cerca de 90% dos íons  $Br^-$  estão associados às micelas.<sup>(86)</sup>

A formação da fase hexagonal ocorre a uma temperatura entre 20 e 25°C, quando as micelas cilíndricas interagem fortemente e se mantêm estáveis inclusive na temperatura de envelhecimento (70°C).<sup>(22)</sup> Os cilindros, nesta etapa, são muito longos e tendem a crescer conforme aumenta a concentração do surfactante.



**Figura 3.1.2.1** Diagrama de fases do brometo de cetiltrimetilamônio em água: I- fase isotrópica;  $H_{\alpha}$ - fase hexagonal;  $M_{\alpha}$ - fase monoclínica ou hexagonal deformada;  $Q_{\alpha}$ - fase cúbica ( $1a3d$ ) ;  $L_{\alpha I}$ - fase lamelar ;  $L_{\alpha II}$ - segunda fase lamelar (sobreposição de cadeias).

### 3.1.3. Considerações sobre a Síntese

Ao se misturar a solução de silicato de tetrametilamônio à suspensão de surfactante preparada em fase de cristal líquido, ocorre a imediata formação de um precipitado branco devido ao balanceamento de cargas entre as espécies inorgânicas aniônicas e as espécies orgânicas catiônicas ( $S^+T$ ). O sólido formado é visualmente bastante diferente daquele existente na suspensão de CTABr em água. À medida que se ajusta o pH da mistura com ácido, ocorre a progressiva formação de uma fase mais viscosa que evidencia a condensação dos grupos  $[Si_3O_{20}]^{-8}$ . Deve-se salientar que após a adição da solução de silicato à solução do surfactante em água, a concentração deste diminui em relação à concentração original, ficando nesta nova solução em aproximadamente 7% em massa.

Acima da razão Surf/Si 0,5, somente o ácido nítrico produziu fases tão viscosas que a agitação magnética não foi suficiente para homogeneizar a mistura, sendo necessário agitação manual para completa homogeneização antes do envelhecimento. Os ácidos iodídrico e nítrico produziram, em qualquer razão Surf/Si, suspensões muito viscosas após o envelhecimento, com aspecto de cola.

Após o tratamento hidrotérmico, o material retirado da autoclave apresenta duas fases: a fase superior que tem aspecto gelatinoso e transparente quando a razão Surf/Si é  $\geq 1,5$ , sendo que abaixo desta razão esta fase é líquida. A fase inferior é constituída de um pó branco nas razões Surf/Si  $< 1,5$ , enquanto que acima deste valor esta fase se caracteriza por ser um gel muito viscoso, de onde é possível isolar um sólido, após sonicação em água.

Nas diferentes razões Surf/Si e utilizando diferentes ácidos, os materiais obtidos tanto após envelhecimento quanto após tratamento hidrotérmico, caracterizam-se por serem pós brancos, finos, com mesoestrutura hexagonal, com exceção do ácido iodídrico que produziu materiais com mistura de fases no material sintetizado (uma fase lamelar do surfactante e uma fase não organizada do silicato) e mesoestrutura hexagonal após remoção do direcionador.

A adição de alumínio produziu mudanças significativas na organização estrutural dos materiais obtidos, produzindo misturas de fases não só com ácido iodídrico, mas também com ácido fluorídrico e nítrico.

O aumento do pH durante o período de envelhecimento e tratamento hidrotérmico é um indicativo da extensão do grau de polimerização das espécies de silicato presentes, segundo a reação 1.<sup>(38)</sup>



A reação 1 é acompanhada pela reação 2 que produz água e portanto não influi diretamente no pH.

Conforme Tabela II, observou-se que no caso dos silicatos, o pH aumentou significativamente após o envelhecimento, entre 0,2 e 0,6 unidades de pH. Após o

| ÁCIDO            | Razão Surf/Si | Variação do pH após envelhecimento e TH*<br>Silicato |       | Variação do pH após envelhecimento e TH<br>Aluminossilicato |       |
|------------------|---------------|------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------|-------|
|                  |               | P                                                    | 00    | P                                                           | 00    |
| HF               | 0,5           | 0,46                                                 | 0,12  | 0,32                                                        | 0,10  |
|                  | 1,0           | 0,45                                                 | 0,02  | 0,44                                                        | -0,35 |
|                  | 1,5           | 0,24                                                 | -0,01 | 0,65                                                        | -0,07 |
|                  | 2,0           | 0,64                                                 | -0,06 | 0,60                                                        | -1,46 |
| HCl              | 0,5           | 0,36                                                 | 0,16  | 0,36                                                        | 0,17  |
|                  | 1,0           | 0,37                                                 | 0,08  | 0,58                                                        | 0,02  |
|                  | 1,5           | 0,21                                                 | 0,09  | 0,05                                                        | 0,25  |
|                  | 2,0           | 0,47                                                 | 0,11  | 0,45                                                        | -0,65 |
| HNO <sub>3</sub> | 0,5           | 0,33                                                 | 0,28  | 0,29                                                        | 0,21  |
|                  | 1,0           | 0,36                                                 | 0,07  | 0,42                                                        | 0,21  |
|                  | 1,5           | 0,51                                                 | -0,05 | 0,48                                                        | -1,03 |
|                  | 2,0           | 0,48                                                 | -0,05 | 0,48                                                        | -1,03 |
| HAc              | 0,5           | 0,37                                                 | 0,31  | 0,42                                                        | 0,12  |
|                  | 1,0           | 0,54                                                 | 0,04  | 0,33                                                        | 0,33  |
|                  | 1,5           | 0,55                                                 | -0,02 | 0,48                                                        | 0,24  |
|                  | 2,0           | 0,36                                                 | 0,14  | 0,48                                                        | -1,15 |
| HI               | 0,5           | 0,35                                                 | 0,27  | 0,56                                                        | -0,28 |
|                  | 1,0           | 0,30                                                 | 0,42  | 0,09                                                        | 0,01  |
|                  | 1,5           | 0,31                                                 | 0,38  | 0,29                                                        | -0,42 |
|                  | 2,0           | 0,26                                                 | 0,32  | 0,41                                                        | -0,40 |

\* pH<sub>final</sub> - pH<sub>inicial</sub>

tratamento hidrotérmico este aumento foi de 0,02 a 0,3 unidades, exceção para os materiais obtidos com HI, que apresentaram uma variação de 0,3 a 0,4 unidades. No entanto, isso não implica em uma estrutura mais estável pois no caso dos silicatos obtidos com HAc e HF, razão Surf/Si 0,5, houve aumento do pH após tratamento hidrotérmico, mas as estruturas hexagonais colapsaram durante a extração do direcionador, mantendo-se hexagonais após calcinação. Em outros materiais, que apresentaram diminuição do pH após tratamento hidrotérmico, a estrutura hexagonal manteve-se intacta após extração do direcionador. A diminuição do pH pode estar associada a uma pequena fração de despolimerização da estrutura de silicato.

Para os aluminossilicatos, o aumento do pH após envelhecimento foi tão alto quanto para os silicatos, entre 0,3 e 0,7 unidades de pH, sendo que os maiores aumentos se deram para os materiais obtidos com HI. Após tratamento hidrotérmico, o aumento do pH foi, em geral, menor que para os silicatos. A diminuição do pH foi significativamente

maior para os aluminossilicatos, principalmente para aqueles sintetizados com HI e na razão Surf/Si 2,0, variando de -0,3 a -1,15 unidades de pH. Estes materiais produziram amostras 00, 01 ou 02 amorfas.

A temperatura de envelhecimento entre 70-80°C acelera a condensação das espécies de silicato, conforme verificado pelo aumento do pH. Fyfe e colaboradores<sup>(4)</sup> obtiveram material lamela à temperatura ambiente, após três horas de envelhecimento, a partir de silicato de tetrametilamônio e cloreto de cetiltrimetilamônio (5% em massa) em pH 11,0. Os materiais obtidos nas nossas condições produziram mesofases hexagonais em todas as razões Surf/Si. No trabalho acima citado, a obtenção da fase hexagonal, se dá pelo tratamento do material lamelar com vapor ácido.<sup>(4)</sup> Logo, a temperatura de envelhecimento é fundamental para a obtenção destas mesoestruturas, com razoável estabilidade. O tratamento hidrotérmico feito por sessenta e seis horas a 150°C, produziu materiais ainda melhor organizados, pois promoveu-se o aumento no grau de polimerização do silicato, o qual é verificado pelo aumento do pH.

### 3.2 Caracterização dos Silicatos e Aluminossilicatos

#### 3.2.1 Ácido Iodídrico

Os materiais obtidos com HI, em qualquer razão Surf/Si, com ou sem adição de alumínio, produziram P e 00 contendo mistura de fases (lamelar dos surfactantes -CTAI e CTABr- junto com um silicato não-organizado) caracterizadas por difração de raios-X (PXRD) e/ou espalhamento de raios-X em pequenos ângulos (SAXS). Estas técnicas permitem visualizar a organização do material à longa distância. Em alguns casos a difração não possibilita observar todos os sinais necessários para determinar a organização do material de forma evidente, então a técnica de espalhamento se faz necessária para definir se o material é amorfo ou apresenta organização em distâncias muito grandes, onde a difração não detecta. A Tabela III mostra as fases para silicatos e aluminossilicatos obtidos com HI e a Tabela IV mostra os valores de análise elementar determinados para estes materiais.

**Tabela III.** Silicatos e aluminossilicatos obtidos em diferentes razões Surf/Si com HI\*.

| Amostra | Silicato |     |    |    | Aluminossilicato |     |    |    |
|---------|----------|-----|----|----|------------------|-----|----|----|
|         | P        | 00  | 01 | 02 | P                | 00  | 01 | 02 |
| 0,5     | L+S      | L+S | H  | H  | L+S              | L+S | A  | A  |
| 1,0     | L+S      | L+S | H  | -  | L+S              | L+S | h  | H  |
| 1,5     | L+S      | L+S | H  | -  | L+S              | L+S | A  | -  |
| 2,0     | L+S      | L+S | H  | -  | L+S              | L+S | A  | -  |

L- fase lamelar do surfactante; S- silicato aparentemente não organizado; H- hexagonal altamente ordenado; h- hexagonal pobremente ordenado ou tubos desorganizados; A- amorfo; \* - a mudança de cor indica que a fase do material foi identificada por SAXS.

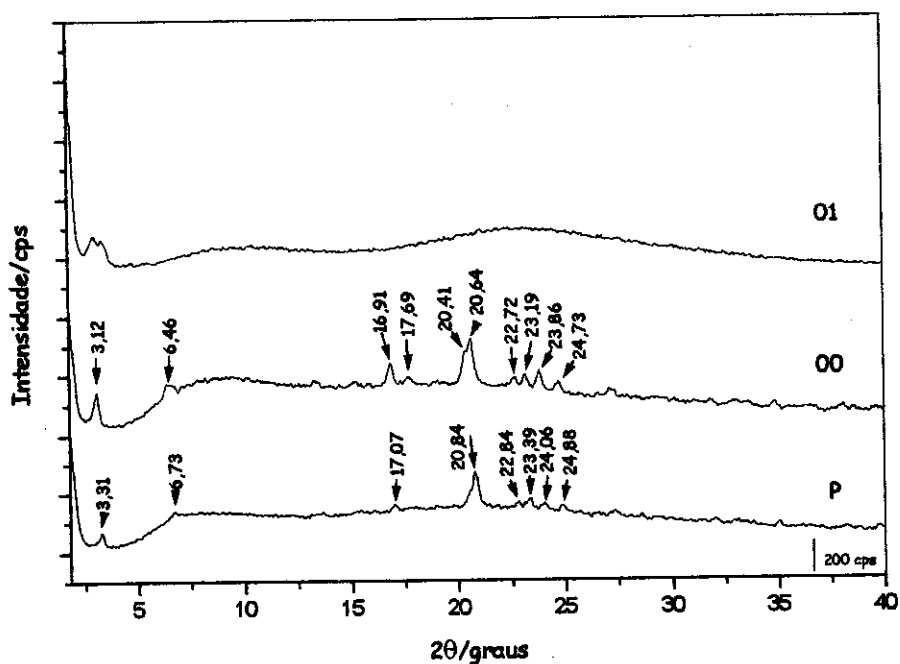
**Tabela IV.** Análise elementar das amostras 00 obtidas com HI.

| Porcentagem em Massa |           |       |      |        |                   |       |      |       |        |
|----------------------|-----------|-------|------|--------|-------------------|-------|------|-------|--------|
| Surf/Si              | Silicatos |       |      |        | Aluminossilicatos |       |      |       |        |
|                      | CTA (S)   | CTABr | CTAI | CTA/Si | CTA (S)           | CTABr | CTAI | Si/Al | CTA/Si |
| 0,5                  | 75,6      | 0,2   | 10,3 | 1,17   | 70,1              | 0,2   | 15,0 | 44,1  | 1,01   |
| 1,0                  | 88,4      | 0,9   | 5,1  | 3,46   | 77,8              | 0,9   | 10,8 | 18,5  | 1,67   |
| 1,5                  | 92,1      | 1,0   | 2,7  | 4,99   | 86,3              | 2,2   | 4,6  | 18,6  | 2,64   |
| 2,0                  | 90,3      | 1,3   | 2,9  | 3,77   | 89,8              | 2,2   | 2,6  | 15,7  | 3,78   |

CTA(S)= surfactante no sólido; CTABr e CTAI livres; razão Si/Al e razão CTA/Si.

A análise elementar revelou que os silicatos e aluminossilicatos obtidos com HI e que apresentam mistura de fases, contém uma grande quantidade de surfactante retido no material, conforme aumenta a razão Surf/Si, e que a quantidade de CTABr aumenta enquanto CTAI diminui. A razão CTA/Si no material obtido é, no mínimo, o dobro da razão Surf/Si utilizada na reação. A razão Si/Al diminui conforme aumenta a razão Surf/Si e a quantidade máxima de metal fornece uma razão Si/Al de 15,7. Isto porque o pH diminui após o tratamento hidrotérmico (Tabela II) diminui, indicando a solubilização do silicato e consequentemente a diminuição na quantidade de alumínio incorporada.

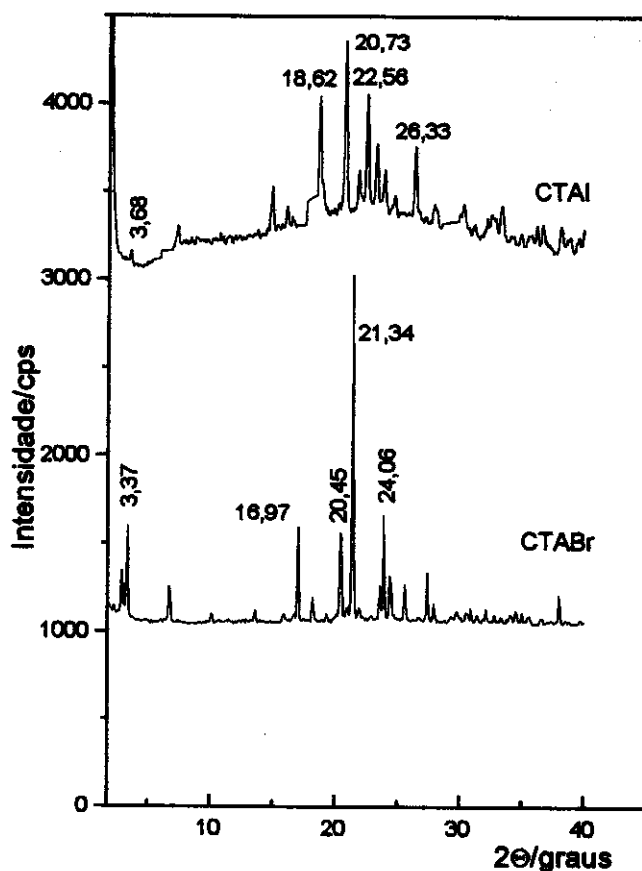
Os silicatos extraídos, 01, apresentaram formação de mesoestrutura hexagonal altamente ordenada, indicando que os tubos de sílica estão perfeitamente arranjados nesta mesofase. A Figura 3.2.1.1 mostra os perfis de PXRD para os silicatos obtidos com HI, razão Surf/Si 0,5.



**Figura 3.2.1.1.** Perfis de PXRD para os silicatos obtidos com HI, razão Surf/Si 0,5: P e 00- mistura de fases (L + S); 01- formação de mesoestrutura hexagonal altamente ordenada.

A fase lamelar foi identificada através de comparação com difratogramas obtidos para brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e iodeto de cetiltrimetilamônio (CTAI), puros. A Figura 3.2.1.2 mostra estes difratogramas e os sinais principais foram identificados para permitir a comparação com os difratogramas da Figura 3.2.1.1.



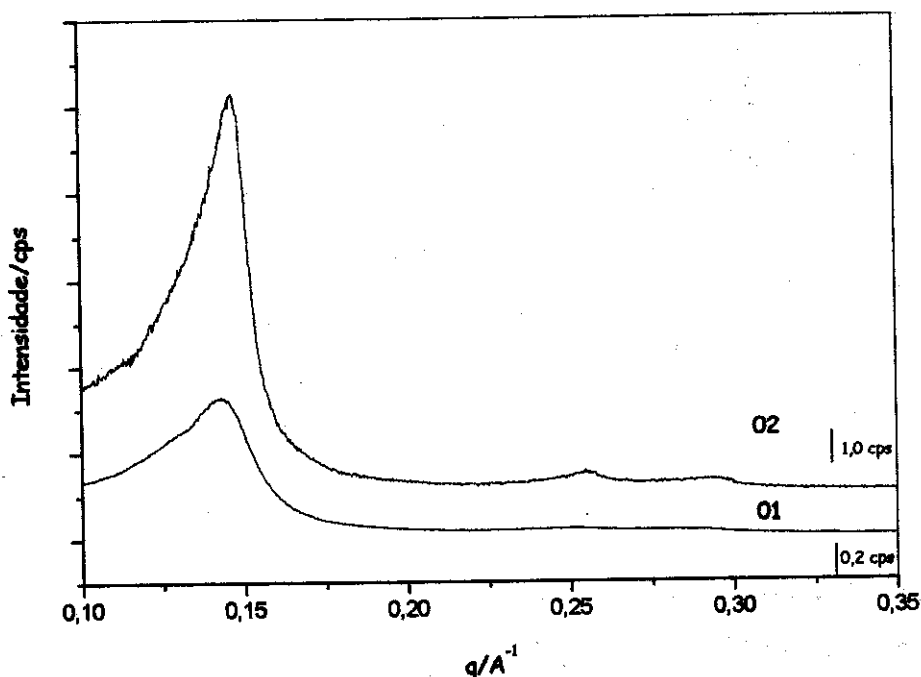


**Figura 3.2.1.2** Difratomogramas de raios-X do CTABr (Aldrich, 99,9%) e CTAI (preparado pela neutralização de CTAOH com HI) obtidos pelo método de pó. Os principais sinais foram assinalados para comparação com os silicatos e aluminossilicatos sintetizados e que apresentam mistura de fases.

Comparando os difratogramas das Figuras 3.2.1.1 e 3.2.1.2 observa-se que os sinais da fase lamelar identificada nos silicatos corresponde a uma mistura dos sinais correspondentes ao CTABr e CTAI. Isto indica que grande parte do  $\text{CTA}^+$  adicionado na reação ficou retido na estrutura, parte como CTABr e parte como CTAI.

A amostra de silicato 02, na razão Surf/Si 0,5, produziu mesoestrutura hexagonal altamente ordenada que foi caracterizada por SAXS, Figura 3.2.1.3. A caracterização por SAXS permitiu identificar e calcular a distância interplanar do material que produziu mesoestrutura hexagonal.

A distância entre poros ou interplanar é determinada através da Lei de Difração de Bragg:  $\lambda = 2d \sin \theta$ , <sup>(14)</sup> onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do  $\text{Cu}_{K\alpha}$  (1,54 nm) e  $\sin \theta$  corresponde à difração do plano (100). A posição dos picos de difração de raios-X para a mesofase hexagonal foram indexados por Beck e colaboradores, <sup>(14)</sup> a partir da determinação dos parâmetros de cela unitária, de tal forma que a sequência de suas posições em  $2\theta$ , a partir do primeiro plano de difração (100) é: 1:  $\sqrt{3}$ : 2:  $\sqrt{7}$ : 3: etc..



**Figura 3.2.1.3.** Espectros de SAXS dos silicatos extraído e calcinado, obtidos na razão Surf/Si 0,5: 01- hexagonal pobremente ordenado(h); 02- hexagonal altamente ordenado (H).

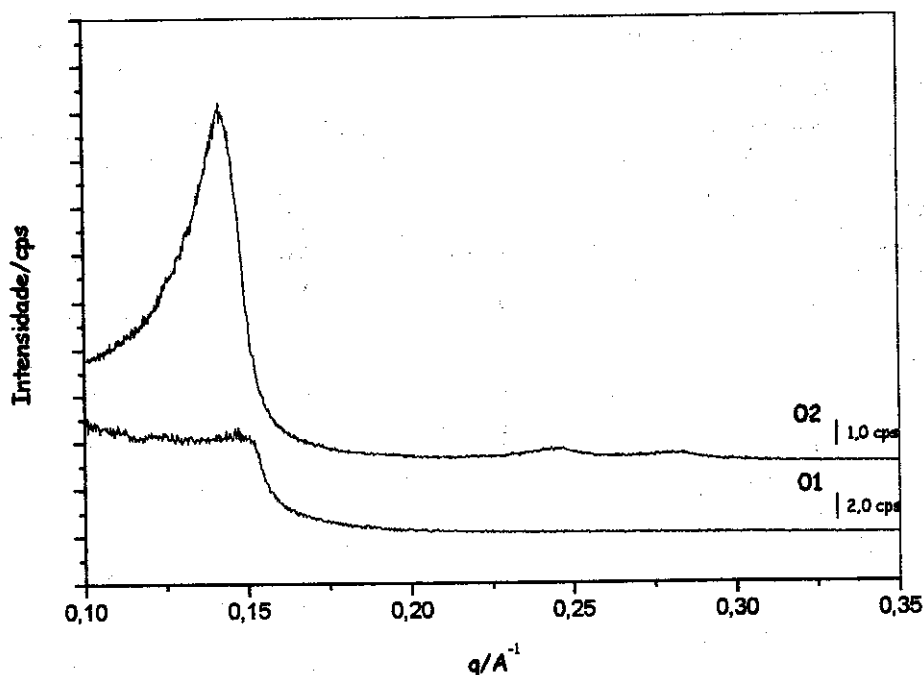
A distância interplanar foi calculada para os silicatos e aluminossilicatos extraídos e/ou calcinados. Também foi calculado o parâmetro de cela unitária,  $a_0$ , através da seguinte equação:  $a_0 = 2d/\sqrt{3}$  <sup>(87)</sup>. Os valores estão na Tabela V.

**Tabela V.** Distância interplanar ( $d$ ), parâmetro de cela unitária ( $a_0$ ) e área superficial dos silicatos e aluminossilicatos obtidos com HI.

| Amostras                 | Razão Surf/Si | $d$ ( $d_{100}$ )/nm |      | $a_0$ /nm |      | Área superficial/ $m^2 \cdot g^{-1}$ |
|--------------------------|---------------|----------------------|------|-----------|------|--------------------------------------|
|                          |               | 01                   | 02   | 01        | 02   | 02                                   |
| <b>Silicatos</b>         | 0,5           | 4,38                 | 4,27 | 5,05      | 4,93 | 874                                  |
|                          | 1,0           | 5,63                 | -    | 6,50      | -    | -                                    |
|                          | 1,5           | 5,81                 | -    | 6,71      | -    | -                                    |
|                          | 2,0           | 6,05                 | -    | 6,99      | -    | -                                    |
| <b>Aluminossilicatos</b> | 0,5           | -                    | -    | -         | -    | -                                    |
|                          | 1,0           | 4,19                 | 4,41 | 4,83      | 5,09 | 729                                  |
|                          | 1,5           | -                    | -    | -         | -    | -                                    |
|                          | 2,0           | -                    | -    | -         | -    | -                                    |

Diferentemente dos silicatos, os aluminossilicatos amorfizaram nas razões Surf/Si 0,5, 1,5 e 2,0 após extração do direcionador. Somente a razão Surf/Si 1,0 produziu material com estrutura suficientemente estável que levou à formação de mesoestrutura hexagonal pobremente ordenada no material extraído e uma mesofase hexagonal altamente ordenada no material calcinado. A distância interplanar nos silicatos extraídos aumenta conforme aumenta a razão Surf/Si. Talvez uma consequência do fato de que um aumento na concentração de surfactante produz aumento na quantidade deste ocluído no interior dos poros. Do mesmo modo, o parâmetro de cela unitária aumenta conforme aumenta a razão Surf/Si, indicando uma expansão do retículo. A área superficial é maior para o silicato do que para o aluminossilicato, provavelmente por causa da desaluminação do aluminossilicato durante a calcinação. Este fator será discutido adiante.

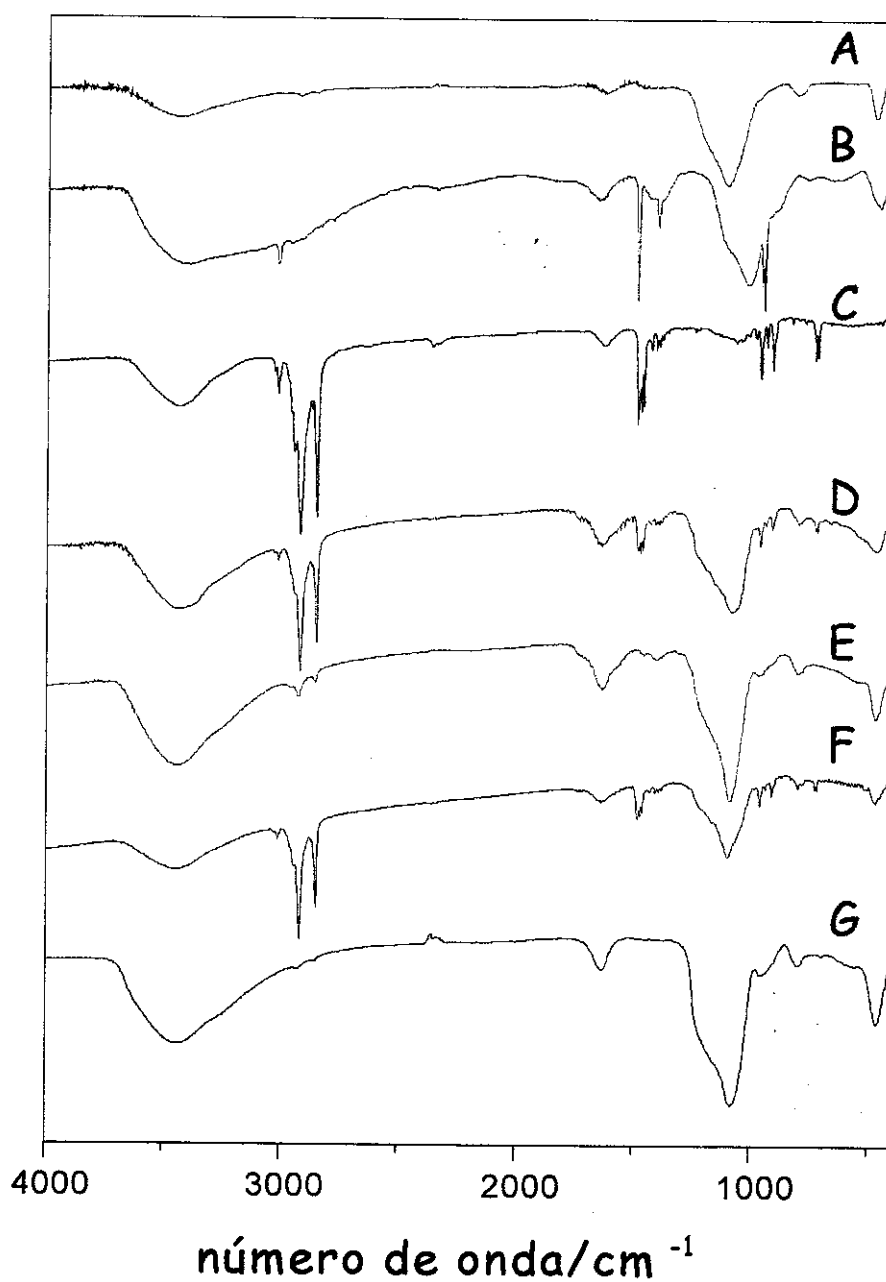
A Figura 3.2.1.4 mostra os espectros de SAXS que caracterizam os aluminossilicatos (01 e 02) obtidos na razão Surf/Si 1,0.



**Figura 3.2.1.4.** Espectros de SAXS dos aluminossilicatos extraído e calcinado, obtidos com HI na razão Surf/Si 1,0: 01- hexagonal pobremente ordenado (h); 02- hexagonal altamente ordenado (H).

Num primeiro momento, determinou-se a área superficial dos silicatos extraídos, uma vez que se achava que o direcionador havia sido totalmente removido. No entanto, as medidas abaixo de  $600\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , e o fato de que, após a medida haver resíduo de material parafínico no porta-amostra levou à certeza de que a extração com solvente não era um método totalmente eficiente na remoção do direcionador. Isto foi confirmado através da espectroscopia de infravermelho (FTIR) destes materiais que mostraram a existência de bandas de absorção relativas ao direcionador, uma indicação de que os poros, ou alguns deles, estavam obstruídos pelo surfactante. As amostras foram então calcinadas e apresentaram resultados de área superficial satisfatórios.

Por FTIR (Figura 3.2.1.5) foram determinadas e identificadas as bandas de absorção relativas ao surfactante ( $\text{CTA}^+$ ), ao silicato de tetrametilamônio que são encontradas nos materiais obtidos com HI.



**Figura 3.2.1.5.** Espectros de IV: A- sílica amorfa Aerosil 200; B-  $[TMA-SiO_{2.5}]_8 \cdot 26H_2O$ ; C- CTABr; D- silicato: mistura de fases (HI, Surf/Si 0.5); E- silicato extraído de D: mesofase hexagonal; F- aluminossilicato: mistura de fases (HI, Surf/Si 1.0); G- aluminossilicato calcinado de F.

Observa-se que os espectros correspondentes aos materiais obtidos (E e G) são muito semelhantes ao espectro da sílica amorfa (A), como já observado em outros trabalhos.<sup>(14,38,87)</sup> A utilização desta técnica permite obter informação com relação a detalhes das ligações nos materiais.

Na região de IV entre 400 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  são observadas as vibrações fundamentais da rede: estiramento simétrico e assimétrico, vibrações de anéis duplos e de deformações dos tetraedros. O espectro pode ser classificado em dois grupos de vibrações: 1°- vibrações intratetraedro,  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{AlO}_4]$ , as quais são *insensíveis* à variação estrutural; 2°- vibrações relacionadas a ligações externas das unidades  $\text{SiO}_4$  na estrutura, intertetraedros, *sensíveis* à variação estrutural<sup>(88)</sup>.

A Tabela VI contém as frequências e atribuições relativas a estrutura da rede e que são observadas nos espectros dos materiais obtidos (Figura 3.2.1.5).

Tabela VI. Principais atribuições relativas a estrutura da rede.<sup>(88,89)</sup>

| Intratetraedro               |                            | Intertetraedro               |                            |
|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Frequência/ $\text{cm}^{-1}$ | Atribuição                 | Frequência/ $\text{cm}^{-1}$ | Atribuição                 |
| 950-1250                     | Estiramento<br>assimétrico | 500-650                      | Anéis duplos               |
| 650-720                      | Estiramento<br>simétrico   | 750-820                      | Estiramento simétrico      |
| 420-500                      | Ângulo T-O-T               | 1050-1150                    | Estiramento<br>assimétrico |

O espectro do  $[\text{TMA}\text{SiO}_{2.5}]_8$  contém não somente absorção devido à estrutura D4R, mas também absorções descritas para o tetraedro, em 456 e 945  $\text{cm}^{-1}$ . O deslocamento destas absorções para menor número de onda pode ser devido ao fato de que o grupo  $\text{Si-O}^-$  está ligado a um cátion pesado, o  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ . Absorções em 949, 957, 1404, 1488 e 3016  $\text{cm}^{-1}$  são devidas a estiramento assimétrico e simétrico de C-N em  $(\text{CH}_3)_3\text{-N}^+$ , e deformação assimétrica e simétrica de C-N-C (em  $\text{CH}_3\text{-N}^+$ ), respectivamente.

Comparando os espectros B e C (Figura 3.2.1.5), do silicato de tetrametilamônio e do CTABr, as frequências de absorção devidas ao grupo  $\text{CH}_3\text{-N}^+$  também são observadas no espectro do surfactante, não com a mesma intensidade, mas nas mesmas regiões, uma vez que se trata de um haleto de alquiltrimetilamônio.

As bandas de absorção na região de  $3400$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento das ligações O-H e deformação da ligação H-O-H da água, respectivamente, presente nestes materiais, uma vez que os mesmos estão hidratados.

Não é possível distinguir entre as vibrações internas relacionadas a  $[\text{AlO}_4]$  e  $[\text{SiO}_4]$  devido à semelhança das massas atômicas de silício e alumínio.<sup>(88)</sup> Isto é facilmente verificado nos espectros da Figura 3.2.1.5, onde o ombro em  $\approx 1220\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à vibração de estiramento assimétrico intratetraedro não muda sua frequência de absorção na presença de alumínio, como também não mudam as frequências de vibração devidas às deformações Si-O e Al-O em  $456\text{ cm}^{-1}$  e as frequências de vibração devido ao estiramento simétrico do tetraedro em  $719\text{ cm}^{-1}$ .

No entanto, a banda de estiramento assimétrico O-Si-O na região de  $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  (devido à ligação entre tetraedros), desloca-se para maior número de onda nos materiais 00 em relação aos P. Isto também ocorre para os 01 e 02 em relação aos 00. Nos silicatos, as amostras P mostram esta banda em  $1069\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  e nos 00 entre  $1073$  e  $1084\text{ cm}^{-1}$ . Nos 01 e 02 esta banda desloca-se para  $1085\text{-}1092\text{ cm}^{-1}$ . Este aumento indica um maior grau de polimerização no material. Para os aluminossilicatos, esta banda desloca-se para menor número de onda, conforme verificado por Sohn e colaboradores.<sup>(90)</sup> A incorporação do metal desloca esta banda para  $1061\text{-}1066\text{ cm}^{-1}$  para os P e  $1074\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$  para os 00. Esta banda também se desloca para os materiais extraídos que amorfizaram ficando entre  $1071$  e  $1074\text{ cm}^{-1}$ . No aluminossilicato obtido na razão Surf/Si 1,0, que apresenta mesofase hexagonal no 01 e 02, esta banda ficou entre  $1090$  e  $1092\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma extensa polimerização da rede de silicato, o que lhes conferiu estabilidade estrutural.

Os espectros de IV da Figura 3.2.1.5 mostram que as estruturas D4R, poliânions  $[\text{Si}_3\text{O}_{20}]$ , foram mantidas após a síntese. Conforme Tabela VI, a região de absorção para anéis duplos ocorre entre  $500$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  e verifica-se que o silicato de tetrametilamônio (espectro B) sintetizado apresenta esta banda em  $640\text{ cm}^{-1}$ . Os silicatos apresentam esta

banda razoavelmente evidente entre 568 e 594  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que a estrutura do anel duplo é preservada após a síntese. Novamente, a incorporação de alumínio à estrutura deslocou a frequência de absorção para menor número de onda, entre 558 e 574  $\text{cm}^{-1}$ , indicando uma possível troca de um átomo de silício por alumínio no anel duplo. Ainda se observa uma banda em 1017  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 1103  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do silicato de tetrametilamônio, Figura 3.2.1.5, atribuídas a estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O<sup>-</sup> do anel duplo.<sup>(91)</sup>

As frequências de absorção do CTABr (espectro C, Figura 3.2.1.5) são dadas na Tabela VII e foram atribuídas segundo, Wang e colaboradores<sup>(92)</sup>, ao CTABr precipitado em água, denotado por CTABr<sub>s</sub>. Os autores também atribuíram as absorções para CTABr em fase micelar, CTABr<sub>m</sub>. Nota-se que os materiais obtidos não apresentam algumas absorções verificadas no CTABr<sub>s</sub> e CTABr<sub>m</sub>, no entanto apresentam uma mistura de frequências de absorção do surfactante em fase sólida e em fase micelar. Frequências de absorção em 3017 e 2944  $\text{cm}^{-1}$  que aparecem no CTABr<sub>s</sub>, cristalizado, e também nos materiais sintetizados, sugerem uma alta restrição quanto à mobilidade dos grupos metil ligados ao átomo de nitrogênio.<sup>(92)</sup>

A banda em 1487  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de deformação angular assimétrico do C-N-C ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>) e sugere forte ordenamento das cabeças polares do surfactante. As bandas em 1473 e 1462  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a modos de deformação angular do H-C-H dos grupos metilênicos. Este modo de vibração é muito sensível a interações intermoleculares e é muito usado como uma banda chave para identificar o estado de empacotamento da cadeia metilênica na fase precipitada ou cristalina. Além disso, atribui-se as mesmas ao acoplamento vibracional intercadeia. Em temperaturas superiores a 27°C, este dublete desaparece e somente uma banda simples em 1468  $\text{cm}^{-1}$  é observada, indicando que o empacotamento da cadeia tornou-se hexagonal e que as cadeias metilênicas têm alta mobilidade. No entanto, em todos os materiais obtidos neste trabalho não foi observado este dublete, mostrando que as cadeias metilênicas do surfactante não têm mobilidade.



**Tabela VII.** Frequências de absorção e atribuições para o CTABr, precipitado (s) e em fase micelar (m)<sup>(84)</sup>; frequências observadas nos materiais hexagonais e nas misturas de fases.

| CTABr <sub>s</sub> /cm <sup>-1</sup> | CTABr <sub>m</sub> /cm <sup>-1</sup> | Hexagonal/cm <sup>-1</sup> | Mistura de fases/cm <sup>-1</sup> | Atribuição                                     |
|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| 3017                                 | -                                    | 3011-3018                  | 3013-3015                         | $\nu_{as}CH_3-(N^+)$                           |
| 2959<br>2949                         | 2956                                 | 2958                       | -                                 | $\nu_{as}CH_3$                                 |
| 2944                                 | -                                    | -                          | 2942                              | $\nu_sCH_3-(N^+)$                              |
| 2918                                 | 2924                                 | 2911-2920                  | 2910-2917                         | $\nu_{as}CH_2$                                 |
| 2871                                 | 2872                                 | -                          | 2870                              | $\nu_sCH_3$                                    |
| 2849                                 | 2853                                 | 2850-2856                  | 2849                              | $\nu_sCH_2$                                    |
| 1487                                 | 1491<br>1480                         | 1487-1488                  | 1487                              | $\delta_{as}CH_3-(N^+)$                        |
| 1473<br>1462                         | 1468                                 | 1473-1463                  | 1473-1464                         | $\delta CH_2$ ,<br>deformação<br>angular       |
| 1431<br>1408                         | 1420                                 | 1420<br>1408               | 1433<br>1407                      | $\delta CH_2-(N^+)$ ,<br>deformação<br>angular |
| 1397                                 | 1395                                 | 1394-1396                  | 1394-1398                         | $\delta_sCH_3-(N^+)$                           |
| 1373                                 | 1378                                 | 1378-1384                  | 1374-1384                         | $\delta_sCH_3$                                 |
| 1369                                 | 1369                                 | -                          | -                                 |                                                |
| 1361                                 | 1363<br>1353                         | 1364                       | 1362-1364                         |                                                |
| 1340                                 | 1340                                 | 1342                       | 1338-1340                         | $\omega CH_2$                                  |
| 1321                                 | -                                    | -                          | 1317                              |                                                |
| 1312                                 | 1312                                 | -                          | -                                 |                                                |
| 1304                                 | -                                    | 1302                       | 1302-1304                         |                                                |

Além dessas, o CTABr apresenta outras bandas de absorção em 981, 961, 937, 912, 730 e  $719\text{cm}^{-1}$  identificadas como sendo do surfactante por comparação do espectro C da Figura 3.2.1.5 com a literatura.<sup>(93)</sup>

A banda em  $1373\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de deformação guarda-chuva do  $\text{CH}_3$  terminal. Esta banda é sensível ao ambiente e às interações intermicelares. Sua frequência e seu perfil variam conforme ocorre um desordenamento de fase, deslocando-se de  $1373$  para  $1378\text{cm}^{-1}$ .

Mesmo sabendo que estes materiais apresentam mistura de CTABr e CTAI, não há nos espectros dos materiais obtidos frequências de absorção diferentes daquelas citadas na Tabela VI para o CTABr ou com deslocamento maior que  $4\text{cm}^{-1}$ , que é a resolução dos espectros obtidos. Portanto não há como diferenciar CTABr e CTAI por FTIR.

A Figura 3.2.1.5 ainda mostra os espectros dos materiais extraídos e calcinados. Conforme verifica-se, o espectro E apresenta ainda frequências de absorção relativas ao CTABr, embora com menor intensidade, indicando como já mencionado, que a extração não retira totalmente o surfactante. Já a calcinação (espectro G) retira totalmente o CTABr e polimeriza extensivamente os grupos  $\text{Si-O}^-$ , conforme verifica-se pelo desaparecimento da banda em  $\approx 1030\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Q}^3$ ) e o aparecimento de uma banda em  $\approx 1090\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Q}^4$ ).

Para verificar o grau de polimerização da estrutura de sílica dos materiais,<sup>(94)</sup> fez-se análise de ressonância magnética nuclear de sólidos do núcleo de silício. O espectro de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN da Figura 3.2.1.6 é característico dos materiais obtidos com HI.

O espectro apresenta uma baixa relação sinal/ruído devido à grande quantidade de material orgânico presente nesta amostra misturado com material mesoporoso. É um espectro largo semelhante ao obtido para sílica amorfa,<sup>(77,96)</sup> porque o arranjo local das ligações  $\text{Si-O-Si}$  nas paredes dos poros é irregular, ou seja, uma larga faixa de ângulos de ligação está presente.<sup>(87,95,97)</sup>

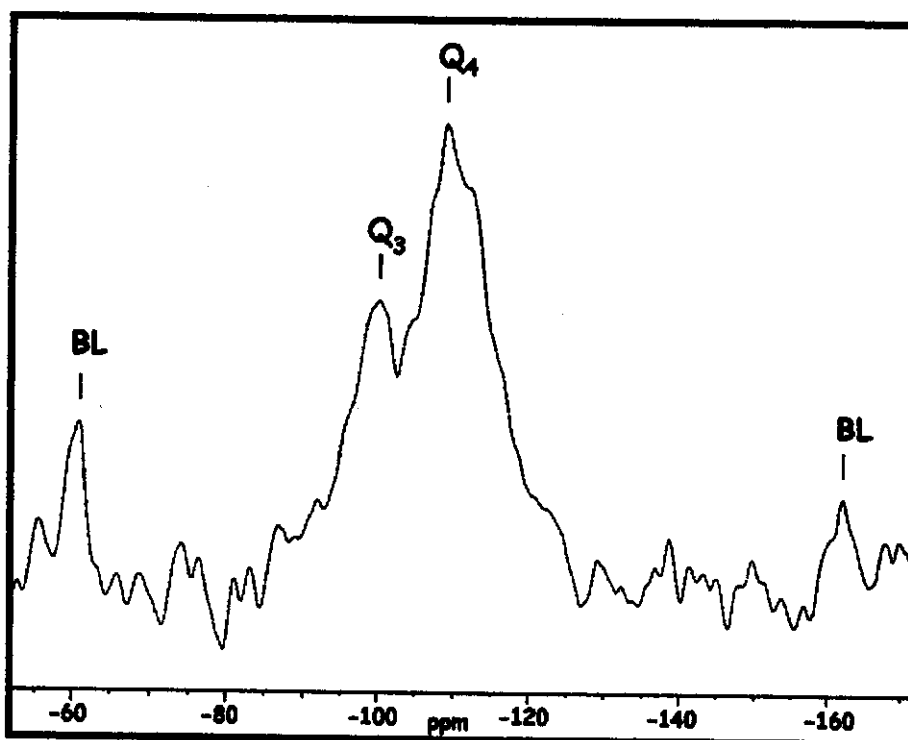


Figura 3.2.1.6. Espectro de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN característico dos materiais obtidos com HI: mistura de fases, Surf/Si 2.0, após tratamento hidrotérmico. Os sinais de baixa intensidade em  $-61,8\text{ppm}$  e  $-162,5\text{ppm}$ , são bandas laterais.<sup>(95)</sup>

O espectro apresenta três sinais distintos.<sup>(14,87,98-101)</sup>

$-100\text{ ppm} \rightarrow$  unidades  $\text{Q}^3$  ( $-101,0$  a  $-102,0\text{ ppm}$ ), átomos de silício da superfície com três ligações siloxano e um grupo silanol, isto é, sítios silanol isolados,  $\text{Si}(3\text{OSi},1\text{OH})$ , formados por unidades  $[\text{Si}_3\text{O}_{20}]^-$  que não se condensaram completamente.

$-110\text{ ppm} \rightarrow$  unidades  $\text{Q}^4$  ( $-110,0$  a  $-111,0\text{ ppm}$ ), átomos de silício no interior da parede com quatro ligações siloxano, isto é,  $\text{Si}(4\text{OSi})$ , formado pela condensação dos anéis D4R do silicato.

Observando o espectro, nota-se que uma maior quantidade de unidades  $\text{Q}^4$  do que  $\text{Q}^3$ , sugerindo uma polimerização extensiva do material, contrariando a literatura<sup>(102)</sup> que diz que MCM-41 sintetizado através de sistema  $\text{S}^+\text{T}$  exibe mais unidades não condensadas  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^3$  do que unidades  $\text{Q}^4$ , indicando assim que o material tem um baixo grau de condensação. Davis e colaboradores<sup>(30)</sup> consideram que por este caminho de

síntese não é possível alcançar a completa condensação dos grupos silanol porque são necessários grupos Si-O<sup>-</sup> para compensar a carga dos cátions de CTA<sup>+</sup>.

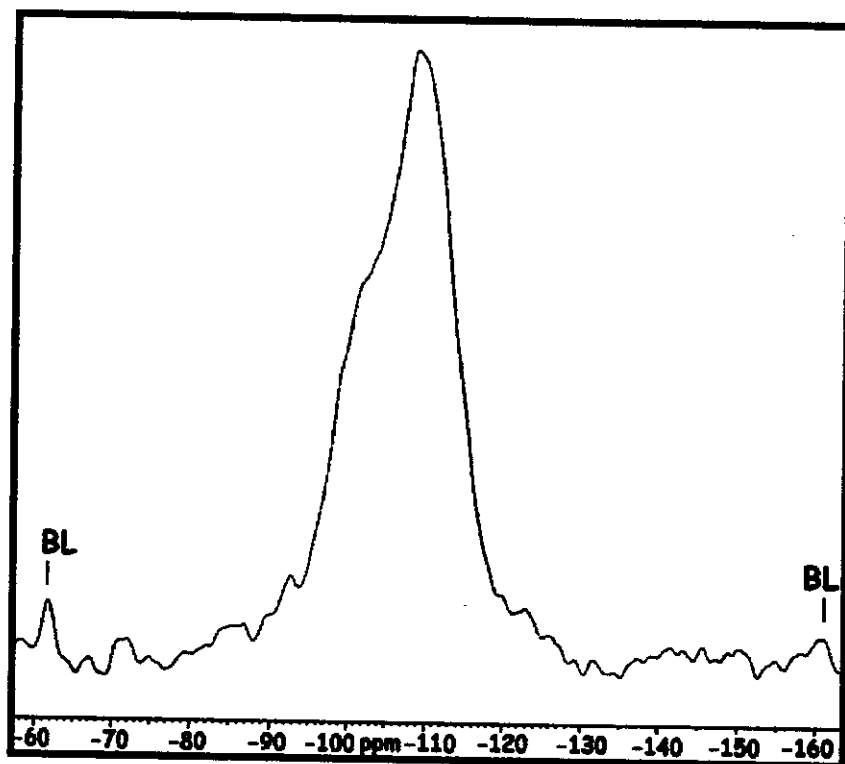
Curiosamente, este espectro é de um material obtido com mistura de fases (L + S), o que segundo a literatura deveria apresentar um espectro de <sup>29</sup>Si característico para materiais lamelares como a magadiita<sup>(77)</sup> ou M41S lamelar<sup>(21,96)</sup>: ângulos de ligação Si-O mais uniformemente distribuídos devido a sua acomodação e orientação no material. Concluiu-se disto, que o presente material tem o perfil de mesofase hexagonal, mesmo que pouco organizada, e que a fase lamelar presente é devida exclusivamente ao surfactante livre. Ao extrair o direcionador, o silicato adquire o perfil de mesofase hexagonal muito bem arranjada conforme a difração de raios-X.

Devido à relação sinal:ruído baixa, não se pode afirmar que estes materiais exibem sinal em -91ppm correspondente a unidades Q<sup>2</sup> [Si(O)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>].<sup>(103)</sup>

Os espectros dos materiais P mostram maior quantidade de sítios Q<sup>3</sup> do que Q<sup>4</sup>, enquanto que os materiais 00 mostram um aumento significativo na intensidade de Q<sup>4</sup>, indicando que o tratamento hidrotérmico aumenta a condensação dos grupos silanol, o que só foi observado por Ryoo e colaboradores<sup>(104)</sup> quando estes utilizaram ácido acético na síntese de MCM-41.

Após calcinação (Figura 3.2.1.7), os materiais exibem principalmente unidades Q<sup>4</sup> com pouca definição para as unidades Q<sup>3</sup>, mas visualmente a quantidade destes sítios é menor, indicando que a maioria dos grupos Si-O<sup>-</sup> e Si-OH estão formando ligações siloxano, Si-O-Si. Sabe-se que a calcinação produz este tipo de ligação e que as mesmas quando condensadas termicamente tornam-se distendidas,<sup>(98)</sup> ou seja, sofrem uma pequena deformação angular. Obviamente, a superfície do MCM-41 nunca estará completamente condensada, de tal forma que a superfície do material calcinado conterà sempre grupos Si-OH como também ligações siloxano distendidas e relaxadas.<sup>(98)</sup> Por isso, observa-se o alargamento no sinal de Q<sup>4</sup> quando comparado ao material recém sintetizado, 00, que neste caso contém unicamente ligações siloxano relaxadas. Normalmente este alargamento no sinal de Q<sup>4</sup> é associado também com a diminuição do parâmetro de cela unitária, a<sub>0</sub>, devido a extensiva polimerização dos grupos Si-O<sup>-</sup>.<sup>(98)</sup> Neste caso observou-se que os materiais calcinados obtidos na razão Surf/Si 0,5

apresentam aumento em  $a_0$ , enquanto que os materiais obtidos em razão Surf/Si mais alta apresentam diminuição, o mesmo comportamento descrito na literatura.



**Figura 3.2.1.7.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN para silicato calcinado obtido com HI, razão Surf/Si 0,5: mesofase hexagonal (H).

No caso dos aluminossilicatos, a presença do alumínio estrutural pôde ser verificada por ressonância magnética nuclear de alumínio-27 (Figura 3.2.1.8).

O sinal intenso em 52 ppm, para P, e 50 ppm, para 00, corresponde a alumínio tetraédrico.<sup>(74,75,106)</sup> Em todas as amostras P e 00 o alumínio está tetraedricamente coordenado. Observa-se na Figura 3.2.1.9, o aparecimento de um sinal em aproximadamente 0 ppm, atribuído a alumínio octaédrico, ou seja, extrarede.<sup>(75)</sup> Da mesma forma, os materiais extraídos, com exceção daqueles obtidos na razão Surf/Si= 0.5 com HI, apresentaram o sinal em 0 ppm. O aparecimento deste sinal nestes materiais indica que houve desaluminação, principalmente nos materiais calcinados.

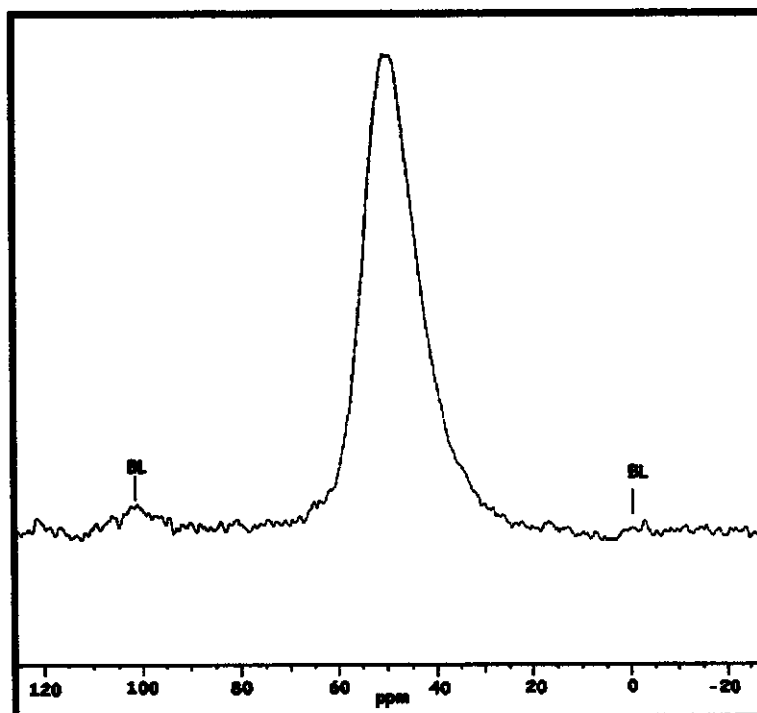


Figura 3.2.1.8. Espectro de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de aluminossilicato obtido com HI, razão Surf/Si 2,0, após tratamento hidrotérmico.

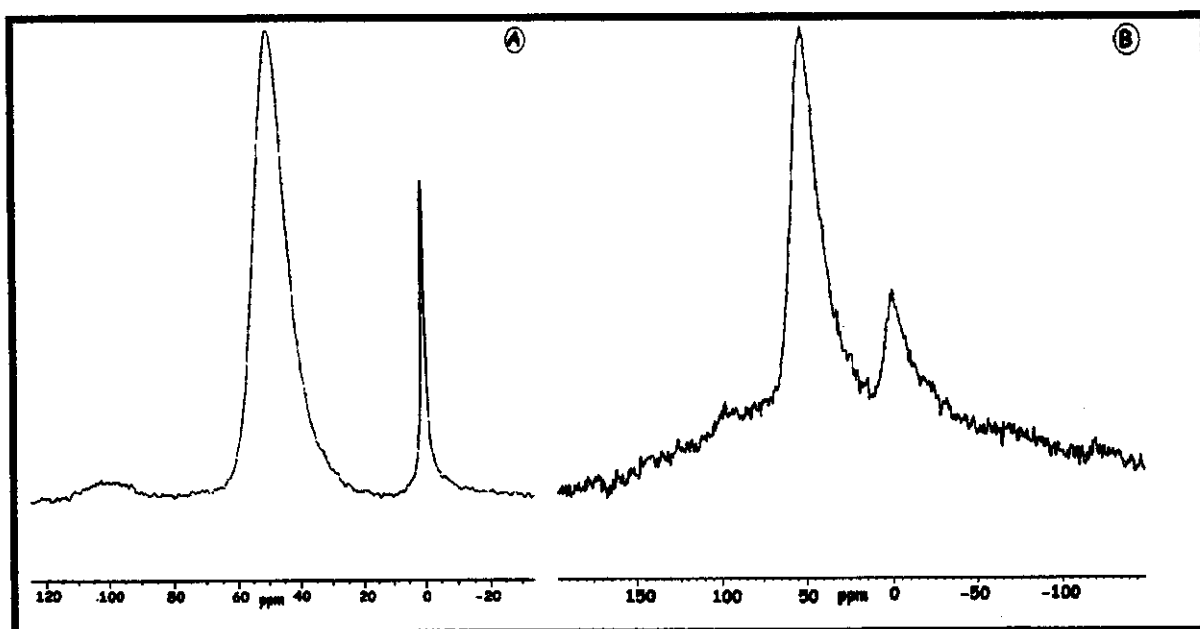
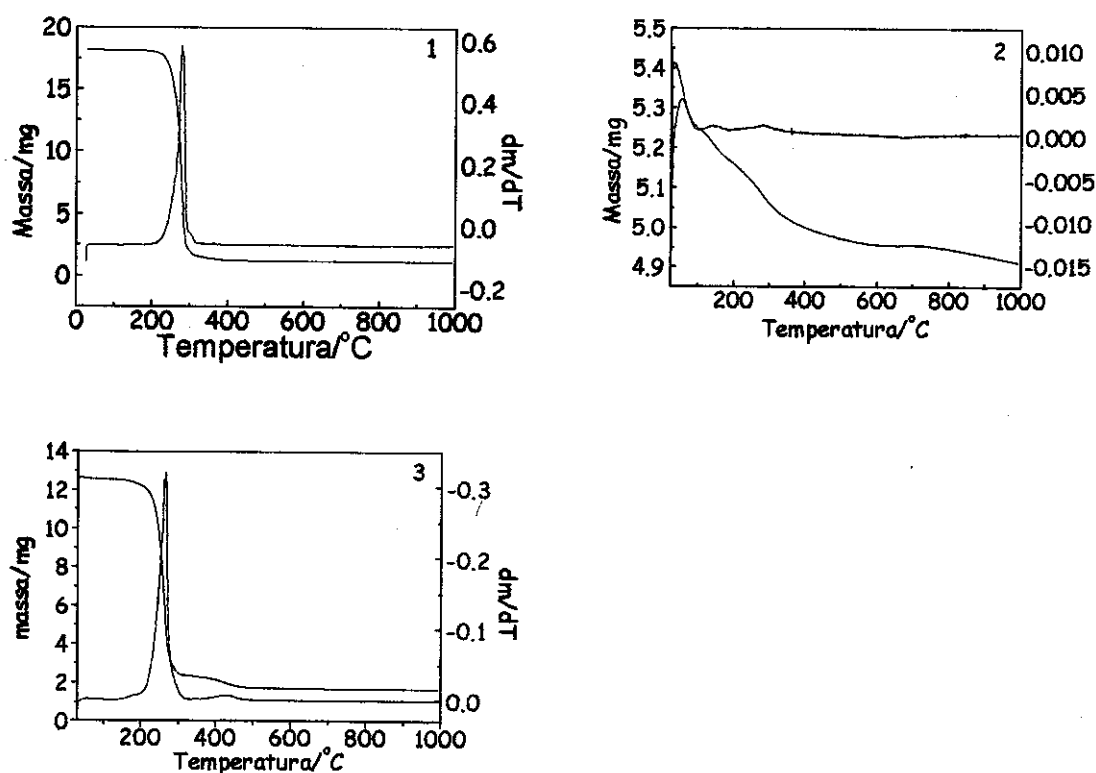


Figura 3.2.1.9. Espectro de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN de aluminossilicatos obtidos com HI, razão Surf/Si 2,0: A- extraído; B- calcinado.

O arranjo atômico local na estrutura do MCM-41 não é uniforme, conforme observado por  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN e assim, cátions muito pequenos como os prótons,  $\text{H}^+$ , não podem balancear a carga negativa da estrutura gerada pelos átomos de alumínio. Deste modo, o átomo de alumínio estrutural não é estável, o que resulta na sua eliminação da estrutura, ficando ocluído nos poros, provavelmente como espécies  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  que agem como cátions compensadores de carga para os sítios ácidos de Brønsted que restaram no material.<sup>(104,105)</sup>

Os materiais foram submetidos a análise termogravimétrica e seus termogramas estão representados na **Figura 3.2.1.10**. O termograma 1 representa a análise de silicatos obtidos como mistura de fases. Ele mostra um único estágio de perda de massa entre 205 e 311°C, indicando a dessorção e decomposição dos cátions de  $\text{CTA}^+$  e  $\text{TMA}^+$ , associados a grupos  $\text{Si-O}^-$  ou como pares iônicos com outros íons diferentes do silicato.<sup>(58,87,91)</sup>



**Figura 3.2.1.10.** Termogramas representativos dos materiais obtidos com HI: 1-mistura de fases (L+S); 2-fase extraída hexagonal de 1; 3- aluminossilicato com mistura de fases.

Beck e colaboradores<sup>(14)</sup> determinaram que hexadeceno e trimetilamina são os produtos da decomposição do  $\text{CTA}^+$  devido à reação de eliminação de Hoffmann catalisada pelos grupos  $\text{Si-O}^-$  que são bases fortes e promovem esta reação.<sup>(70)</sup>

Esta faixa de temperatura está de acordo com a faixa de dessorção e decomposição do CTAI que fica entre 203 e 316°C, determinado através de TGA deste material, preparado em laboratório. Chen e colaboradores<sup>(107)</sup> observaram que CTABr dessorve ou decompõe a aproximadamente 237°C, quando misturado mecanicamente com sílica ou  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Conforme Tabela II, estes materiais apresentam uma fase lamelar do surfactante e uma fase não organizada do silicato. Esta fase lamelar e cristalina do surfactante associado com o alto percentual de matéria orgânica presente, 80-95%, indica que a maioria dos grupos  $\text{Si-O}^-$  está ligado ao  $\text{CTA}^+$  e portanto não há, ou há muito poucos, grupos  $\text{Si-OH}$ , por isso é que não se observa perda de massa devido à dessorção de água, nem desidroxilação da superfície, pois se existirem ocorrem em pequena quantidade.

O termograma 2 representa os silicatos obtidos com HI e que foram extraídos, obtendo-se materiais com mesofase hexagonal. Nele pode-se observar três estágios distintos de perda de massa. O primeiro estágio entre 30° e 140°C está associado com água fisicamente adsorvida<sup>(14,87,99,102,107)</sup>. O segundo estágio entre 140° e 350°C corresponde a decomposição das espécies orgânicas,  $\text{CTA}^+$  e  $\text{TMA}^+$ , que restaram no material após extração, associadas a grupos  $\text{Si-O}^-$ .

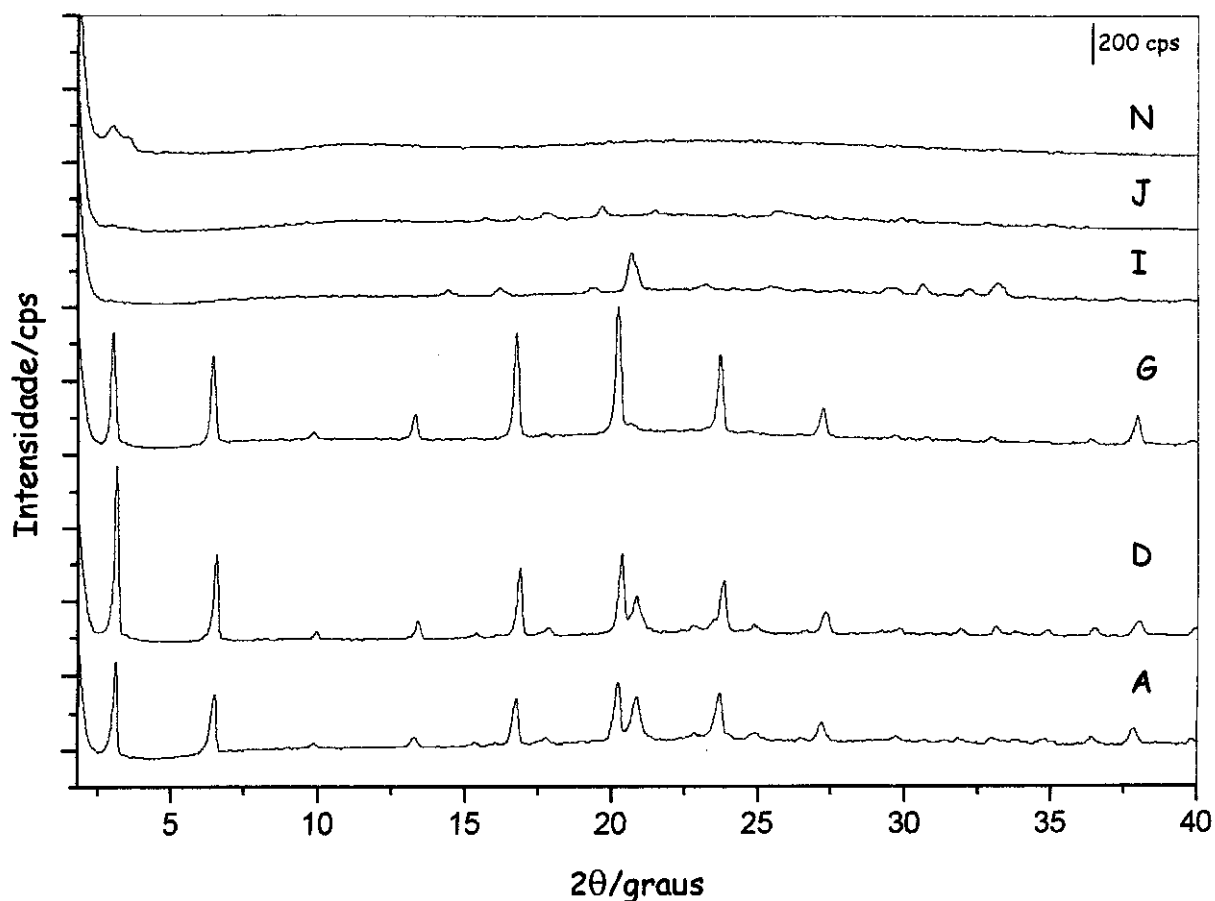
O terceiro estágio entre 350 e 500°C está relacionado a desidroxilação da superfície, ou seja, perda de água devido a condensação de grupos silanol que formam ligações tipo siloxano<sup>(87,99,102,107)</sup> e a perda contínua de material orgânico residual.<sup>(37,59)</sup>

O termograma 3 caracteriza os aluminossilicatos. Ele apresenta dois estágios de perda de massa. Como nos silicatos, o primeiro estágio corresponde dessorção ou decomposição de material orgânico associado a grupos  $\text{Si-O}^-$ . A incorporação de alumínio leva a criação de sítios ácidos de Brönsted,<sup>(14,70)</sup> devido ao desbalanceamento da carga sobre o alumínio. Por isso observa-se um segundo estágio de perda de massa entre 320 e 470°C devido a decomposição ou dessorção de  $\text{CTA}^+$  e  $\text{TMA}^+$  associados a estes sítios ácidos fortes que retém mais firmemente estes cátions e corresponde diretamente à incorporação de alumínio na estrutura da peneira molecular.



Para acompanhar o aparecimento da fase hexagonal do silicato na extração, fez-se um procedimento de retirada de  $\text{CTA}^+$  de um dos materiais, no caso o silicato obtido na razão Surf/Si 1,5. Este experimento foi realizado, colocando-se uma quantidade suficiente do material no extrator de Soxhlet e contando-se a primeira amostra (A) a partir da primeira descarga de solução azeotrópica, tirando-se em seguida amostras a cada 30 minutos.

A **Figura 3.2.1.11** mostra os principais perfis de PXRD para as amostras obtidas neste procedimento.



**Figura 3.2.1.11.** Principais perfis de PXRD para as amostras retiradas durante a extração feita com o silicato sintetizado na razão Surf/Si 1,5, com HI.

Observando os difratogramas da Figura 3.2.1.11, percebe-se que há variações nas intensidades dos picos e principalmente, o desaparecimento gradual do pico em  $20.8-21.0$   $2\theta$ . Nos difratogramas I, J e N, já ocorrem mudanças mais visíveis, como o desaparecimento de vários picos com surgimento de halos amorfos na região de  $10$  e  $20^\circ$   $2\theta$  e dos picos de difração referentes a mesofase hexagonal abaixo de  $5^\circ$   $2\theta$ . O aparecimento da mesoestrutura hexagonal nos difratogramas ocorre quando a razão  $\text{CTA}^+/\text{Si} \leq 0.051$  e torna-se mais nítida em  $0.029$  (7,66% de matéria orgânica), Tabela VIII. Isto é claramente mostrado nos respectivos difratogramas da Figura 3.2.1.11 comparados com os termogramas da Figura 3.2.1.12.

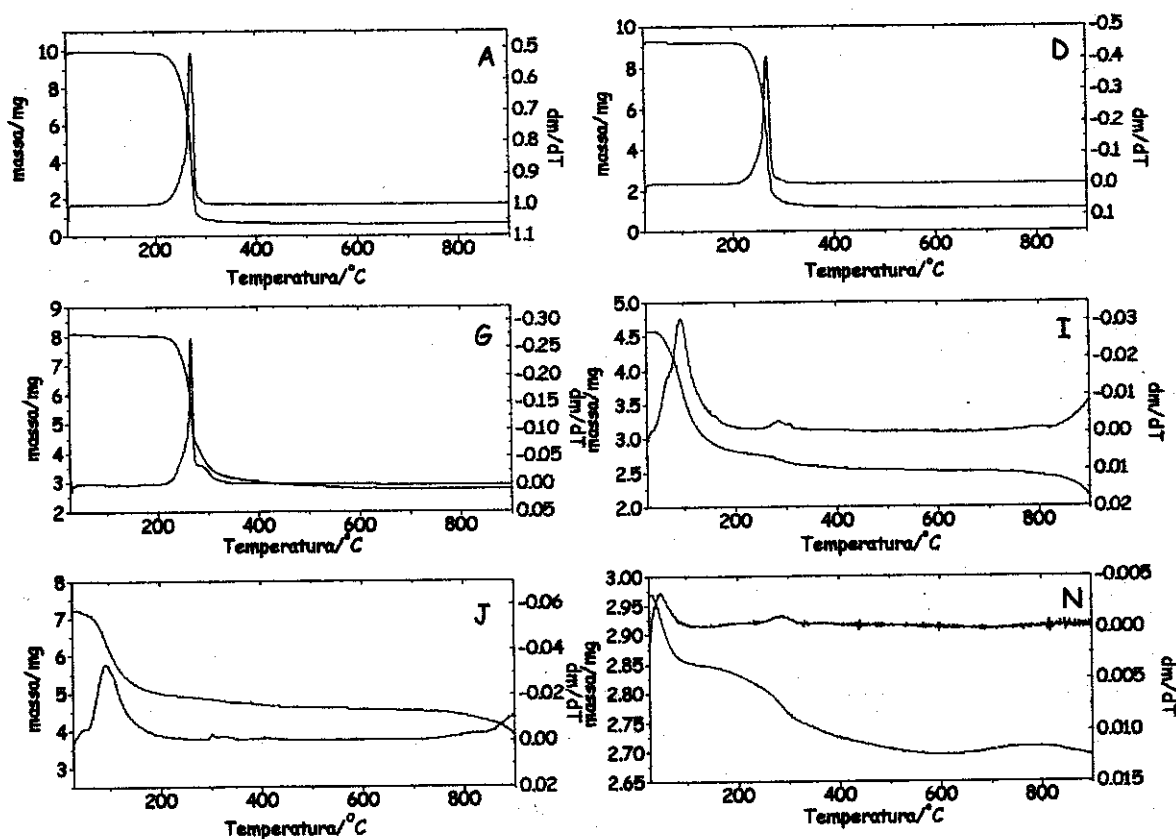


Figura 3.2.1.12 Termogramas das amostras retiradas durante o experimento de extração.

Nos termogramas das amostras A a G observa-se uma única perda de massa acima de 250°C, não aparecendo inicialmente perda de água. Isto porque estas amostras contêm uma grande quantidade de material orgânico retido na estrutura, a maioria dos grupos  $\text{SiO}^-$  estão ligados à  $\text{CTA}^+$  por interação eletrostática. À medida que o direcionador vai sendo extraído, moléculas de  $\text{CTA}^+$  vão sendo trocadas por íons  $\text{H}^+$  presentes na solução azeotrópica que se ligam aos grupos  $\text{SiO}^-$ , formando  $\text{SiOH}$ .

**Tabela VIII.** Dados obtidos por TGA/DTGA dos silicatos extraídos.

| <i>Tempo<br/>Extração/min</i> | <i>de Amostra</i> | <i>% orgânico</i> | <i>% <math>\text{H}_2\text{O}^*</math></i> | <i><math>\text{CTA}^+/\text{Si}</math></i> | <i><math>\text{H}_2\text{O}/\text{Si}^*</math></i> |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 30                            | A                 | 93.3              | -                                          | 2.92                                       | -                                                  |
| 60                            | B                 | 92.5              | -                                          | 2.59                                       | -                                                  |
| 90                            | C                 | 89.8              | -                                          | 1.86                                       | -                                                  |
| 120                           | D                 | 88.0              | -                                          | 1,54                                       | -                                                  |
| 150                           | E                 | 79.1              | -                                          | 0.80                                       | -                                                  |
| 180                           | F                 | 72.5              | -                                          | 0,56                                       | -                                                  |
| 210                           | G                 | 65.6              | -                                          | 0.40                                       | -                                                  |
| 240                           | H                 | 14.1              | 27.6                                       | 0.051                                      | 1,58                                               |
| 270                           | I                 | 7.66              | 36.6                                       | 0.029                                      | 2.19                                               |
| 300                           | J                 | 6.04              | 30.0                                       | 0.020                                      | 1,56                                               |
| 330                           | K                 | 10.6              | 1.66                                       | 0.025                                      | 0.063                                              |
| 360                           | L                 | 7.55              | 18.5                                       | 0.022                                      | 0.832                                              |
| 390                           | M                 | 4.96              | 28.9                                       | 0.016                                      | 1.46                                               |
| 420                           | N                 | 5.11              | 3.15                                       | 0.012                                      | 0.114                                              |
| 450                           | O                 | 4.94              | 3.38                                       | 0.011                                      | 0.123                                              |

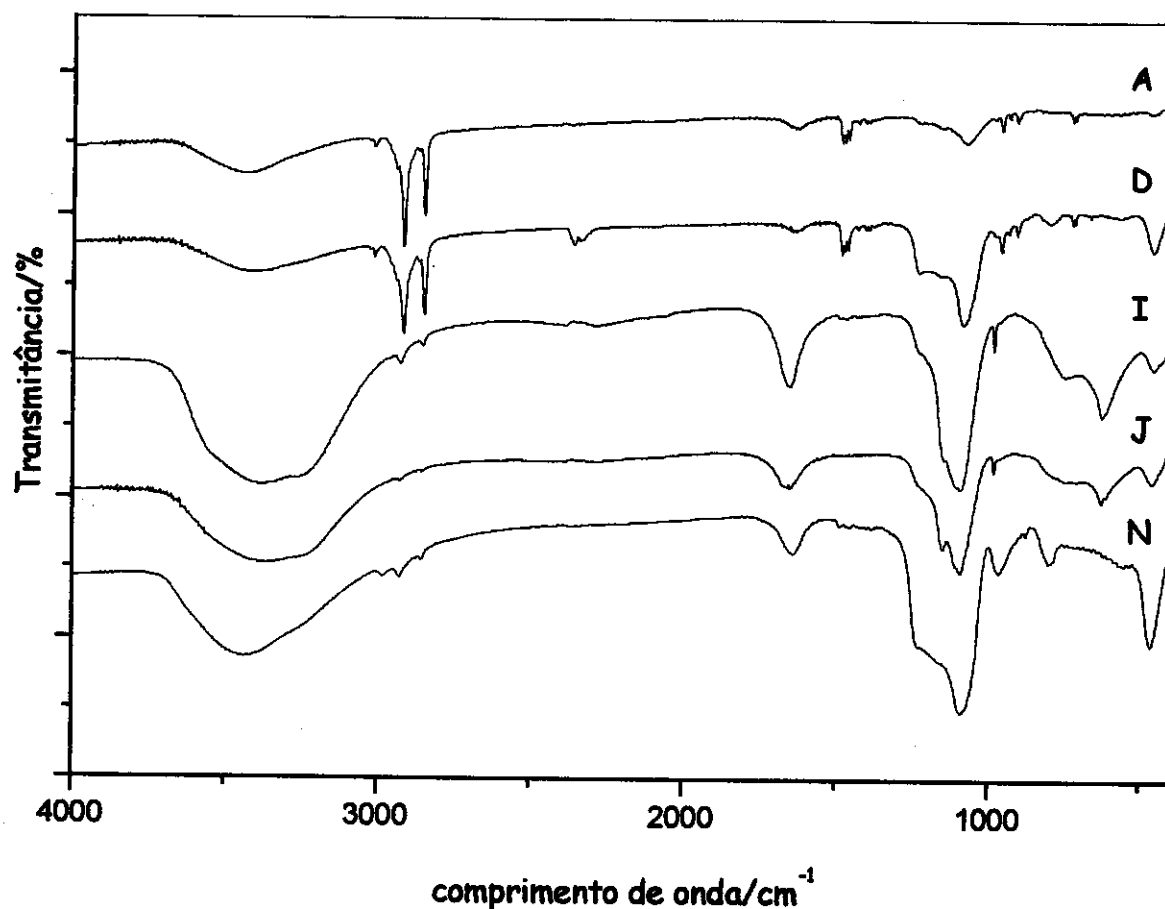
\*- quando a quantidade de  $\text{CTA}^+$  é alta, não é possível observar a perda de água nesses materiais. As amostras K a O foram obtidas pelo mesmo procedimento, mas se tratam de amostras resultantes após sofrerem extração correspondente ao tempo gasto para obtenção das amostras A a J.

As perdas de massa observadas a partir da amostra H, entre 26 e 160°C são associadas à água adsorvida<sup>(75,99,102)</sup> a estes grupos SiOH. Nota-se que a saída desta água torna-se mais lenta pois sua derivada tem a base inferior alargada à medida que a quantidade de material orgânico presente diminui, o que significa que esta água está associada a grupos SiOH internos, e sua saída é mais lenta porque envolve a retirada de água de um material monodimensional que ainda contém surfactante. Nos demais termogramas a saída é mais rápida pois a quantidade de surfactante é menor (Tabela VIII). Pode-se observar que a partir do termograma I, há uma perda de massa muito significativa acima de 800°C e que não é observada nos materiais que são normalmente sintetizados. Nesta temperatura, pode estar ocorrendo ainda perda de massa devido à condensação adicional de grupos silanol.

Nestas mesmas amostras fez-se análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) (Figura 3.2.1.13) para acompanhar a remoção do direcionador e como evolui a polimerização do material, durante o procedimento de extração.

Os espectros A e D são característicos dos materiais obtidos com HI e que contêm uma grande quantidade de direcionador na suas estruturas. Nota-se que as bandas de absorção do surfactante são evidentes, enquanto que as bandas relativas a rede tornam-se mais resolvidas nos espectros I, J e N. Observa-se também o deslocamento da banda relativa a estiramento assimétrico intertetraedro na região de 1050-1150cm<sup>-1</sup> para maior número de onda. No espectro A esta banda está em 1080cm<sup>-1</sup> e chega a 1090cm<sup>-1</sup> em N. Também a banda de absorção devido aos anéis duplos nos espectros I e J mostram esta banda muito evidente em 629 e 631cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas bandas podem corresponder a absorção de anéis duplos D6R, tal como observado no zeólito R.<sup>(108)</sup> A banda em 751cm<sup>-1</sup> no espectro I também pode corresponder a presença de anéis duplos D12R, como observado na gmelinita.<sup>(108)</sup>

A observação destas bandas indica que durante a extração do direcionador pode ter ocorrido a formação de unidades intermediárias, os anéis duplos D6R e D12R, que após a retirada da maior parte do surfactante, redissolvem ou recristalizam para formarem novamente as unidades D4R.



**Figura 3.2.1.13.** Espectros de FTIR das amostras obtidas durante o experimento de extração.

A partir do espectro I, as bandas relativas ao surfactante já não são tão intensas, devido a sua remoção e as banda de absorção dos anéis duplos diminui de intensidade, provavelmente devido a polimerização extensiva dos silicatos.

Durante a calcinação dessas amostras com grande teor de surfactante, fica condensado na saída do reator, um composto oleoso, de cor amarelada, aparentemente o produto de decomposição do direcionador. Assim, procedeu-se ao seguinte experimento: uma amostra de aluminossilicato, preparada com HI foi aquecida sob argônio, a 400°C, por três horas. Ao final desse período, o material coletado na parte fria do reator foi analisado por CG/EM. A Figura 3.2.1.13 mostra os espectros de relativos a saída de uma

mistura de substâncias em função do tempo e os espectros de massa correspondentes aos sinais marcados 1 a 4 na Figura 3.2.1.13.

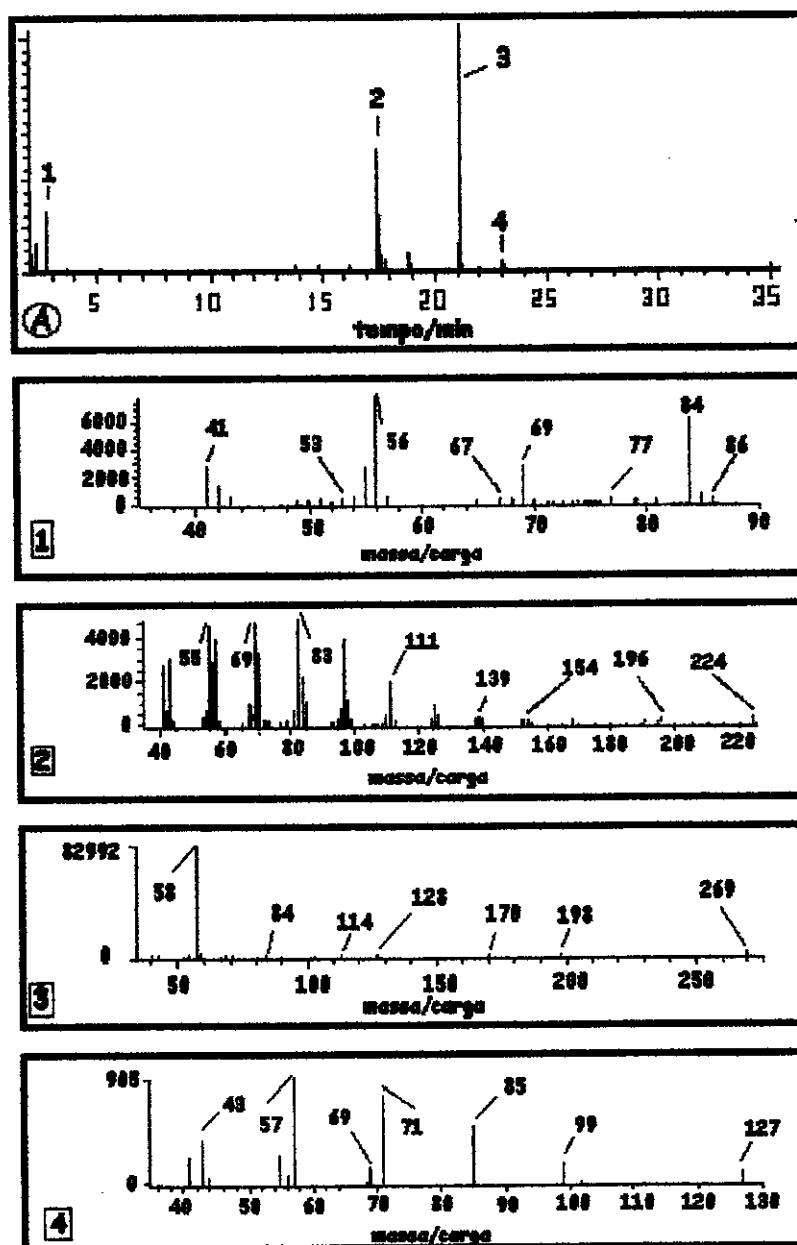
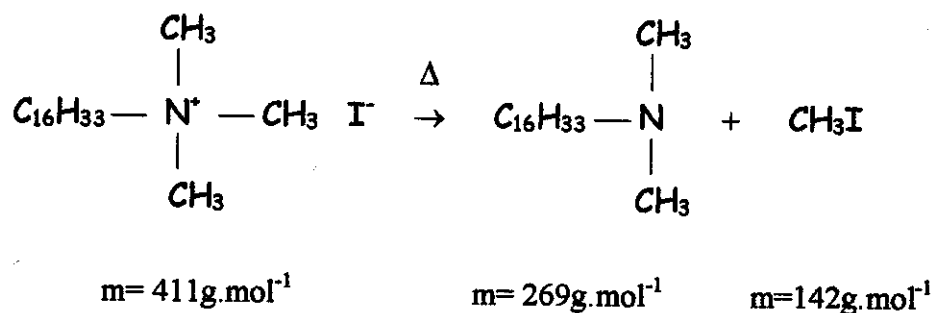


Figura 3.2.1.13. A) Espectro CG/EM do material retirado durante a calcinação; 1- espectro de massa relativo ao ponto 1 do espectro A; 2- espectro de massa relativo ao ponto 2; 3- espectro de massa relativo ao ponto 3; 4- espectro de massa relativo ao ponto 4.

Os dois produtos principais foram identificados como: hexadeceno<sup>(109)</sup> no espectro 2 e dimetilhexadecilamina<sup>(109)</sup> no espectro 3. Os espectros 1 e 4 contêm sinais que são comuns aos espectros 2 e 3, sugerindo que durante todo o período de calcinação, ocorre a saída dos produtos de decomposição, dependendo de como o surfactante se encontra no material, livre, associado com silanol ou ainda com sítios ácidos de Brønsted, como CTABr e/ou CTAl.

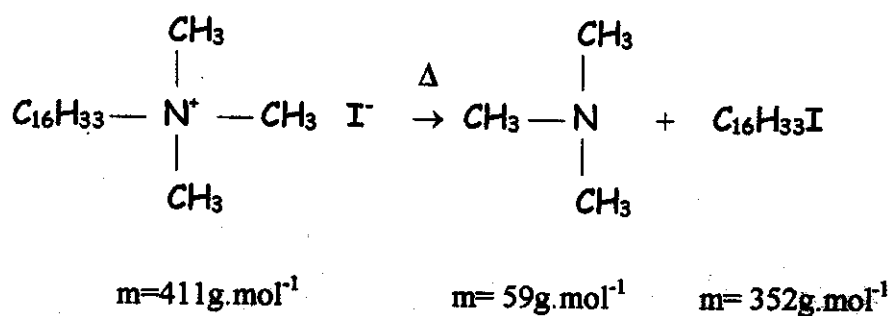
Segundo Budzikiewicz<sup>(110)</sup> sais de amônio quaternário devem ser inicialmente decompostos termicamente produzindo partículas neutras que então são vaporizadas e ionizadas. E desta decomposição três tipos de reação de degradação são observadas quando um sal é aquecido no espectrômetro de massa:

A) Desalquilação: é a reação mais comum e produz a saída de haletos de alquila.



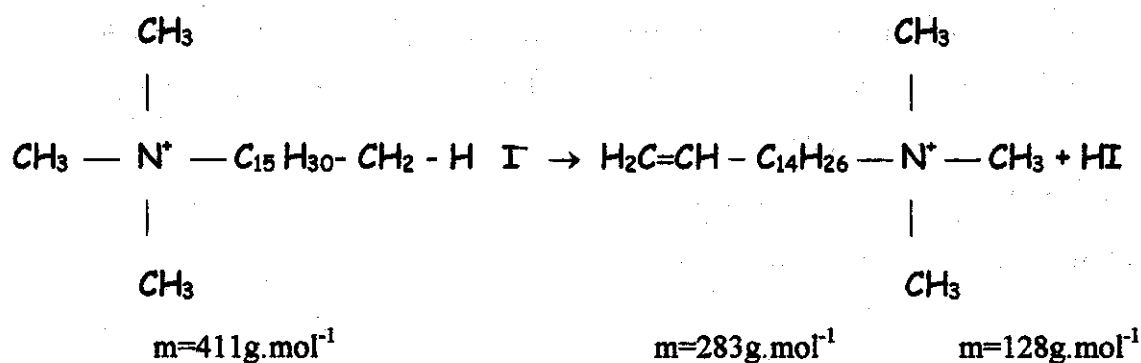
Identifica-se estes produtos de decomposição no espectro 3, através do íon molecular de  $269 \text{ g.mol}^{-1}$  e também a perda HI a partir do iodeto de metila, produzindo um sinal em  $128 \text{ g.mol}^{-1}$ .

B) Uma variação nesta reação de desalquilação é o ataque do ânion  $\text{I}^-$  em outro substituinte, levando à produção de uma amina terciária, a trimetilamina, e outro haleto de alquila, o iodeto de hexadecano.



Estes produtos de decomposição são identificados no espectro 2. O íon molecular devido ao iodeto de hexadeceno não produziu sinal, somente quando este perde HI é que aparece um sinal em  $224\text{g.mol}^{-1}$ , referente ao hexadeceno.

C) A terceira reação de decomposição térmica é uma típica degradação de Hofmann, com eliminação de haleto de hidrogênio, no caso HI.



A natureza do ânion também exerce influência nas reações de degradação de Hoffmann: enquanto  $\text{F}^-$  as favorece,  $\text{I}^-$  favorece a desmetilação<sup>(110)</sup> ( reação A). A saída de HI, leva a identificação do íon iodeto no espectro 4. Quando o hexadecenotrimetilamônio perde a trimetilamina, produz um íon molecular de massa  $224\text{g.mol}^{-1}$  como identificado no espectro 2 e que corresponde a hexadeceno. Pode ocorrer que estas duas reações produzam o mesmo espectro após perderem respectivamente, HI e trimetilamina.



### 3.2.2 Ácido Fluorídrico

A **Tabela IX** mostra as fases obtidas com HF para os silicatos e aluminossilicatos nas diferentes razões Surf/Si. A determinação das fases foi feita por difração de raios-X de pó (PXRD) e/ou espalhamento de raios-X em pequenos ângulos (SAXS). A **Tabela X** mostra os resultados de análise elementar.

**Tabela IX.** Silicatos e aluminossilicatos obtidos em diferentes razões Surf/Si com HF\*.

| Amostra | Silicato |    |    |    | Aluminossilicato |       |    |    |
|---------|----------|----|----|----|------------------|-------|----|----|
|         | P        | 00 | 01 | 02 | P                | 00    | 01 | 02 |
| 0,5     | H        | H  | A  | H  | H                | H     | h  | h  |
| 1,0     | H        | H  | H  | -  | h                | A     | -  | A  |
| 1,5     | h        | H  | H  | -  | L + h            | L + h | h  | h  |
| 2,0     | H        | H  | h  | -  | L + S            | A     | A  | A  |

L- fase lamelar do surfactante; S- silicato aparentemente não organizado; H- hexagonal altamente ordenado; h- hexagonal pobremente ordenado tubos desorganizados; A- amorfo. \* - a mudança de cor indica que a fase do material foi identificada por SAXS

**Tabela X.** Análise elementar das amostras 00 obtidas com HF.

| Surf/Si | Porcentagem em Massa |       |      |        |                   |       |      |       |        |
|---------|----------------------|-------|------|--------|-------------------|-------|------|-------|--------|
|         | Silicatos            |       |      |        | Aluminossilicatos |       |      |       |        |
|         | CTA (S)              | CTABr | CTAF | CTA/Si | CTA (S)           | CTABr | CTAF | Si/Al | CTA/Si |
| 0,5     | 45,2                 | -     | -    | 0,19   | 36,8              | 0,14  | 0,06 | 39,0  | 0,14   |
| 1,0     | 43,7                 | 0,40  | 0,05 | 0,18   | 26,8              | 0,68  | 0,11 | 77,2  | 0,08   |
| 1,5     | 38,3                 | 0,06  | -    | 0,14   | 63,0              | 13,4  | 0,05 | 27,3  | 0,60   |
| 2,0     | 38,9                 | -     | 0,05 | 0,15   | 25,7              | 1,58  | 0,20 | 72,7  | 0,08   |

CTA(S)= surfactante no sólido; CTABr e CTAF livres; razão Si/Al e razão CTA/Si.

O HF produziu materiais com estruturas hexagonais altamente organizadas, identificadas através de seus difratogramas de PXRD, tanto nas amostras P quanto nas

00, nas razões Surf/Si 0,5, 1,0 e 2,0. No entanto, deve-se salientar que após tratamento hidrotérmico estes materiais apresentaram melhor ordenação e aumento na distância interplanar,  $d$ , verificado por aumento na resolução geral do difratograma e pelo deslocamento do sinal do plano (100) para  $2\theta$  mais baixo. Somente o material P obtido na razão Surf/Si 1,5 apresentou fase hexagonal pobremente ordenada, mas na amostra após tratamento hidrotérmico, o material tornou-se mais organizado. A análise elementar mostrou que a quantidade de CTAF é muito baixa nos silicatos e aluminossilicatos. Predomina, nestes materiais, o CTABr. A razão CTA/Si para os silicatos e aluminossilicatos hexagonais ficou acima de 0,14, enquanto que nos materiais que amorfizaram esta razão é 0,08. A menor razão Si/Al é 27,3.

A Tabela XI mostra os valores de  $d$  e área superficial obtidos para os silicatos e aluminossilicatos sintetizados com HF.

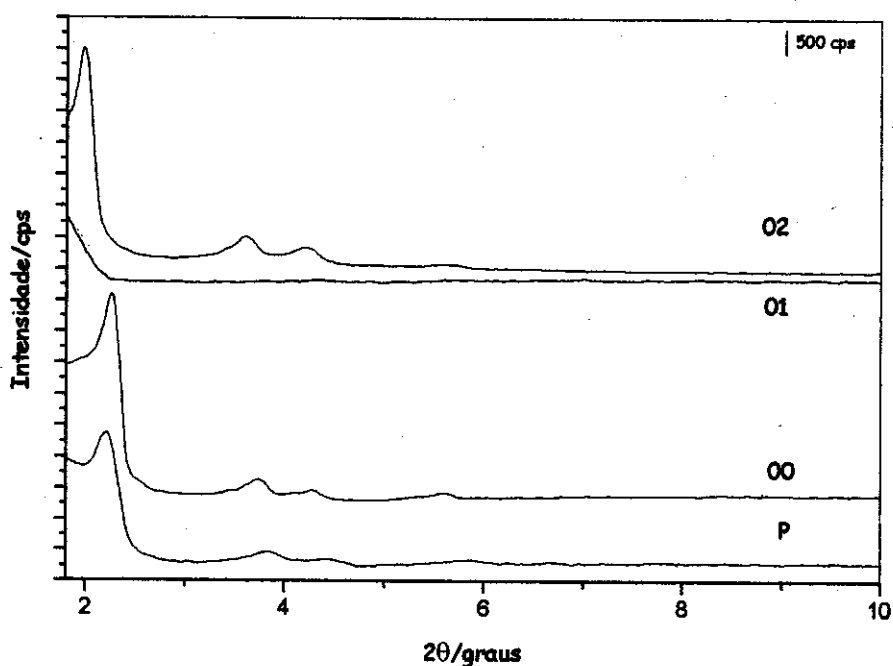
**Tabela XI.** Distância interplanar ( $d$ ), parâmetro de cela unitária ( $a_0$ ) e área superficial dos silicatos e aluminossilicatos obtidos com HF.

| Amostras                 | Razão<br>Surf/Si | $d$ ( $d_{100}$ )/nm |      |      |      | $a_0$ /nm |      |      |      | Área superficial<br>$m^2.g^{-1}$ |
|--------------------------|------------------|----------------------|------|------|------|-----------|------|------|------|----------------------------------|
|                          |                  | P                    | 00   | 01   | 02   | P         | 00   | 01   | 02   |                                  |
|                          | 0,5              | 4,00                 | 3,91 | -    | 4,45 | 4,62      | 4,51 | -    | 5,14 | 1106                             |
| <b>Silicatos</b>         | 1,0              | 4,48                 | 4,44 | 4,91 | -    | 5,17      | 5,13 | 5,67 | -    | -                                |
|                          | 1,5              | 4,13                 | 4,58 | 5,89 | -    | 4,77      | 5,29 | 6,80 | -    | -                                |
|                          | 2,0              | 4,35                 | 4,44 | 4,93 | -    | 5,02      | 5,13 | 5,69 | -    | -                                |
|                          | 0,5              | 3,76                 | 4,65 | 5,48 | 4,13 | 4,34      | 5,37 | 6,33 | 4,77 | 841                              |
| <b>Aluminossilicatos</b> | 1,0              | 4,06                 | -    | -    | -    | 4,69      | -    | -    | -    | -                                |
|                          | 1,5              | 4,09                 | 4,24 | 4,19 | 4,01 | 4,72      | 4,90 | 4,84 | 4,63 | 717                              |
|                          | 2,0              | -                    | -    | -    | -    | -         | -    | -    | -    | -                                |

Nas razões Surf/Si 0,5 e 1,0, houve diminuição em  $d$  para as amostras 00, enquanto que nas razões 1,5 e 2,0 houve aumento. As amostras extraídas 01, com exceção da amostra obtida na razão 0,5 que amorfizou, tiveram aumento na sua distância

interplanar. A Figura 3.2.2.1 mostra os difratogramas característicos destes materiais para a razão Surf/Si 0,5.

A diminuição do parâmetro de cela unitária,  $a_0$ , principalmente nos materiais extraídos e calcinados indica um alto grau de polimerização da rede de silicato.

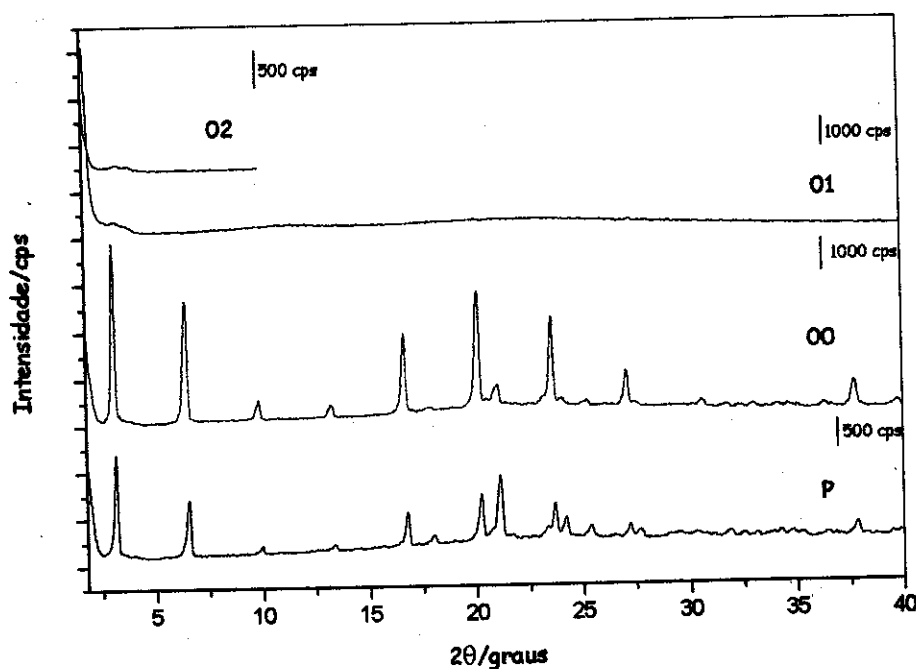


**Figura 3.2.2.1** Difratogramas obtidos para os silicatos preparados com HF razão Surf/Si 0,5: P, 00 e 02- mesofases hexagonais altamente ordenadas (H); 01- material amorfo (A).

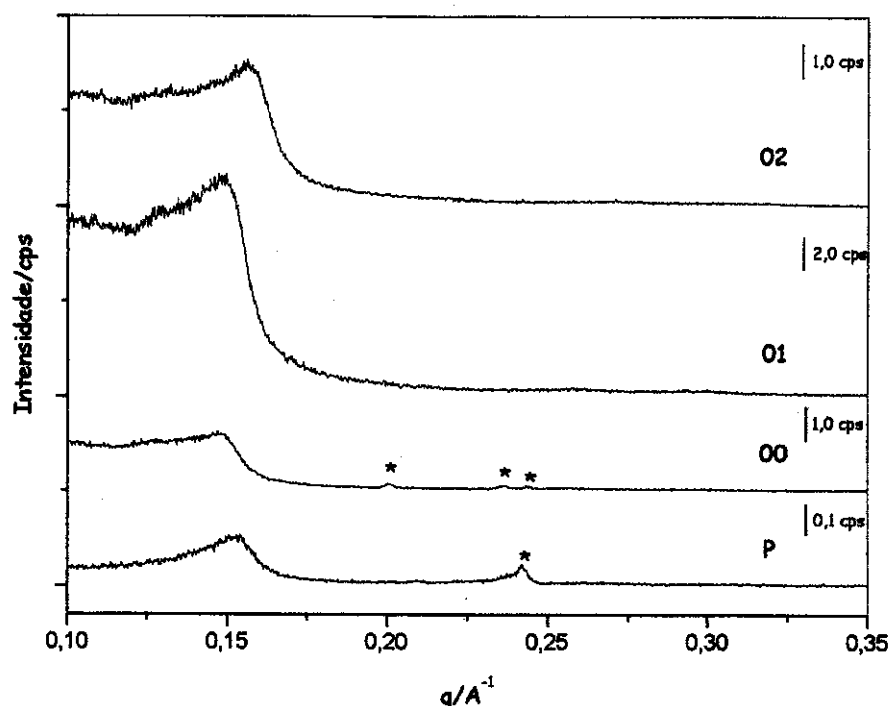
Para os aluminossilicatos houve mudanças interessantes na formação das mesoestruturas. Observando a Tabela IX, vemos que para a razão Surf/Si 0,5, tanto P quanto 00 apresentam mesofases hexagonais altamente ordenadas. Já suas amostras extraídas e calcinadas perderam parte da organização. Na razão Surf/Si 1,0, já obtemos P com arranjo hexagonal pobremente organizado, enquanto que para os materiais 00 e 02, ocorreu amorfização da estrutura. Na razão Surf/Si 1,5, obteve-se mistura de fases tanto no P quanto no 00. Esta mistura de fases caracterizada por PXRD e SAXS, indicou que temos uma fase hexagonal pobremente ordenada do silicato e uma fase lamelar e cristalina do surfactante. Após extração e calcinação, os materiais mantiveram sua

mesoestrutura hexagonal, mesmo que pobremente ordenada. Na razão Surf/Si 2,0, P foi caracterizada somente por PXRD, não possibilitando afirmar que neste material a mistura de fases obtida corresponde também a uma fase lamelar do surfactante e uma mesofase hexagonal do silicato. Nesta razão, os materiais 00, 01 e 02 amorfizaram, indicando baixa estabilidade estrutural.

A Figura 3.2.2.2 mostra os difratogramas de PXRD para aluminossilicatos obtidos com adição de HF na razão Surf/Si 1,5. A Figura 3.2.2.3 mostra os espectros de SAXS para os mesmos materiais identificando a presença de uma fase hexagonal do silicato e uma fase lamelar do surfactante.



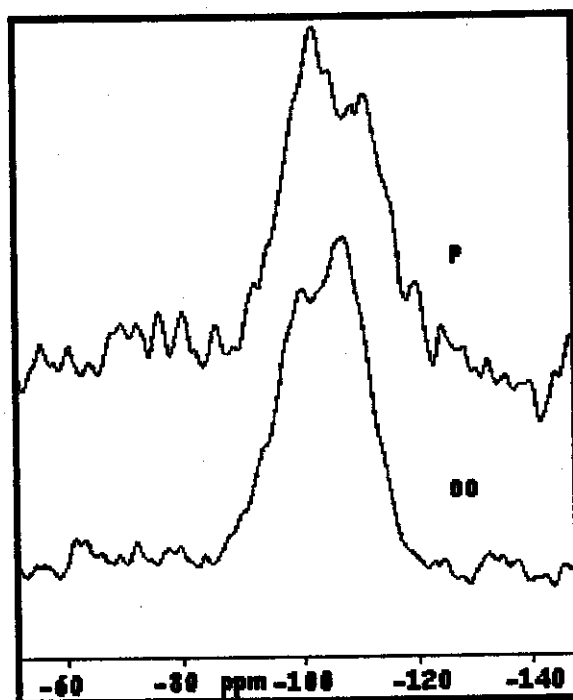
**Figura 3.2.2.2** Perfis de PXRD para os aluminossilicatos obtidos com HF, razão Surf/Si 1,5: P e 00- mistura de fases(L+S); 01 e 02- mesofases hexagonais altamente ordenadas (H).



**Figura 3.2.2.3** Espectros de SAXS para os aluminossilicatos obtidos com HF, razão Surf/Si 1,5. Os asteriscos indicam os sinais correspondentes à fase lamelar do surfactante nas amostras P e 00.

A espectroscopia de infravermelho para os materiais obtidos com HF não revelou nenhuma informação além do que já descrito para os materiais obtidos com HI. Como é uma técnica que analisa a estrutura das ligações químicas, portanto a estrutura do material a curta distância, não há como diferenciar estruturas hexagonais e misturas de fases, a não ser pelo excesso de surfactante que torna suas frequências de absorção mais evidentes.

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN dos silicatos obtidos com HF são semelhantes aos dos materiais sintetizados com HI. Para os aluminossilicatos sintetizados com este ácido, a ressonância magnética nuclear de silício está na **Figura 3.2.2.4**.

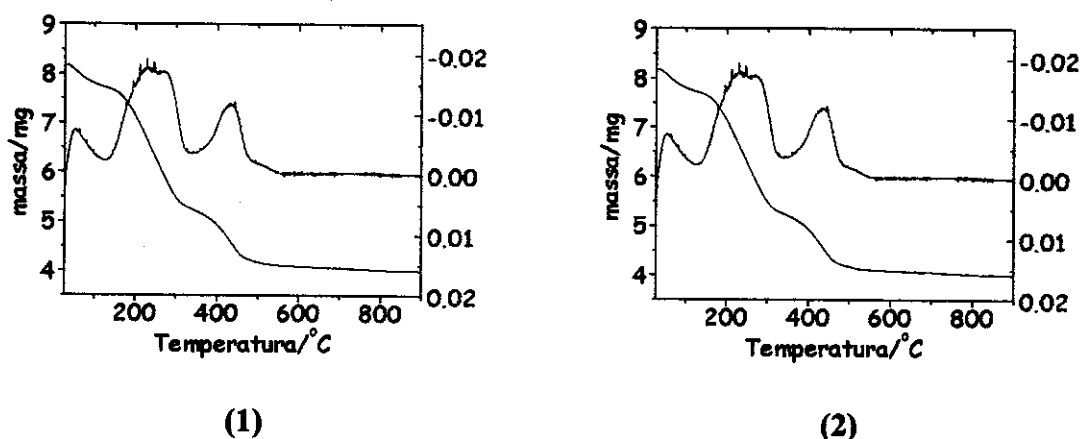


**Figura 3.2.2.4.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN para P e 00 do aluminossilicato obtido em razão Surf/Si 1.5, com HF.

O espectro de P apresenta sinal mais intenso em  $-99\text{ ppm}$  ( $\text{Q}^3$ ) indicando que a rede não está bem condensada, enquanto o sinal de  $\text{Q}^4$  está entre  $-105$  e  $-107\text{ ppm}$ . Como nos silicatos, os materiais 00 apresentam sinal em  $\text{Q}^4$  mais intenso em  $-109\text{ ppm}$ , sugerindo maior condensação dos grupos silanol. Para aluminossilicatos, o sinal entre  $-99$  e  $-100\text{ ppm}$  pode corresponder a  $\text{Si}(1\text{Al},3\text{Si})^{(75,111-13)}$ , como observado para aluminossilicatos zeolíticos,<sup>(114)</sup> além de silanol. No entanto outras referências dão conta de que o sinal em  $-106\text{ ppm}$  é devido ao grupo  $\text{Si}(1\text{Al},3\text{Si})$ , enquanto o sinal em  $-100\text{ ppm}$  é devido a  $\text{Q}^3$  de  $\text{Si}(3\text{OSi},1\text{OH})$ ,<sup>(46)</sup> sem nenhum átomo de alumínio vizinho.

Como ocorreu para o aluminossilicatos obtido com HI, todos os materiais obtidos (P e 00) com HF mostraram por  $^{27}\text{Al}$ -MAS-RMN que o alumínio estava tetraedricamente coordenado na estrutura. Houve desaluminação nos aluminossilicatos obtidos com HF após extração, com exceção da razão Surf/Si 0,5. Nas demais razões, incluindo os materiais calcinados houve o aparecimento do sinal em  $0\text{ ppm}$ , correspondente a alumínio octaédrico. No entanto, a desaluminação não implica necessariamente em amorfização ou colapso da sua estrutura.

Os silicatos e aluminossilicatos obtidos com HF foram submetidos à análise termogravimétrica e os perfis de decomposição dos materiais hexagonais estão na Figura 3.2.2.5.



**Figura 3.2.2.5** Termogramas dos materiais obtidos com HF: 1- silicato com mesofase hexagonal, razão Surf/Si 1,0; 2- aluminossilicato com mesofase hexagonal, razão Surf/Si 1,0.

O termograma 1 representa os silicatos obtidos em mesofase hexagonal. Pode-se observar três estágios distintos de perda de massa. O primeiro estágio entre 30° e 140°C está associado com água adsorvida.<sup>(14,87,99,102,107)</sup> O segundo estágio entre 140° e 350°C corresponde a decomposição das espécies orgânicas, CTA<sup>+</sup> e TMA<sup>+</sup>, associadas a grupos Si-O<sup>-</sup>. O terceiro estágio entre 350 e 500°C está relacionado a desidroxilação da superfície, ou seja, perda de água devido a condensação de grupos silanol que formam ligações tipo siloxano<sup>(87,99,102,107)</sup> e a perda contínua de material orgânico residual<sup>(37,59)</sup>. Em alguns materiais é possível observar perda de massa acima de 500°C devido a alguns grupos Si-OH que restaram e continuam a polimerizar<sup>(37)</sup>, sendo que esta perda é tão lenta e tão pequena e corresponde a aproximadamente 2-3% do material.

Comparando-se as faixas de temperatura de perda de voláteis de silicatos e aluminossilicatos, observou-se que para a dessorção de água e desidroxilação da superfície, estas temperaturas não apresentam diferenças significativas. Contudo, para a saída dos produtos de decomposição e dessorção do CTA<sup>+</sup> e TMA<sup>+</sup>, observou-se que para os materiais 00, a temperatura inicial de perda de massa é  $\approx 10^\circ\text{C}$  ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ) maior que para os materiais P (140°C). Da mesma forma, estas temperaturas aumentam conforme

aumenta a razão Surf/Si: cerca de 7°C para os **P** e 10°C para os **00** para cada razão em relação a temperatura na razão Surf/Si 0.5. Esta variação na temperatura sugere a saída de surfactante livre, que se encontra precipitado no material e que causam dessorção e/ou decomposição do CTA a temperaturas mais baixas (140°C) nos **P** e mais altas (150°C) nos **00**, dependendo da sua concentração e da organização do material. No entanto, a temperatura final não variou significativamente, mantendo-se aproximadamente constante.



### 3.2.3 Ácido Acético

Através da **Tabela XII** observa-se que os silicatos obtidos com HAc em qualquer razão Surf/Si apresentaram mesofase hexagonal altamente ordenada, as quais são caracterizadas pelos seus difratogramas de raios-X apresentados na **Figura 3.2.3.1**. A **Tabela XIII** mostra os valores determinados por análise elementar.

**Tabela XII.** Silicatos e aluminossilicatos obtidos em diferentes razões Surf/Si com HAc\*

| Amostra | Silicato |    |    |    | Aluminossilicato |    |    |    |
|---------|----------|----|----|----|------------------|----|----|----|
|         | P        | 00 | 01 | 02 | P                | 00 | 01 | 02 |
| 0,5     | H        | H  | A  | H  | H                | H  | -  | H  |
| 1,0     | H        | H  | H  | H  | H                | H  | H  | H  |
| 1,5     | H        | H  | -  | -  | h                | h  | -  | -  |
| 2,0     | H        | H  | h  | -  | h                | H  | -  | -  |

H- hexagonal altamente ordenado; h- hexagonal pobremente ordenado ou tubos desorganizados; A- amorfo; \* - a mudança de cor indica que a fase do material foi identificada por SAXS.

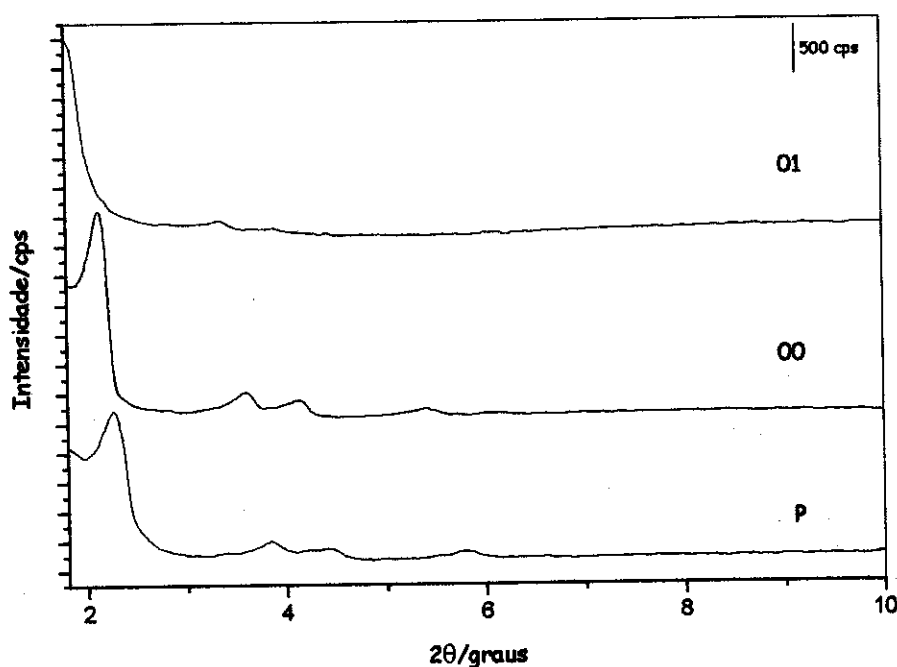
**Tabela XIII.** Análise elementar das amostras 00 obtidas com HAc.

| Porcentagem em Massa |           |       |        |                   |       |       |        |
|----------------------|-----------|-------|--------|-------------------|-------|-------|--------|
| Surf/<br>Si          | Silicatos |       |        | Aluminossilicatos |       |       |        |
|                      | CTA (S)   | CTABr | CTA/Si | CTA (S)           | CTABr | Si/Al | CTA/Si |
| 0,5                  | 31,9      | 0,18  | 0,13   | 36,8              | -     | 23,1  | 0,21   |
| 1,0                  | 42,1      | 0,11  | 0,17   | 35,8              | 0,91  | 17,5  | 0,14   |
| 1,5                  | 37,0      | -     | 0,14   | 38,4              | 7,48  | 70,5  | 0,15   |
| 2,0                  | 36,9      | 0,21  | 0,15   | 27,3              | 0,29  | 91,0  | 0,08   |

CTA(S)= surfactante no sólido; CTABr livre; razão Si/Al e razão CTA/Si.

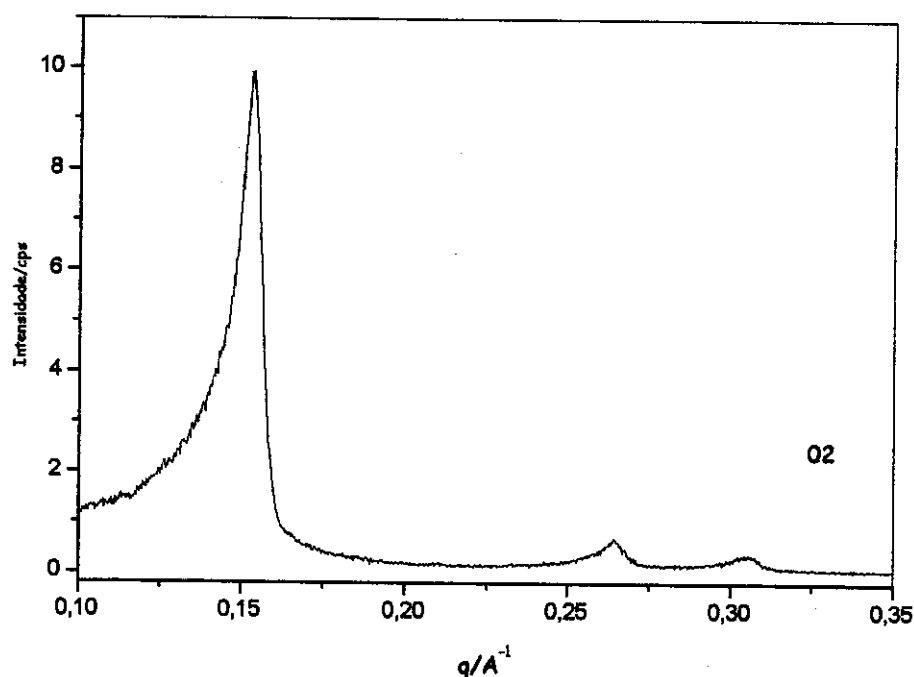
A análise elementar mostrou que a quantidade de CTABr nos aluminossilicatos é alta, principalmente na razão Surf/Si 1,5. Como observado no material sintetizado na razão Surf/Si 2,0, que amorfizou, também com HAc, a razão CTA/Si ficou em 0,08. A quantidade máxima de alumínio incorporado aos materiais foi de 17,5.

Na Figura 3.2.3.1 observa-se que o silicato preparado em razão Surf/Si 1,0, extraído apresenta perda de organização, ou seja, a remoção do direcionador por solução azeotrópica causou esta diminuição no ordenamento do material ou provoca o aumento da distância interplanar, deslocando os picos para ângulos menores.



**Figura 3.2.3.1** Difratogramas característicos dos silicatos obtidos com HAc, razão Surf/Si 1,0: P e 00- mesofases hexagonais altamente organizadas (H) ; 01- mesofase hexagonal pobremente ordenada (h).

A Figura 3.2.3.2 mostra o espectro de SAXS para a amostra preparada na razão Surf/Si 1,0 calcinada. Este espectro mostra a alta organização do material que não foi detectada por PXRD. Vê-se perfeitamente três picos relativos a mesofase hexagonal obtida após calcinação do material.



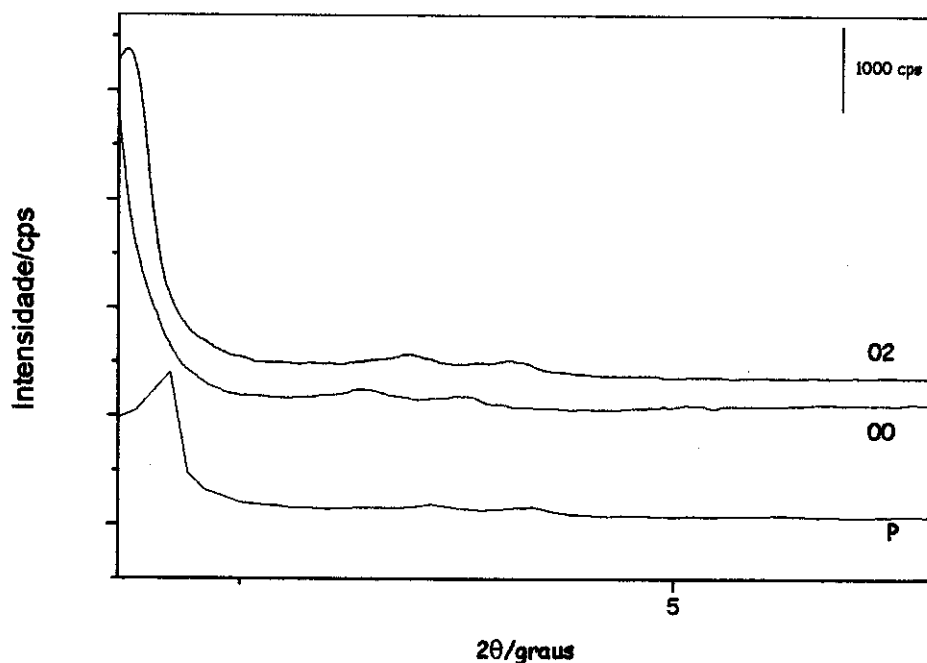
**Figura 3.2.3.2** Espectro de SAXS para a amostra calcinada da Figura 3.2.3.1.

As distâncias interplanares e as áreas superficiais obtidas para os materiais preparados com HAc estão na **Tabela XIV**. Todos os silicatos apresentaram aumento em  $d$  após tratamento hidrotérmico em relação aos seus precursores. Os materiais extraídos tiveram aumento em  $d$ , com exceção da amostra preparada na razão Surf/Si 1,0, que teve diminuição. Para o aluminossilicato obtido na razão Surf/Si 0,5, houve diminuição em  $d$  na amostra 00 em relação a P. Nesta mesma amostra calcinada houve aumento em  $d$ . Na razão Surf/Si 1,0, houve diminuição em  $d$  na amostra extraída e aumento na amostra calcinada.

Os materiais obtidos com adição de alumínio apresentaram perfis de PXRD onde a mesofase hexagonal está ordenada tanto em P quanto em 00, em todas as razões Surf/Si. Na razão Surf/Si 2,0, o material após tratamento hidrotérmico o produziu uma mesofase hexagonal altamente ordenada por PXRD. A **Figura 3.2.3.3** mostra os difratogramas para o aluminossilicato obtido na razão Surf/Si 1,0.

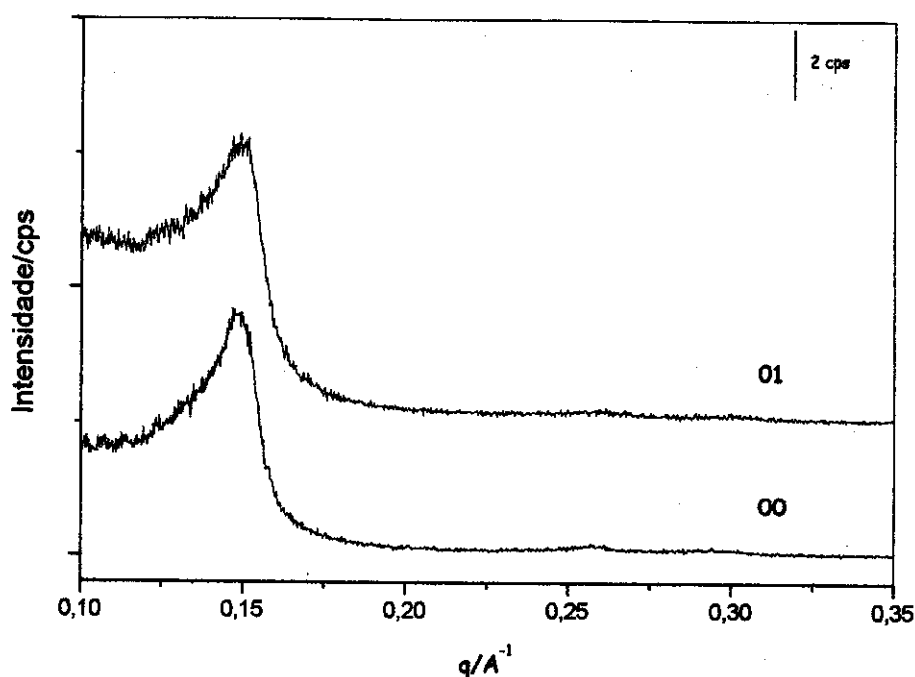
**Tabela XIV.** Distância interplanar ( $d$ ), parâmetro de cela unitária ( $a_0$ ) e área superficial dos silicatos e aluminossilicatos obtidos com HAc.

| Amostras                 | Razão<br>Surf/Si | $d$ ( $d_{100}$ )/nm |      |      |      | $a_0$ /nm |      |      |      | Área superficial<br>$m^2.g^{-1}$ |
|--------------------------|------------------|----------------------|------|------|------|-----------|------|------|------|----------------------------------|
|                          |                  | P                    | 00   | 01   | 02   | P         | 00   | 01   | 02   |                                  |
| <b>Silicatos</b>         | 0,5              | 3,99                 | 4,42 | -    | 4,95 | 4,61      | 5,10 | -    | 5,72 | 1048                             |
|                          | 1,0              | 3,89                 | 4,13 | 4,04 | 4,08 | 4,49      | 4,77 | 4,66 | 4,71 | 998                              |
|                          | 1,5              | 4,42                 | 4,38 | -    | -    | 5,10      | 5,06 | -    | -    | -                                |
|                          | 2,0              | 4,38                 | 4,54 | 5,35 | -    | 5,06      | 5,24 | 5,35 | -    | -                                |
| <b>Aluminossilicatos</b> | 0,5              | 4,11                 | 3,92 | -    | 4,51 | 4,74      | 4,53 | -    | 5,21 | 1048                             |
|                          | 1,0              | 4,20                 | 4,23 | 4,17 | 4,76 | 4,86      | 4,88 | 4,82 | 5,50 | 868                              |
|                          | 1,5              | 4,14                 | 5,38 | -    | -    | 4,78      | 6,21 | -    | -    | -                                |
|                          | 2,0              | 5,10                 | -    | -    | -    | 5,89      | -    | -    | -    | -                                |



**Figura 3.2.3.3..** Difratogramas dos aluminossilicatos obtidos com HAc na razão Surf/Si 1,0: P, 00 e 02.

As amostras cujos perfis de difração não estavam bem definidos foram analisadas por SAXS para determinação de sua estrutura e distância interplanar. A Figura 3.2.3.4 mostra os espectros de SAXS obtidos para as amostras 00 e 01 relativos a Figura 3.2.3.3.



**Figura 3.2.3.4.** Espectros de SAXS para os aluminossilicatos 00 e 01 obtidos com HAc na razão Surf/Si 1,0.

Os silicatos e aluminossilicatos obtidos com HAc caracterizados por espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de silício e alumínio produziram resultados semelhantes com os descritos para os materiais sintetizados com HI e HF. A análise termogravimétrica produziu perfis de decomposição dos materiais hexagonais como os descritos para os obtidos com HF.

### 3.2.4 Ácido Clorídrico

Este ácido produziu materiais hexagonais mais pobremente ordenados nos precursores, com exceção da razão Surf/Si 2,0. Nos materiais após tratamento hidrotérmico, obteve-se mesofases hexagonais altamente ordenadas. Após extração do direcionador, a mesofase hexagonal altamente ordenada manteve-se para os materiais obtidos nas razões Surf/Si 1,0, 1,5 e 2,0 e perdeu parte do ordenamento na razão Surf/Si 0,5, Tabela XV. A Tabela XVI mostra os valores determinados por análise elemental.

**Tabela XV.** Silicatos e aluminossilicatos obtidos em diferentes razões Surf/Si com HCl\*

| Amostra | Silicato |    |    |    | Aluminossilicato |    |    |    |
|---------|----------|----|----|----|------------------|----|----|----|
| Surf/Si | P        | 00 | 01 | 02 | P                | 00 | 01 | 02 |
| 0,5     | h        | H  | h  | H  | h                | h  | -  | -  |
| 1,0     | h        | H  | H  | H  | h                | h  | H  | H  |
| 1,5     | h        | H  | H  | -  | h                | h  | -  | -  |
| 2,0     | H        | H  | H  | -  | h                | A  | -  | -  |

H- hexagonal altamente ordenado; h- hexagonal pobremente ordenado ou presença de tubos; A- amorfo; \* - a mudança de cor indica que a fase do material foi identificada por SAXS.

**Tabela XVI.** Análise elemental das amostras 00 obtidas com HCl.

| Porcentagem em Massa |           |       |       |        |                   |       |       |       |        |
|----------------------|-----------|-------|-------|--------|-------------------|-------|-------|-------|--------|
| Surf/<br>Si          | Silicatos |       |       |        | Aluminossilicatos |       |       |       |        |
|                      | CTA (S)   | CTABr | CTACl | CTA/Si | CTA (S)           | CTABr | CTACl | Si/Al | CTA/Si |
| 0,5                  | 40,0      | -     | 1,60  | 0,16   | 33,6              | 1,73  | 2,60  | 36,3  | 0,13   |
| 1,0                  | 35,6      | -     | 1,96  | 0,13   | 35,6              | 1,43  | 1,17  | 95,3  | 0,13   |
| 1,5                  | 36,3      | -     | 2,36  | 0,14   | 30,6              | 14,28 | 5,98  | 43,2  | 0,15   |
| 2,0                  | 41,2      | 0,44  | 1,12  | 0,17   | 19,2              | 1,91  | 10,01 | 22,4  | 0,09   |

CTA(S)= surfactante no sólido; CTABr e CTACl livres; razão Si/Al e razão CTA/Si.

A quantidade de CTABr nos aluminossilicatos é alta em comparação aos materiais obtidos com HF e HAc. A concentração de CTACl nos silicatos e aluminossilicatos é maior do que o sal correspondente observado para os materiais obtidos sintetizados com HF e HAc. A razão CTA/Si ficou entre 0,13 e 0,17. No aluminossilicato obtido na razão Surf/Si 2,0 que amorfizou após tratamento hidrotérmico, esta razão ficou em 0,09.

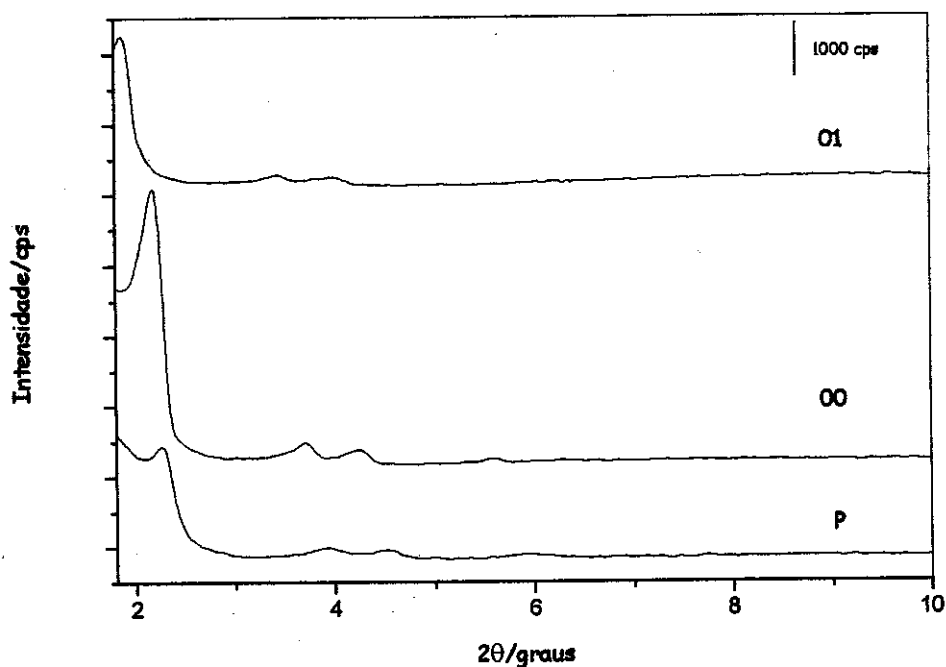
A distância interplanar aumentou para os silicatos após tratamento hidrotérmico, nas amostras obtidas, nas razões Surf/Si 0,5, 1,0 e 1,5, permanecendo igual na razão 2,0 (Tabela XVII). Após extração, houve diminuição em  $d$  nas amostras preparadas nas razões Surf/Si 0,5 e 1,5. Nas demais razões, houve aumento em  $d$ . A amostra calcinada na razão Surf/Si 1,0 apresentou diminuição em  $d$ .

**Tabela XVII.** Distância interplanar ( $d$ ), parâmetro de cela unitária ( $a_0$ ) e área superficial dos silicatos e aluminossilicatos obtidos com HCl.

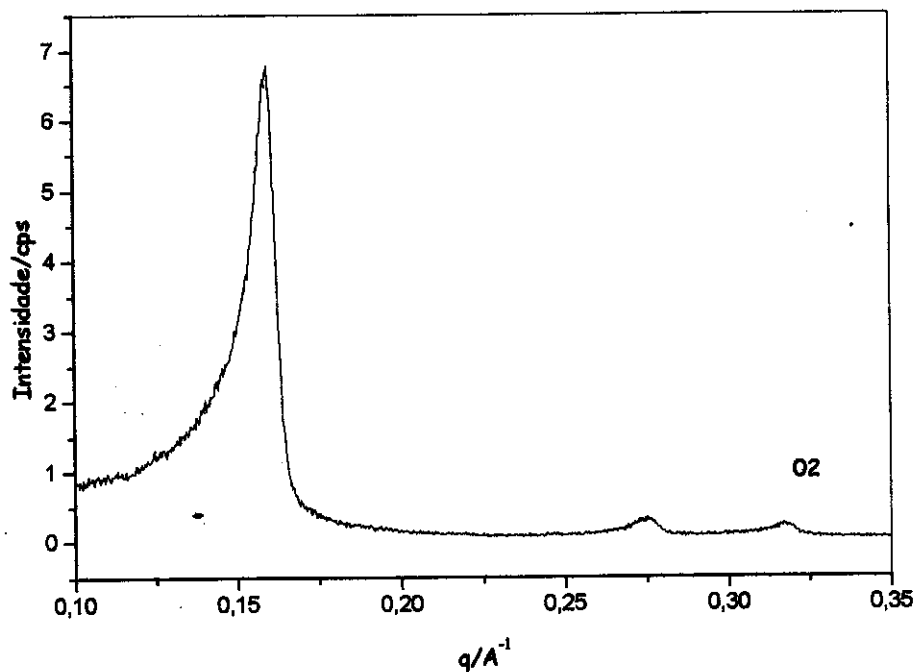
| Amostras                 | Razão<br>Surf/Si | $d$ ( $d_{100}$ )/nm |      |      |      | $a_0$ /nm |      |      |      | Área superficial<br>$m^2 \cdot g^{-1}$ |
|--------------------------|------------------|----------------------|------|------|------|-----------|------|------|------|----------------------------------------|
|                          |                  | P                    | 00   | 01   | 02   | P         | 00   | 01   | 02   |                                        |
|                          | 0,5              | 4,17                 | 4,39 | 4,04 | 4,67 | 4,82      | 5,07 | 4,66 | 5,39 | 1035                                   |
| <b>Silicatos</b>         | 1,0              | 3,91                 | 4,05 | 4,70 | 3,92 | 4,51      | 4,68 | 5,43 | 5,43 | 908                                    |
|                          | 1,5              | 4,27                 | 4,42 | 4,29 | -    | 4,93      | 5,10 | 4,95 |      | -                                      |
|                          | 2,0              | 4,38                 | 4,38 | 5,35 | -    | 5,06      | 5,06 | 6,18 |      | -                                      |
|                          | 0,5              | 4,17                 | 4,24 | -    | -    | 4,82      | 4,90 | -    | -    | -                                      |
| <b>Aluminossilicatos</b> | 1,0              | 4,14                 | 4,33 | -    | 4,51 | 4,78      | 5,00 | -    | 5,21 | 828                                    |
|                          | 1,5              | 4,13                 | 4,23 | -    | -    | 4,77      | 4,88 | -    | -    | -                                      |
|                          | 2,0              | 4,20                 | -    | -    | -    | 4,85      | -    | -    | -    | -                                      |

As Figuras 3.2.4.1 e 3.2.4.2 mostram os difratogramas característicos dos materiais P, 00 e 01 e o perfil de espalhamento do 02, respectivamente, obtidos na razão Surf/Si 1,0.

Para os materiais obtidos, **P** e **00**, com adição de alumínio, não foi possível identificar a mesofase por PXRD. Todas as amostras tiveram sua estrutura identificada por SAXS.



**Figura 3.2.4.1.** Difratomogramas dos silicatos obtidos com HCl na razão Surf/Si 1,0: **P**-hexagonal pobremente ordenado; **00** e **01**- hexagonal altamente ordenado.

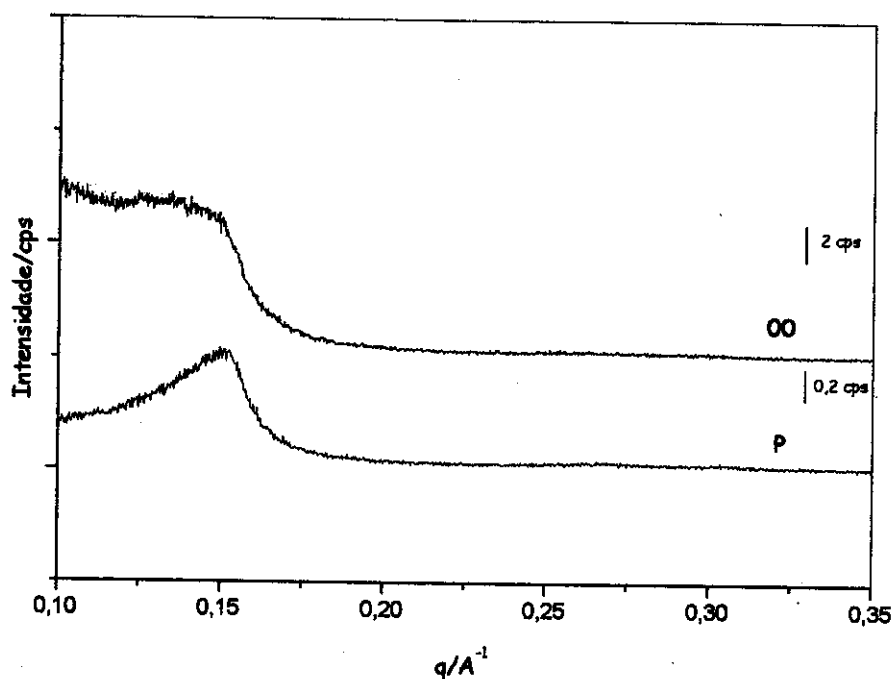


**Figura 3.2.4.2.** Espectro de SAXS do silicato **02** com HCl na razão Surf/Si 1,0.

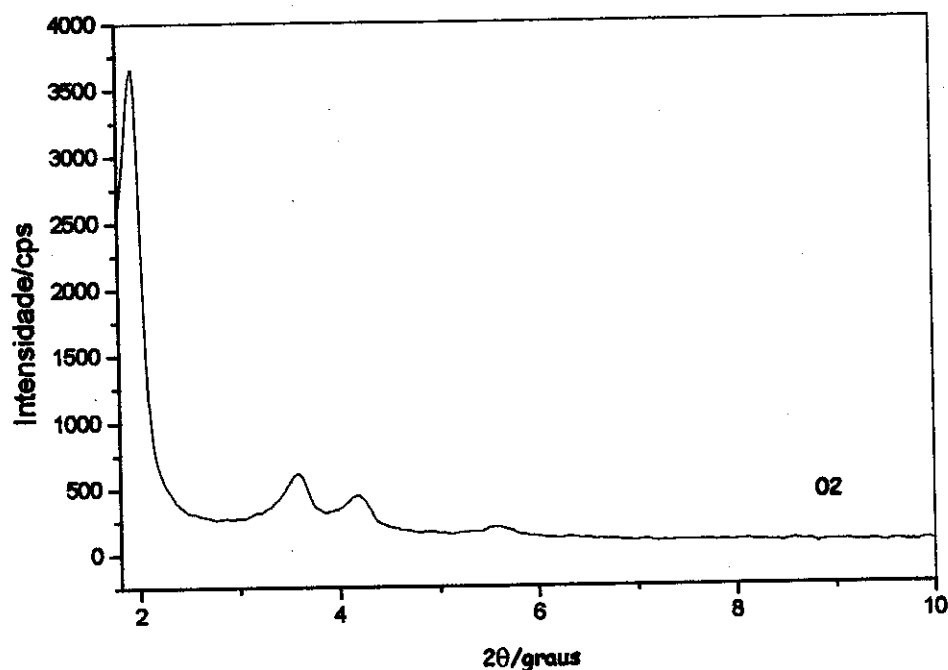


Os materiais **P** apresentaram espectros de espalhamento onde a mesofase hexagonal está pobremente ordenada para as razões Surf/Si 0,5, 1,5 e 2,0. Somente a razão Surf/Si 1,0 produziu material **P** em mesofase hexagonal altamente ordenada. Os materiais **00** produziram mesofases hexagonais pobremente ordenadas nas razões Surf/Si 0,5, 1,0 e 1,5, enquanto que a razão Surf/Si 2,0 produziu material amorfo.

O aluminossilicato **02** obtido na razão Surf/Si 1,0 teve sua estrutura hexagonal altamente ordenada identificada por PXRD. A **Figura 3.2.4.3** mostra os espectros de SAXS obtidos para as amostras **P** e **00** na razão Surf/Si 1,0, sugerindo a presença de tubos não organizados, e a **Figura 3.2.4.4** mostra o difratograma desta amostra calcinada.



**Figura 3.2.4.3.** Espectros de SAXS obtidos para os aluminossilicatos na razão Surf/Si 1,0, com HCl: **P** e **00**- mesofases hexagonais pobremente ordenados (h).



**Figura 3.2.4.4** Difratoograma de raios-X do aluminossilicato 02 obtido com HCl na razão Surf/Si 1,0: mesofase hexagonal altamente ordenada (H).

Verificou-se que houve aumento em  $d$  nas amostras 00 em relação as amostras P. A amostra 02 preparada na razão Surf/Si 1,0 teve aumento em seu  $d$  em relação a sua 00, conforme Tabela XIV.

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  forneceram as informações já discutidas para os silicatos e aluminossilicatos obtidos HI e HF. Os silicatos e aluminossilicatos exibiram perfis de TGA como descritos para os materiais obtidos com HF.

### 3.2.5 Ácido Nítrico

Este ácido produziu materiais **P** hexagonais mais pobremente ordenados nas razões Surf/Si 0,5 e 1,5, enquanto que nas demais razões o perfil de PXRD indicou material melhor ordenado, conforme **Tabela XVIII**.

**Tabela XVIII.** Silicatos e aluminossilicatos obtidos em diferentes razões Surf/Si com  $\text{HNO}_3$  \*.

| Amostra | Silicato |    |    |    | Aluminossilicato |    |    |    |
|---------|----------|----|----|----|------------------|----|----|----|
| Surf/Si | P        | 00 | 01 | 02 | P                | 00 | 01 | 02 |
| 0,5     | h        | H  | H  | H  | H                | H  | -  | H  |
| 1,0     | H        | H  | h  | H  | h                | h  | -  | H  |
| 1,5     | h        | H  | A  | -  | h                | A  | -  | -  |
| 2,0     | H        | H  | H  | -  | L+S              | A  | A  | -  |

H- hexagonal altamente ordenado; h- hexagonal pobremente ordenado ou presença de tubos; A- amorfo; \* - a mudança de cor indica que a fase do material foi identificada por SAXS.

Após TH, os difratogramas indicaram mesofases hexagonais altamente ordenadas. A extração destes materiais levou ao colapso das estruturas nos aluminossilicatos obtidos nas razões Surf/Si 1,5 e 2,0 e no silicato obtido na razão Surf/si 1,5. Na razão Surf/Si 0,5, a estrutura se manteve hexagonal, apresentando um perfil de PXRD que indica um sistema altamente ordenado. A **Tabela XIX** fornece os dados de análise elementar.

A quantidade de CTABr nos silicatos e aluminossilicatos variou muito de um material para outro. Para os silicatos a quantidade de  $\text{CTANO}_3$  foi relativamente alta nas razões Surf/Si 0,5 e 1,0, mas para as demais razões esta quantidade é mínima. A maior quantidade de alumínio incorporado foi de 28,1 na razão Surf/Si 1,0. A razão CTA/Si ficou entre 0,12 e 0,17 para os materiais hexagonais, enquanto que para aqueles que amorfizaram, ficou em 0,10.

**Tabela XIX.** Análise elementar das amostras 00 obtidas com  $\text{HNO}_3$ .

| Porcentagem em Massa |         |       |                    |            |                   |       |                    |       |            |
|----------------------|---------|-------|--------------------|------------|-------------------|-------|--------------------|-------|------------|
| Silicatos            |         |       |                    |            | Aluminossilicatos |       |                    |       |            |
| Surf/<br>Si          | CTA (S) | CTABr | CTANO <sub>3</sub> | CTA/<br>Si | CTA (S)           | CTABr | CTANO <sub>3</sub> | Si/Al | CTA/<br>Si |
| 0,5                  | 39,6    | 1,84  | 0,56               | 0,16       | 38,3              | 1,45  | -                  | 44,3  | 0,14       |
| 1,0                  | 37,7    | 0,85  | 0,50               | 0,15       | 35,2              | 0,41  | -                  | 28,1  | 0,13       |
| 1,5                  | 41,4    | 3,07  | 0,003              | 0,17       | 29,9              | 1,14  | -                  | 52,8  | 0,10       |
| 2,0                  | 33,6    | 0,27  | 0,003              | 0,12       | 26,6              | 14,22 | -                  | 41,7  | 0,10       |

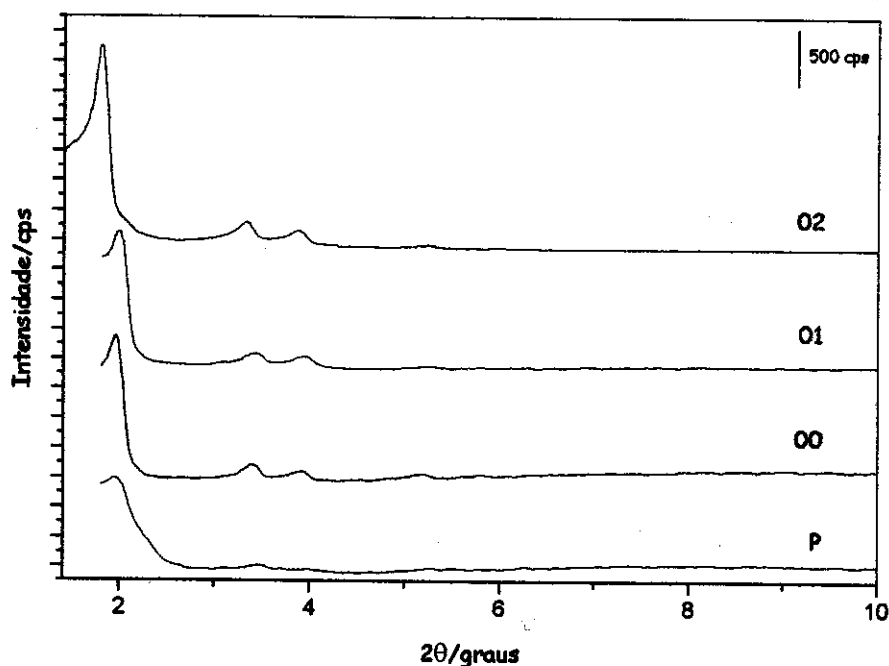
CTA(S)= surfactante no sólido; CTABr e CTANO<sub>3</sub> livres; razão Si/Al e razão CTA/Si.

A distância interplanar (Tabela XX) para os silicatos aumentou após tratamento hidrotérmico, indicado pelo aumento em  $d$  para os materiais preparados em todas as razões Surf/Si. Os silicatos extraídos, 01, com exceção da razão Surf/Si 1,5, que teve colapso em sua estrutura, mantiveram sua mesoestrutura hexagonal, ocorrendo diminuição em seu  $d$ . Os silicatos calcinados, 02, apresentam também preservação da estrutura, com diminuição em  $d$  para a razão Surf/Si 1,0, e aumento para a razão Surf/Si 0,5.

**Tabela XX.** Distância interplanar ( $d$ ), parâmetro de cela unitária ( $a_0$ ) e área superficial dos silicatos e aluminossilicatos obtidos com  $\text{HNO}_3$ .

[illegible]

A Figura 3.2.5.1 mostra os perfis de PXRD para os silicatos obtidos com  $\text{HNO}_3$  na razão Surf/Si 0,5.



**Figura 3.2.5.1.** *Perfis de PXRD para os silicatos obtidos com  $\text{HNO}_3$ , razão Surf/Si 0,5: P- hexagonal pobremente ordenado (h); 00, 01 e 02- hexagonais altamente ordenados (H).*

Os aluminossilicatos obtidos nas razões Surf/Si 0,5, 1,0 e 1,5, apresentaram mesoestrutura hexagonal, com colapso da estrutura no material 00 obtido na razão 1,5. Os materiais obtidos nas razões Surf/Si 0,5 e 1,0, após calcinados conservaram sua estrutura hexagonal, ainda melhor organizadas. Na razão Surf/Si 2,0, houve a formação de mistura de fases no P e amorfização do material após tratamento hidrotérmico.

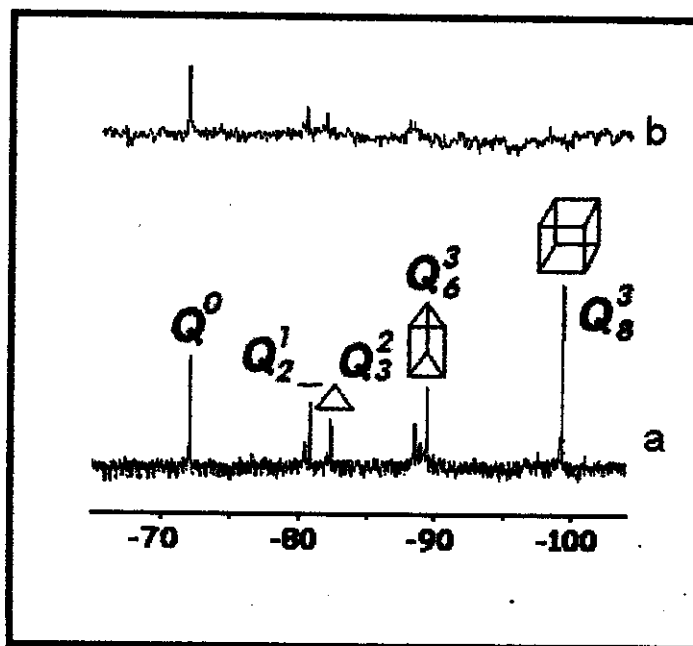
A distância interplanar para os aluminossilicatos após tratamento hidrotérmico aumentou em relação à de seus precursores. Os aluminossilicatos calcinados, 02, também tiveram aumento em  $d$ .

A espectroscopia de infravermelho dos silicatos e aluminossilicatos hexagonais obtidos com  $\text{HNO}_3$  revelou a presença de uma banda forte, estreita e intensa na região de

1381-1385  $\text{cm}^{-1}$ . Esta absorção é relativa a deformação da ligação  $[\text{O}=\text{N}-\text{O}]$  que produz duas bandas de absorção no IV: entre 1450 e 1570  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1300 e 1370  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>(115)</sup> Uma banda de absorção fraca na região de 1560  $\text{cm}^{-1}$  foi observada para esses materiais, enquanto que a banda em 1381  $\text{cm}^{-1}$  foi observada em materiais obtidos com  $\text{HNO}_3$  por outros pesquisadores.<sup>(6,56)</sup> Ressonância magnética nuclear de silício e alumínio forneceram as informações já discutidas para os silicatos e aluminossilicatos obtidos com HI e HF. Os perfis de TGA foram semelhantes aos descritos para os materiais hexagonais e com mistura de fases obtidos com HF e HI.

### 3.3. Estudos de Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ , em solução, do Precursor de Silicato e Intermediários de Reação com adição de Alumínio- Considerações Mecanísticas.

Para determinar o efeito do grau de polimerização e da basicidade do precursor de silicato na formação da interface orgânico/inorgânico e assim da mesofase, foram realizados estudos de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , da solução de silicato de tetrametilamônio,  $1,5\text{mol.L}^{-1}$  em  $\text{SiO}_2$ , razão TMA/Si 1,0, em pH 12,4-12,6, **Figura 3.3.1**. Não houve a adição de agentes preservantes de estrutura, como álcoois e aminas primárias, que reduzem a variedade de estruturas de silicato presentes, promovendo a formação de anéis duplos.<sup>(116,117)</sup> Os sinais obtidos são referenciados em relação ao TMS.



**Figura 3.3.1.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN de a) solução de silicato de tetrametilamônio,  $1,5\text{mol.L}^{-1}$ , TMA/Si 1,0; b) adição da suspensão de CTABr 33% em peso, razão CTA/Si 1,0 à solução do espectro a.

O espectro a da **Figura 3.3.1** mostra que esta solução é composta de várias espécies de silicato como monômero,  $\text{Q}^0$ , dímero,  $\text{Q}_2^1$ , trímero linear,  $\text{Q}^1\text{Q}^2\text{Q}^1$ , trímero cíclico,  $\text{Q}_3^2$ , tetrâmero linear,  $\text{Q}^1\text{Q}^2\text{Q}^2\text{Q}^1$ , tetrâmero cíclico,  $\text{Q}_4^2$ , hexâmero prismático,  $\text{Q}_6^3$  e o octâmero cúbico,  $\text{Q}_8^3$ .<sup>(53,117)</sup> Os deslocamentos químicos destas espécies estão na **Tabela XX**.

**Tabela XX.** Deslocamentos químicos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN das espécies de silicato em solução.

| Espécie                                                                                                    | Composição <sup>a</sup>     | Deslocamento químico/ppm                    | Literatura             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|------------------------|
| Monômero, $\text{Q}^0$                                                                                     | $\text{Q}^0$                | -72,0                                       | -72,4 <sup>(53)</sup>  |
| Dímero, $\text{Q}^1\text{Q}^1$<br>Trímero e Tetramero, $\text{Q}^1$                                        | $\text{Q}^1$                | -80,9 (dímero), -80,5 (trímero e tetramero) | -81,0 <sup>(53)</sup>  |
| Trímero linear, $\text{Q}^1\text{Q}^2\text{Q}^1$<br>Tetramero linear, $\text{Q}^1(\text{Q}^2)_2\text{Q}^1$ | $\text{Q}^2$                | -88,9 (trímero), -89,1 (tetramero)          | -88,4 <sup>(118)</sup> |
| Trímero cíclico, $\text{Q}_3^2$                                                                            | $\text{Q}_{\text{cic-3}}^2$ | -82,4                                       | -82,7 <sup>(53)</sup>  |
| Tetramero cíclico, $\text{Q}_4^2$                                                                          | $\text{Q}_{\text{cic-4}}^2$ | -88,3                                       | -88,2 <sup>(53)</sup>  |
| Hexâmero prismático, $\text{Q}_6^3$                                                                        | $\text{Q}_6^3$              | -89,6                                       | -90,0 <sup>(53)</sup>  |
| Octâmero cúbico, $\text{Q}_8^3$                                                                            | $\text{Q}_8^3$              | -99,2                                       | -99,9 <sup>(53)</sup>  |

<sup>a</sup>Em termos de núcleos de  $^{29}\text{Si}$  observáveis na ressonância magnética nuclear

O espectro b da Figura 3.3.1 mostra o efeito da adição da suspensão aquosa de CTABr, 33% em peso, razão CTA/Si 1,0, que produz a imediata precipitação de um sólido branco. Observa-se no espectro do sobrenadante, o total desaparecimento do sinal devido ao  $\text{Q}_8^3$ , indicando que ocorre a precipitação total e preferencial do octâmero cúbico, somado à aproximadamente 94% das espécies  $\text{Q}_6^3$  e 94% das espécies  $\text{Q}^1$  e  $\text{Q}^2$ . Nota-se que o monômero permanece em solução. A Tabela XXI traz as concentrações relativas das espécies em solução.

**Tabela XXI.** Concentração relativa das espécies de silicato.

| Solução                         |            | Espécies       |                |                           |              |
|---------------------------------|------------|----------------|----------------|---------------------------|--------------|
|                                 |            | $\text{Q}_8^3$ | $\text{Q}_6^3$ | $\text{Q}^2 + \text{Q}^1$ | $\text{Q}^0$ |
| a.) Silicato de TMA, TMA/Si 1,0 | %          | 50             | 15             | 19                        | 16           |
|                                 | Proporção* | 3,2            | 0,97           | 1,25                      | 1,00         |
| b.) + CTABr, CTA/Si 1,0         | %          | 0              | 12             | 14                        | 74           |
|                                 | Proporção  | 0              | 0,16           | 0,19                      | 1,00         |

\*normalizado em relação ao monômero.

Espécies monoméricas e diméricas têm valores de  $\text{pK}_a$  em 9,5 e 10,7,<sup>(27)</sup> respectivamente. No pH da solução (12,4-12,6), estas espécies estão parcialmente



protonadas, enquanto que oligômeros maiores,  $Q_6^3$  e  $Q_8^3$  (anéis duplos de três e quatro membros, D3R e D4R), estão totalmente desprotonados nesse pH porque têm um  $pK_a$  de 6,5.

As espécies D4R e D3R possuem maior densidade de carga e como interagem fortemente com o  $CTA^+$ , através de ligação iônica, são retirados preferencialmente da solução. A Figura 3.3.2 mostra que essas espécies D4R e D3R, aparecem no sólido, seja em baixa ou alta concentração relativa de  $CTA^+$ .

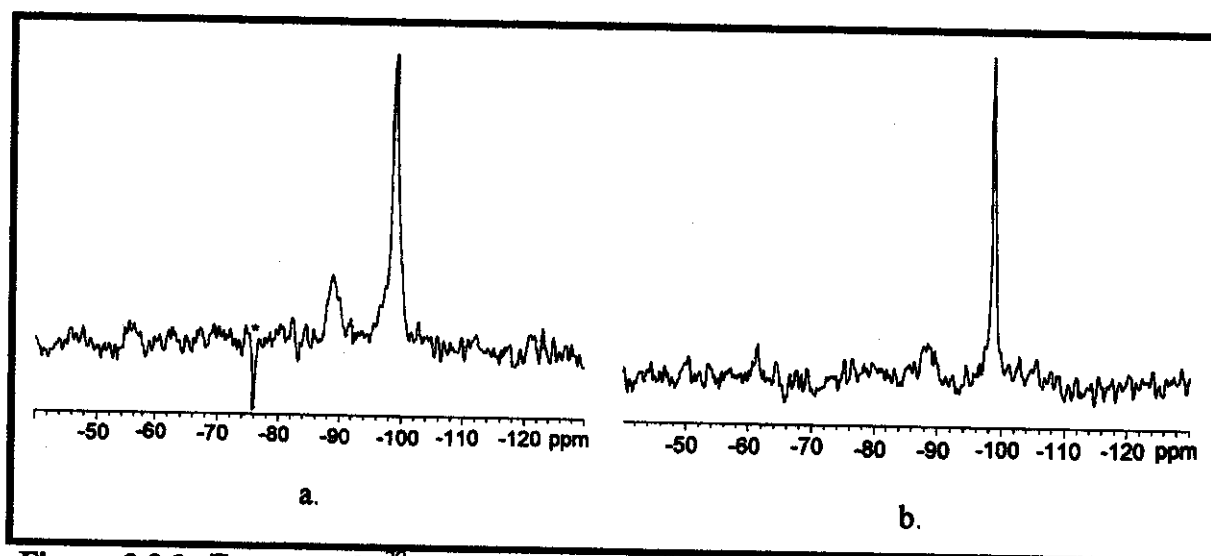


Figura 3.3.2. Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -MAS HPDEC RMN dos sólidos precipitados de soluções de silicato de tetrametilamônio,  $1,5\text{mol.L}^{-1}$ , TMA/Si 1,0, com CTABr 33% em peso: a.) CTA/Si 1,0; b.) CTA/Si 2,0. O asterisco no espectro a.) indica a metade da faixa de frequências observadas.

A não observação das espécies menores no sólido indica que sua reunião na interface CTA/silicato favorece um início de polimerização. Espécies  $Q^4$  não foram observadas no sólido, somente espécies  $Q^3$ , indicando que neste estágio da reação, a polimerização não progride além desta última espécie.

A adição dos ácidos fluorídrico, acético, clorídrico e nítrico acelera a polimerização e a mesofase hexagonal é obtida após a cristalização hidrotérmica, extração em Soxhlet ou calcinação dessas amostras.

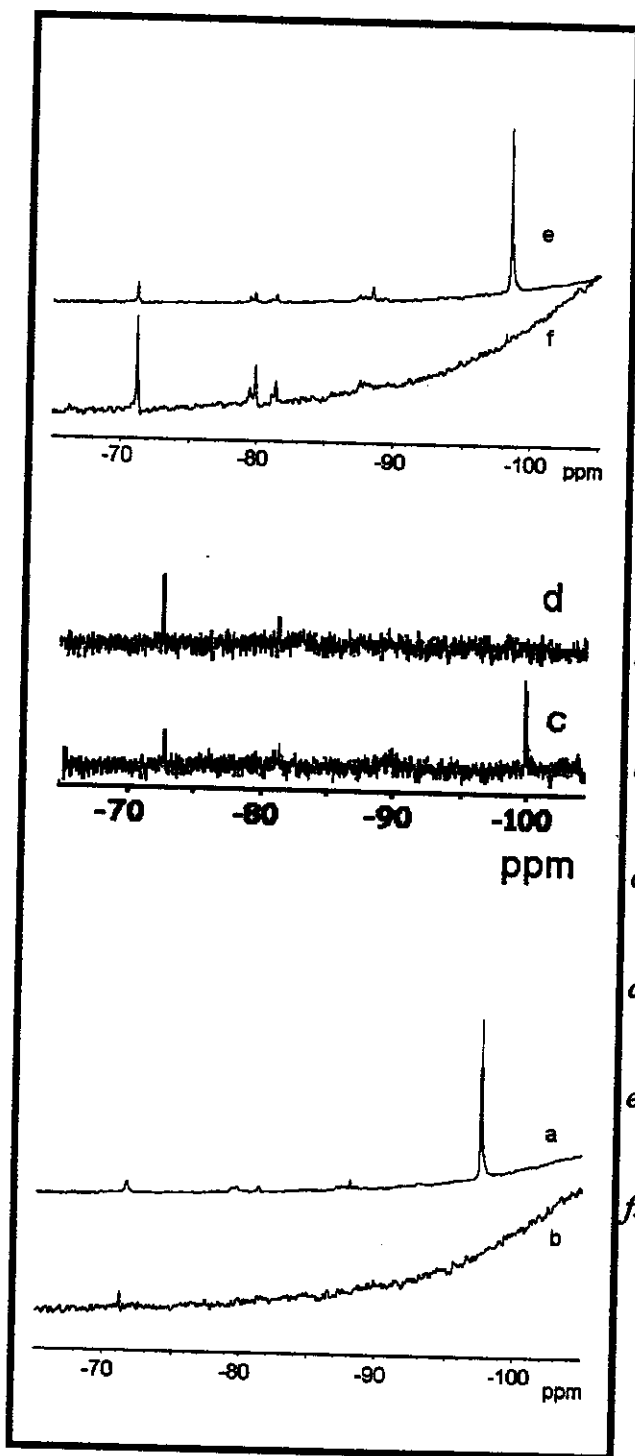
A adição de íons alumínio ao sistema provoca modificações de variados graus de importância, dependendo da quantidade de alumínio adicionado. A Figura 3.3.3 mostra os

espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN da solução de silicato de tetrametilamônio,  $1,5\text{mol.L}^{-1}$ , pH 12,4-12,6, onde quantidades diferentes de isopropóxido de alumínio foram adicionados de maneira a obter razões Si/Al de 10, 30 e 60 na solução. Nesta etapa não há precipitação de nenhum sólido.

No pH da solução, entre 12,4 e 12,6, a única espécie de alumínio presente é o íon aluminato,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , que sendo uma espécie aniônica deve reagir mais rapidamente e melhor com aquelas espécies de silicato que têm menor densidade de carga, como o dímero,  $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{-2}$ . Nesse pH, o monômero tem uma densidade de carga de  $-2$ ,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{-2}$ . Como não se encontrou na literatura, qual a formulação dos trímeros, linear e cíclico, e sabendo que nesse pH, geralmente as espécies mais polimerizadas têm  $\text{pK}_a$  menor, supõe-se que o  $\text{pK}_a$  do trímero linear esteja entre 9 e 10, pouco abaixo do dímero, na direção das espécies mais polimerizadas. Deve-se ressaltar que o  $\text{pK}_a$  da superfície da sílica é 7,0.<sup>(27)</sup>

Assim, o trímero estaria protonado nesse pH e teria uma densidade de carga próxima a 1, podendo portanto reagir com a espécie de alumínio, como observado por McCornick e colaboradores.<sup>(119)</sup> Ânions D4R da solução de tetrametilamônio não reagem com ânions aluminato a temperatura ambiente<sup>(120-21)</sup> porque são protegidos do ataque dos ânions aluminato pela água que clatrata os cátions  $\text{TMA}^+$  ao redor dos ânions D4R.<sup>(122)</sup> Esta idéia é suportada pela baixa velocidade de troca dos átomos de silício entre ânions D4R e as espécies menores de silicato.<sup>(121)</sup> O trímero cíclico, no entanto, deve ter um  $\text{pK}_a$  maior que o trímero linear<sup>(123)</sup> por que, em média, os grupos OH estão mais próximos uns dos outros, causando uma interação mais forte.<sup>(123)</sup> Devem portanto, estar tão protonados no pH da reação quanto o dímero.

Observando os espectros da Figura 3.3.3, nota-se que a adição do alumínio causa o alargamento das linhas e um pequeno deslocamento (*ca* 1ppm) dos sinais correspondentes ao monômero, dímero, trímeros e tetrâmeros em relação a solução de silicato de tetrametilamônio. Somente o sinal devido ao octâmero cúbico não muda significativamente. Segundo Bell<sup>(124)</sup>, quando um átomo de silício é trocado por um átomo de alumínio, ocorre um deslocamento do sinal por aproximadamente 5 ppm para campo baixo, em relação ao sinal da espécie sem substituição.



**Figura 3.3.3.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -RMN das soluções sobrenadantes das reações de silicato de tetrametilamônio,  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ , TMA/Si 1,0, nas quais diferentes quantidades de isopropóxido de alumínio foram adicionadas, seguidas da suspensão de CTABr a 33% p/p, mantendo CTA/Si 1,0.

- Silicato de tetrametilamônio, com alumínio, Si/Al= 10;
- Solução do item a, após adição de CTABr;
- Silicato de tetrametilamônio, com alumínio, Si/Al=30;
- Solução do item c, após adição de CTABr;
- Silicato de tetrametilamônio, com alumínio, Si/Al=60;
- Solução do item e, após adição de CTABr.

Somente no espectro a da Figura 3.3.3, razão Si/Al 10 é que se observa o aparecimento de um pequeno sinal em -93ppm, indicando que numa fração muito pequena de anéis duplos D4R houve substituição de um átomo de silício por um átomo de alumínio. O alargamento dos sinais e o não aparecimento de sinais definidos que pudessem identificar

com certeza a substituição nesses oligômeros, sugere que ocorre uma troca muito rápida entre silício e alumínio nas espécies menores.<sup>(118)</sup>

Adicionando-se a suspensão aquosa de CTABr, 33% em peso, a essas soluções com diferentes razões Si/Al e mantendo-se constante a razão CTA/Si 1,0, novamente observou-se a imediata precipitação de um sólido branco com aparência de algodão.

Os espectros b, d e f da Figura 3.3.3 mostram as espécies observadas no sobrenadante após retirado o sólido formado. A Tabela XXII fornece a composição das soluções sobrenadantes quanto às espécies que permanecem em solução conforme a quantidade de alumínio adicionado.

Observando a Tabela XXII, nota-se que na razão Si/Al 60, todas as espécies de silicato presentes na solução original são precipitadas, em menor ou maior quantidade, porém nenhuma delas totalmente. Até mesmo o octâmero cúbico, que na ausência de alumínio, precipita totalmente com adição de  $\text{CTA}^+$ , permanece em pequena quantidade em solução. Pode-se atribuir isto à saturação do arranjo de  $\text{CTA}^+$  com espécies menores, o que impediria a completa precipitação do octâmero. Sugere-se que isto ocorre por que a pequena quantidade de alumínio presente não produz uma polimerização rápida, então espécies pequenas de aluminossilicato precipitam aleatoriamente sobre o arranjo de  $\text{CTA}^+$ , polimerizando paralelamente a superfície, impedindo assim a ligação de parte dos anéis duplos D3R e, principalmente, D4R.

Aumentando a razão Si/Al para 30, ou seja, adicionando mais alumínio à solução, nota-se que o octâmero cúbico, o hexâmero prismático e as espécies cíclicas são precipitadas quantitativamente e seletivamente. As espécies  $Q^1$  e  $Q^2$ , dímero, trímeros e tetrameros lineares são também precipitados, no entanto, não quantitativamente, permanecendo uma parte em solução, juntamente com parte do monômero.

Na razão Si/Al 10, espectro b da Figura 3.3.3, observa-se o desaparecimento de todas as espécies com exceção do monômero, que permanece em solução.

A substituição de um átomo de silício (IV) por um átomo de alumínio (III) na rede de silicato, gera uma carga negativa. Quanto maior a quantidade de alumínio incorporado à rede, maior a quantidade de cargas negativas geradas (mais pontos de interação), que produzindo uma forte interação iônica com cátions  $\text{CTA}^+$ , são preferencialmente precipitados da solução.

Tabela XXII. Concentração relativa das espécies de silicato

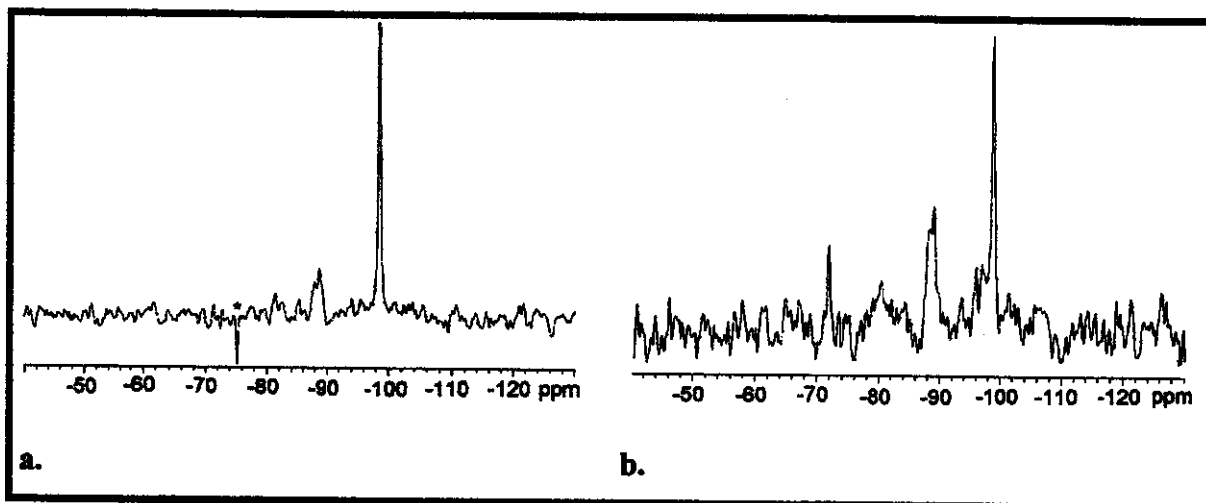
| Solução de silicato de tetrametilamônio 1,5 mol L <sup>-1</sup> ,<br>TMA/Si = 1,0 |                        | Espécies                    |                             |                                 |                |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------|
|                                                                                   |                        | Q <sub>8</sub> <sup>3</sup> | Q <sub>6</sub> <sup>3</sup> | Q <sup>2</sup> + Q <sup>1</sup> | Q <sup>0</sup> |
| a.) Si/Al= 10                                                                     | %                      | 34                          | 23                          | 29                              | 14             |
|                                                                                   | Proporção <sup>a</sup> | 2,4                         | 1,6                         | 2,0                             | 1,0            |
| b.) solução do item a                                                             | %                      | 0                           | 0                           | 0                               | 100            |
| + CTABr, CTA/Si = 1,0                                                             |                        |                             |                             |                                 |                |
|                                                                                   | Proporção              | 0                           | 0                           | 0                               | 1,0            |
| c.) Si/Al= 30                                                                     | %                      | 53                          | 19                          | 15                              | 13             |
|                                                                                   | Proporção              | 4,0                         | 1,4                         | 1,1                             | 1,0            |
| d.) solução do item c                                                             | %                      | 0                           | 0                           | 34                              | 66             |
| + CTABr, CTA/Si = 1,0                                                             |                        |                             |                             |                                 |                |
|                                                                                   | Proporção              | 0                           | 0                           | 0,52                            | 1,0            |
| e.) Si/Al= 60                                                                     | %                      | 63                          | 15                          | 15                              | 7              |
|                                                                                   | Proporção              | 8,7                         | 2,0                         | 2,0                             | 1,0            |
| f.) solução do item e                                                             | %                      | 6                           | 7                           | 41                              | 46             |
| + CTABr, CTA/Si = 1,0                                                             |                        |                             |                             |                                 |                |
|                                                                                   | Proporção              | 0,12                        | 0,16                        | 0,88                            | 1,0            |

<sup>a</sup>Normalizado em relação ao monômero

Portanto, as espécies não oligoméricas reagem preferencialmente com as espécies Al(OH)<sub>4</sub><sup>-3</sup>, formando ânions aluminossilicato. As espécies oligoméricas, anéis duplos de três e quatro membros, além do monômero, Q<sup>0</sup>, têm menor probabilidade de reação, nestas condições.

Concluindo, o arranjo de CTA<sup>+</sup> precipita ligado a espécies oligoméricas puramente silícicas, ou seja, com grande densidade de carga e com espécies onde o alumínio foi incorporado. Quanto maior a quantidade de alumínio incorporado às espécies menores, maior será sua precipitação, conforme verifica-se nos espectros a e b, Figura 3.3.4, de <sup>29</sup>Si-MAS RMN dos sólidos obtidos, de soluções de silicato de tetrametilamônio onde

isopropóxido de alumínio foi adicionado para fornecer uma razão Si/Al 30 e diferentes quantidades de CTABr para ter CTA/Si 1,0 e 2,0.

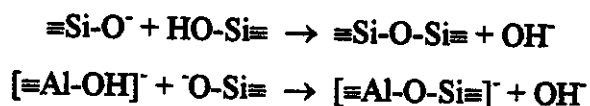


**Figura 3.3.4.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$ -MAS HPDEC RMN dos sólidos precipitados de soluções de silicato de tetrametilamônio,  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ , TMA/Si=1,0, onde isopropóxido de alumínio foi adicionado para fornecer Si/Al 30 e: a. suspensão de CTABr para CTA/Si 1,0; b. suspensão de CTABr para CTA/Si 2,0. O asterisco no espectro a. indica a metade da faixa de frequências examinada.

No espectro b (Figura 3.3.4), razão CTA/Si 2,0, onde há um grande excesso de  $\text{CTA}^+$ , precipitam todas as espécies, o octâmero cúbico e o hexâmero prismático, especialmente, mas também o dímero, trímero e tetrâmeros lineares, em aproximadamente -80ppm. Até uma pequena quantidade de monômero é precipitada, em aproximadamente -71ppm. Diminuindo a razão CTA/Si para 1,0, espectro a (Figura 3.3.4), diminui-se a quantidade de  $\text{CTA}^+$  que precipita novamente o octâmero cúbico, o hexâmero prismático, e em menor grau, o dímero, o trímero e tetrâmeros lineares, que aparecem no espectro em aproximadamente -82ppm. Isto mostra que a incorporação do alumínio causa uma melhor interação das espécies de aluminossilicato com o arranjo de  $\text{CTA}^+$  do que o silicato puro desde que exista  $\text{CTA}^+$  em quantidade suficiente para interação (Figura 3.3.2).

Como a polimerização das espécies de aluminossilicato é rápida<sup>(125)</sup> e estando elas muito próximas umas das outras na superfície do arranjo de  $\text{CTA}^+$ , é a partir da precipitação das espécies que se acredita, comece a polimerização. Conforme as espécies se

tornam maiores, mais lenta fica a polimerização e portanto, sobre o arranjo de  $\text{CTA}^+$ , a polimerização e a retenção do íon alumínio no silicato é rápida e significativa. A polimerização diminui a densidade de carga nas espécies de silicato e aluminossilicato, segundo as reações abaixo:



Portanto, uma menor quantidade de surfactante é necessária para estabilizar a fase inorgânica.

No pH de envelhecimento, 10,8, ocorre principalmente a protonação do dímero, mas também do monômero, enquanto que as espécies D3R e D4R que ainda estiverem em solução permanecerão ainda desprotonados. Observando as reações acima, facilmente conclui-se que diminuindo o pH, aumenta-se a polimerização das espécies. Assim sendo, no pH 10,8 a polimerização das espécies organizadas pelo arranjo de  $\text{CTA}^+$  é aumentada, incorporando ainda mais alumínio no material. Portanto, a densidade de carga na fase inorgânica diminui mais ainda, necessitando uma menor quantidade de  $\text{CTA}^+$  para estabilização da estrutura.

O aquecimento posterior ao abaixamento do pH, despolimeriza os ânions D4R em espécies menores como monômero, dímero e trímeros<sup>(121,126)</sup>. Estas espécies retornam à solução para se juntar às espécies que ali permaneceram. Como a presença de alumínio no anel duplo do silicato de tetrametilamônio é insignificante, a solução é enriquecida em silicato.

É a partir destes processos de polimerização e diminuição da densidade de carga que se explica porque não se observa a formação de misturas de fases, isto é, da fase lamelar do surfactante, em razões  $\text{CTA}/\text{Si}$  0,5. Com uma baixa concentração de surfactante, todo ele é necessário para manter o arranjo hexagonal. Somente quando o ácido adicionado é HI, é que se observam mistura de fases. Isto porque o íon iodeto tem uma interação muito forte com o  $\text{CTA}^+$ ,<sup>(126)</sup> que, produzindo  $\text{CTAI}$  insolúvel, causa o deslocamento das espécies de silicato do arranjo de  $\text{CTA}^+$ .

A adição de ácido nítrico, quando a razão CTA/Si é 2,0, causa a formação de mistura de fases (lamelar do surfactante e um silicato não organizado). O nitrato é um ânion que se liga mais fortemente ao  $\text{CTA}^+$  do que o íon brometo.<sup>(126)</sup> Portanto, interage mais efetivamente com o cátion, causando o deslocamento do íon brometo que ainda não tenha sido substituído por silicato ou aluminossilicato. Conforme a polimerização progride, vai ocorrendo a diminuição da densidade de carga da rede inorgânica e assim, um excesso de  $\text{CTA}^+$  em relação às cargas negativas está presente e portanto, pode ser expulso do sólido ficando livre para permanecer em solução. Quando isso ocorre, dependendo da sua concentração, ele pode ficar como monômero ou como arranjo micelar, uma vez que sua concentração, agora, é menor do que a inicial. Este  $\text{CTA}^+$  que retorna à solução pode reagir de duas maneiras: se associar com o  $\text{NO}_3^-$ , porque nesse caso, provavelmente as espécies de silicato em solução, razoavelmente protonadas e puramente silícicas, não consigam competir com o  $\text{NO}_3^-$  pelo  $\text{CTA}^+$ , permanecendo então o  $\text{CTANO}_3$  no sólido como um sal. A outra possibilidade é o  $\text{CTA}^+$  se associar com o  $\text{Br}^-$  que está em excesso na solução, produzindo  $\text{CTABr}$ .

O monômero, dímero e trímeros protonados em solução reagem com a fase inorgânica que está em processo de polimerização e que, como é composta de oligômeros maiores, têm um  $\text{pK}_a$  menor e portanto, permanecem desprotonados nesse pH. Parece haver portanto uma colaboração, tanto da fase inorgânica quanto da orgânica, que favorece a maior polimerização do silicato quando o surfactante é expulso da interface CTA/silicato, porque a polimerização é parcialmente inibida pela estabilização causada pelo  $\text{CTA}^+$ .

O ácido fluorídrico também produziu mistura de fases. O ânion fluoreto, diferentemente do ânion nitrato, não se liga tão fortemente ao  $\text{CTA}^+$ ,<sup>(127)</sup> logo sua influência deve ocorrer na fase inorgânica. É conhecido que o íon fluoreto é capaz de se ligar de uma maneira muito eficiente ao íon de silício, deslocando  $\text{OH}$  ou o  $\text{O}^-$ .<sup>(128)</sup> Se isto está ocorrendo na fase inorgânica, então a densidade de carga da rede em processo de crescimento, está diminuindo sem haver necessariamente uma extensa polimerização. Para cada  $\text{Si-F}$  gerado em substituição a um  $\text{Si-O}^-$ , um cátion  $\text{CTA}^+$  é liberado para a solução, ficando disponível para se ligar ao íon brometo que também está em solução, formando  $\text{CTABr}$  e portanto produzindo uma mistura de fases. Deve-se ressaltar que para o caso do íon fluoreto este



efeito é mais importante, já que a formação de mistura de fases ocorre nas razões CTA/Si 1,5 e 2,0, enquanto que para o íon nitrato, somente na razão CTA/Si 2,0.

A decomposição dos anéis duplos D4R e D3R e polimerização nesse sistema são intensificados no tratamento hidrotérmico, quando a mistura reacional é mantida a 150°C por 66 horas. As razões Si/Al aumentaram nas amostras 00 preparadas com HF e com HNO<sub>3</sub>, na razão CTA/Si 2,0, são superiores à razão Si/Al no gel. Isto indica que houve uma menor inclusão das espécies de alumínio em relação às de silicato. A outra amostra 00, que produziu mistura de fases foi preparada com HF, na razão CTA/Si 1,5 apresenta diminuição na razão Si/Al em relação ao gel, o que significa dissolução do retículo formado até então, preferencialmente das espécies silícicas. Nesse caso, o que pode estar ocorrendo é que os anéis duplos D4R e D3R que ainda estavam intactos, são dissolvidos, fornecendo espécies menores à solução que, protonadas no pH 10,8, têm pouca tendência à polimerização ou à ligação com o CTA<sup>+</sup>.

Os silicatos e aluminossilicatos obtidos com os ânions Cl<sup>-</sup> e Ac<sup>-</sup> não produziram misturas de fases. Estes ânions como o F<sup>-</sup> não conseguem deslocar o Br<sup>-</sup> ligado ao CTA<sup>+</sup>,<sup>(127)</sup> porque têm uma fraca interação com este cátion e portanto não exercem influência direta na formação das mesofases.

#### 4. CONCLUSÕES FINAIS

Partindo de silicato de tetrametilamônio e brometo de cetiltrimetilamônio obteve-se:

→ Silicatos mesoporosos com estrutura hexagonal em todas as razões Surf/Si estudadas, nos materiais recém-sintetizados, na presença dos ácidos fluorídrico, clorídrico, nítrico e acético. Os ânions  $F^-$ ,  $Cl^-$  e  $Ac^-$  não são capazes de deslocar  $Br^-$  ou as espécies de silicato do  $CTA^+$ , portanto não exercem influência na obtenção destas mesofases. O ânion  $NO_3^-$  é capaz de deslocar o  $Br^-$ , pois interage fortemente com o  $CTA^+$ . Mas a interação das espécies de silicato é tão forte, que o  $NO_3^-$  não é capaz de deslocá-las da superfície do arranjo micelar. Ao contrário, o ácido iodídrico produziu silicatos com misturas de fases em qualquer razão Surf/Si. O ânion  $I^-$  se liga fortemente ao  $CTA^+$ , deslocando o  $Br^-$  e espécies de silicato, formando CTAI insolúvel que fica retido na estrutura. A extração e calcinação do direcionador produziram a formação de estruturas hexagonais.

→ Aluminossilicatos mesoporosos com estrutura hexagonal em qualquer razão Surf/Si, nos materiais recém-sintetizados, na presença dos ânions  $Cl^-$  e  $Ac^-$ . Os ânions  $NO_3^-$  e  $F^-$  produziram misturas de fases na razão Surf/Si 2,0. Nesta razão há um excesso de  $CTA^+$  e além disso a interação e polimerização das espécies de aluminossilicato é mais rápida do que no caso dos silicatos, expulsando  $CTA^+$  da estrutura que fica livre para formar  $CTANO_3$  e/ou  $CTABr$ . O ânion  $F^-$  produziu mistura de fases também na razão Surf/Si 1,5, isto porque este íon forma facilmente ligações Si-F. A formação destas ligações acaba por diminuir a densidade de carga da rede inorgânica que está em crescimento, liberando assim  $CTA^+$  para a solução que se liga novamente ao  $Br^-$  formando  $CTABr$  cristalino. Esta formação é favorecida também pelo aumento na concentração de  $CTA^+$  em relação a sua concentração inicial no gel.

→ Dos ânions estudados,  $Ac^-$  produziu silicatos e aluminossilicatos hexagonais mais organizados, mais bem polimerizados, conservando suas estruturas após remoção do direcionador.

Os estudos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN em estado líquido do precursor de silicato mostraram que o arranjo de  $\text{CTA}^+$  precipita ligado às espécies oligoméricas (D4R e D3R), ou seja, com grande densidade de carga. Ao adicionar-se alumínio à solução de silicato de tetrametilamônio, este reage preferencialmente com as espécies menores, como o monômero, o dímero e os trímeros, formando aluminossilicatos. Estas espécies onde o metal foi incorporado precipitam ligados ao  $\text{CTA}^+$ . Quanto maior a quantidade de alumínio incorporado, maior será a precipitação das espécies de aluminossilicato.

**5. BIBLIOGRAFIA**

- [1] - Breck D.W., *Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry, and Use*. New York : John Wiley & Sons, 1974, 4, 11, 46.
- [2]- Giannetto G.P., *Zeolitas. Características, Propriedades e Aplicaciones Industriales*. Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 1990, 3.
- [3]- Vaughan D.E.W., Molecular Sieves Zeolites: A Historical Perspective. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry.*, Alberti, G., Bein, T., ed.; Elsevier Science Ltd., UK, vol. 7, 1996, 379.
- [4]- Kessler H., Synthesis of Molecular Sieves. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry.*, Alberti, G., Bein, T., ed.; Elsevier Science Ltd., UK, vol. 7, 1996, 425.
- [5]- McCusker L.B., Structural Aspects of Molecular Sieves. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry.*, Alberti, G., Bein, T., ed.; Elsevier Science Ltd., UK, vol. 7, 1996, 393.
- [6]- Corma A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373.
- [7]- Casci J.L.; The Preparation and Potencial Applications of Ultra-Large Pore Molecular Sieves: A Review. Advanced Zeolite Science and Applicatons. In *Studies in Surface Science and Catalysis*. Jansen, J.C., Stöcker, M., Karge, H.G., ed., Vol. 85, Amsterdam, 1994, 329.
- [8]- Davis M.E, Montes C., Garces J.M., Synthesis of VPI-5. In *Zeolite Syntesis*, Occelli M., Robson H., ed., American Chemical Society, Los Angeles, 1989, 291.
- [9]- Kawi S., Lai M.W., More Economical Synthesis os Mesoporous MCM-41. *Chemtech* 1998, 26.
- [10]- Estermann M., McCusker, L.B., Baerlocher, C., Merrouche A., Kessler H., A Synthetic Gallophosphate Molecular-Sieve with a 20-Tetrahedral-Atom Pore Opening. *Nature* 1991, 352, 320.
- [11]- Behrens P., Stucky G.D., Novel Material Based on Zeolites. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry.*, Elsevier Science Ltd., UK, vol. 7, 1996, 721.
- [12]- Kuroda K., Fukushima Y., Inagaki S.; Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1993, 680.

- [13]- Terasaki O., Fukushima Y., Sakamoto Y., Inagaki S. Pore Wall of a Mesoporous Molecular Sieve Derived from Kanemite. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2089.
- [14]- Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L.. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [15]- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, 359, 710.
- [16]- Zhou W., Klinowski J., The Mecanism of Channel Formation in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Chem Phys. Lett.* **1998**, 292, 207.
- [17]- Ulagappan N., Rao C.N.R., Evidence for Supramolecular Organization of Alkane and Surfactant Molecules in the Process of Forming Mesoporous Silica. *Chem. Commun.* **1996**, 2759.
- [18]- Sayari A., Liu P., Characterization of Large-Pore MCM-41 Molecular Sieves Obtained via Hydrothermal Restructuring. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2499.
- [19]- Corma A., Kan Q.B., Navarro M.T., PerezPariente J., Rey F., Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2123.
- [20]- Attard G.S., Glyde J.C., Goltner C.G., Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica. *Nature* **1995**, 378, 366.
- [21]- Vartuli J.C., Schmitt K.D., Kresge C.T., Roth W.J., Leonowicz M.E., McCullen S.B., Hellring S.D., Beck J.S., Schlenker J.L., Olson D.H., Sheppard E.W., Effect of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chem Mater.* **1994**, 6, 2317.
- [22]- Luzzati V., Reiss-Husson F., The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3504.

- [23]- Sepulveda L., Cortes J., Ionization Degrees and Critical Micelle Concentrations of Hexadecyltrimethylammonium and Tetradecyltrimethylammonium Micelles with Different Counterions. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5322.
- [24]- Blackmore E.S., Tiddy G.J.T., Optical Microscopy, Multinuclear NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$ ) and X-Ray Studies of Dodecyltrimethylammonium and Hexadecyltrimethylammonium Chloride Water Mesophases. *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 131.
- [25]- Fontell K., Khan A., Lindstrom B., Maciejewska D., Puangngern S., Phase-equilibria and Structures in Ternary-Systems of a Cationic Surfactant ( $\text{C}_{16}\text{TABr}$  or  $(\text{C}_{16}\text{TA})_2\text{SO}_4$ ), Alcohol, and Water. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, 269, 727.
- [26]- Henriksson U., Blackmore E.S., Tiddy G.J.T., Soderman O., Intermediate Liquid-Crystalline Phases in the Binary-System  $\text{C}_{16}\text{TACl-H}_2\text{O}$  - An NMR and Low-Angle X-Ray Diffraction Study. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3894.
- [27]- Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York., **1979**, 181.
- [28]- Beck J.S., Vartuli J.C., Kennedy G.J., Kresge C.T., Roth W.J., Schramm S.E., Molecular or Supramolecular Templating - Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1816.
- [29]- Vartuli J.C., Kresge C.T., Leonowicz M.E., Chu A.S., McCullen S.B., Johnson I.D., Sheppard E.W., Synthesis of Mesoporous Materials: Liquid-Crystal Templating versus Intercalation of Layered Silicates. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2070.
- [30]- Davis M.E., Li H.-X., Chen C.-Y.; Studies on Mesoporous Materials. II Synthesis Mechanism of MCM-41. *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27.
- [31]- Edler K.J., Dougherty J., Durand R., Iton L., Kirton G., Lockhart G., Wang Z., Withers R., White J.W., Small Angle X-ray Scattering from MCM-41 and its Synthesis gels: Optimisation of the Synthesis Parameters. *Colloids and Surfaces A* **1995**, 102, 213.
- [32]- Cheng C.F., Luan Z., Klinowski J., The Role of Surfactant Micelles in the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Langmuir* **1995**, 11, 2815.
- [33]- Monnier A., Schuth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R.S., Stucky G.D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B.F., Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science* **1993**, 261, 1299.

- [34]- Huo Q.S., Leon R., Petroff P.M., Stucky G.D., Mesostructure Design with Gemini Surfactants - Supercage Formation in a 3-Dimensional Hexagonal Array, *Science* **1995**, 268, 1324.
- [35]- Huo Q.S., Margolese D.I., Cielsa U., Feng P.Y., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schuth F., Stucky G.D., Generalized Synthesis of Periodic Surfactant Inorganic Composite-Materials. *Nature* **1994**, 368, 317.
- [36]- Stucky, G.D., Monnier, A., Schuth, F., Huo Q., Margolese D., Kumar D., Krishnamurthy M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B.F., Molecular and Atomic Arrays in Nanoporous and Mesoporous Materials Synthesis. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 187.
- [37]- Huo Q.S., Margolese D.I., Stucky G.D., Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-based Materials. *Chem Mater.* **1996**, 8, 1147.
- [38]- Huo Q.S., Margolese D.I., Cielsa U., Demuth D.G., Feng P.Y., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B.F., Schuth F., Stucky G.D.; Organization of Organic-Molecules with Inorganic Molecular-Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem Mater.* **1994**, 6, 1176.
- [39]- Pinnavaia T.J., Prouzet E., Bagshaw S.A., Templating of Mesoporous Molecular-Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science* **1995**, 269, 1242.
- [40]- Pinnavaia T.J., Pauly T.R., Zhang W., Tailoring the Framework and Textural Mesoporous of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral ( $S^{0+}$ ) Assembly Pathway. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2491.
- [41]- Tanev P.T., Chibwe M., Pinnavaia T.J., Titanium-Containing Mesoporous Molecular Sieves for Catalytic-Oxidation of Aromatic-Compounds. *Nature* **1994**, 368, 321.
- [42]- Tanev P.T., Pinnavaia T.J., A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular-Sieves. *Science* **1995**, 267, 865.
- [43]- Tanev P.T., Pinnavaia T.J., Biomimetic Templating of Porous Lamellar Silicas by Vesicular Surfactant Assemblies. *Science* **1996**, 271, 1267.
- [44]- Prouzet E., Pinnavaia T.J., Assembly of Mesoporous Molecular Sieves Containing Wormhole Motifs by a Nonionic Surfactant Pathway: Control of Pore Size by Synthesis Temperature. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1997**, 36, 516.

- [45]- Steel A., Carr S.W., Anderson M.W., N-14 NMR-Study of Surfactant Mesophases in the Synthesis of Mesoporous Silicates. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1994, 1571.
- [46]- Rosen M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons. Second Edition. New York, 1989, 134.
- [47]- Firouzi A., Kumar D., Bull L.M., Besier T., Sieger P., Huo Q., Walker S.A., Zasadzinski J.A., Glinka C., Nicol J., Margolese D., Stucky G.D., Chmelka B.F., Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies. *Science* 1995, 267, 1138.
- [48]- Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., Mollo L., Fubini B., Ottaviani MF., Kinetics of Formation of Micelle-Templated Silica Mesophases Monitored by Electron Paramagnetic Resonance. *J. Colloid Interf. Sci.* 1998, 201, 105.
- [49]- Zhang J.Y., Luz Z., Goldfarb D., EPR Studies of the Formation Mechanism of the Mesoporous Materials MCM-41 and MCM-50. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 7087.
- [50]- Lee Y.S., Surjadi D., Rathman J.F., Effects of Aluminate and Silicate on the Structure of Quaternary Ammonium Surfactant Aggregates. *Langmuir* 1996, 12, 6202.
- [51]- Regev O., Nucleation Events During the Synthesis of Mesoporous Materials Using Liquid Crystalline Templating. *Langmuir* 1996, 12, 4940.
- [52]- Fyfe C.A., Fu G.Y. Structure Organization of Silicate Polyanions with Surfactants - A New Approach to the Syntheses, Structure Transformations, and Formation Mechanisms of Mesostructural Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9709.
- [53]- Firouzi A., Atef F., Oertli A.G., Stucky G.D., Chmelka B.F., Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 3596.
- [54]- Silva F.H.P., Pastore H.O. The Syntheses of Mesoporous Molecular Sieves in Fluoride Medium. *Chem. Commun.* 1996, 833.
- [55]- Badieli A.R., Bonneviot L., Modification of Mesoporous Silica by Direct Template Ion Exchange using Cobalt Complexes. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4142.
- [56]- Badieli A.R., Cantournet S., Morin M., Bonneviot L., Anion Effect on Surface Density of Silanolate Groups in As-Synthesized Mesoporous Silicas. *Langmuir* 1998, 14, 7087.
- [57]- Pastore H.O., Munsignati M., Rippel M.M., Bittencourt D., Study of the Influence of Inorganic Anions on Mesoporous Molecular Sieves Formation. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, no prelo.



- [58]- Alba M.D., Luan Z., Klinowski J. Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and Characterization. *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 2178.
- [59]- Corma A., Navarro M.T., Pérez-Pariente J., Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 147.
- [60]- Blasco T., Corma A., Navarro M.T., Pérez-Pariente J., Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures. *J. Catal.* 1995, **156**, 65.
- [61]- Bagshaw S.A., DiRenzo F., Fajula F., Preparation of Metal-incorporated MSU Mesoporous Silica Molecular Sieves. Ti Incorporation via a Totally Non-Ionic Route. *Chem. Commun.* 1996, 2209.
- [62]- Cambor M.A., Corma A., Esteve P., Martinez A., Valencia S., Epoxidation of Unsaturated Fatty Esters over Large-Pore Ti-containing Molecular Sieves as Catalysts: Important Role of the Hydrophobic-Hydrophilic Properties of the Molecular Sieve. *Chem. Commun.* 1997, 795.
- [63]- Zhang W.Z., Pinnavaia T.J., Transition Metal Substituted Derivatives of Cubic MCM-48 Mesoporous Molecular Sieves. *Catal. Lett.* 1996, **38**, 261.
- [64]- Reddy K.M., Moudrakovski I., Sayari A. Synthesis of Mesoporous Vanadium Silicate Molecular Sieves. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1059.
- [65]- Zhao D, Goldfarb D., Synthesis of Mesoporous Manganosilicates Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L at a Low Surfactant/Si Ratio. *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*. Bonnevot, L., Kaliaguine, S., Ed.; Elsevier Science. 1995, 181.
- [66]- Zhao D, Goldfarb D., Synthesis of Mesoporous Manganosilicates Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 875.
- [67]- Echchahed B., Moen A., Nicholson D., Bonnevot L.; Iron-modified MCM-48 Mesoporous Molecular Sieves. *Chem. Mater.* 1997, **9**, 1716.
- [68]- Yuan Z.Y., Liu S.Q., Chen T.H., Wang J.Z., Li H.X.; Synthesis of Iron-Containing MCM-41. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 973.
- [69]- Fu G., Fyfe C.A., Schwieger W., Kokotailo, G.T.; Structure Organization of Aluminosilicate Polyanions with Surfactants: Optimization of Aluminum Incorporation in Aluminosilicate Mesostructural Materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, **34**, 1499.

- [70]- Corma A., Fornés V., Navarro M.T., Pérez-Pariente J.; Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates. *J. Catal.* **1994**, 148, 569.
- [71]- Schmidt R., Akporiaye D., Stöcker M., Ellestad O.H., Synthesis of a Mesoporous MCM-41 Material with High Levels of Tetraedral Aluminium. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1493.
- [72]- Chen X., Huang L., Ding G., Li Q.; Characterization and Catalytic Performance of Mesoporous Molecular Sieves Al-MCM-41 Materials. *Catal. Lett.* **1997**, 44, 123.
- [73]- Feng X.B., Lee J.S., Lee J.W., Lee J.Y., Wei D., Haller G.L.; Effect of Pore Size of Mesoporous Molecular Sieves (MCM-41) on Aluminum Stability and Acidity. *Chem. Eng. J.* **1996**, 64, 255.
- [74]- Liepold A., Roos K., Reschetilowski W., Esculcas A.P., Rocha J., Philippou A., Anderson M.W.; Textural, Structural and Acid Properties of a Catalytically Active Mesoporous Aluminosilicate MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 4623.
- [75]- Luan Z., Cheng C., Zhou W., Klinowski J.; Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1018.
- [76]- Reddy K.M., Song C.; Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves: Influence of Aluminum Source on Aluminum Incorporation in MCM-41. *Catal. Lett.* **1996**, 36, 103.
- [77]- Luan Z., Cheng C., He H., Klinowski J.; Thermal Stability of Structural Aluminum in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10590.
- [78]- Ryoo R., Ko C.H., Howe R.F., Imaging the Distribution of Framework Aluminum in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1607.
- [79]- Plaisted R.J., Ray N.H.; The Constitution of Aqueous Silicate Solutions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 475.
- [80]- Hoebbel V.D., Wieker W., Die Konstitution des Tetramethylammoniumsilicats der Zusammensetzung  $1,0\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 1,0 \text{SiO}_2 \cdot 8,0-8,3\text{H}_2\text{O}$ . *Z. Anorg. All. Chem.* **1971**, 384, 43.
- [81]- Auvray X., Petipas C., Anthore R., Rico I., Lattes A.; X-ray Diffraction Study of Mesophases of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water, Formamide and Glycerol. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7458.
- [82]- Fernelius, W.C.; *Inorganic Synthesis*, Vol. II, McGraw-Hill, New York, **1946**, 210.

- [83]- Watson, C.A.; *Official and Standardized Methods of Analysis*, 3<sup>rd</sup> Edition, Royal Society of Chemistry, London, 1994, 4.
- [84]- Wiebcke M., Hoebbel D.; Structural Links between Zeolite-type and Clathrate Hydrate-type Materials: Synthesis and Crystal Structure of  $[\text{NMe}_4]_{16}[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{OH}]_8 \cdot 116\text{H}_2\text{O}$ . *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 2451.
- [85]- Wiebcke M., Structural Links between Zeolite-type and Clathrate Hydrate-type Materials. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1991, 1507.
- [86]- Berr S.S.; Solvent Isotope Effects on Alkyltrimethylammonium Bromide Micelles as a Function of Alkyl Chain-Length. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4760.
- [87]- Davis, M.E., Li H-X., Chen C-Y.; Studies on Mesoporous Materials. I Synthesis and Characterization of MCM-41. *Microporous Mater.* 1993, 2, 17.
- [88]- Szostack R.; *Molecular Sieves: The Principles of Synthesis and Identification*. Van Nostrand, New York, 1989, 316.
- [89]- Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A., *Adv. Chem. Ser.* 1971, 101, 201.
- [90]- Sohn J.R., Decanio S.J., Lunsford J.H., Odonnell D.J.; Determination of Framework Aluminum Content in Dealuminated Y-type Zeolites - A Comparison Based on Unit-Cell Size and Wave-Number of IR Bands. *Zeolites* 1986, 6, 225.
- [91]- Dutta P.K., Shieh D.C.; Raman-Spectroscopic Studies of Aqueous Tetramethylammonium Silicate Solutions. *J. Raman Spectrosc.* 1985, 16, 312.
- [92]- Wang W., Li L., Xi S., A Fourier-Transform Infrared Study of the Coagel to Micelle Transition of Cetyltrimethylammonium Bromide. *J. Coll. Interf. Sci.* 1993, 155, 369.
- [93]- Hansen D.; *Sprouse Collection of Infrared Spectra*. Sprouse Scientific Systems Ed., vol. III, Pennsylvania, 1988, 263.
- [94]- Lippmaa E., Magi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.R.; Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution Si-29 NMR. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4889.
- [95]- Tilak D., Tennakoon B., Jones W., Thomas J.M.; Structural Aspects of Metal-Oxide-Pillared Sheet Silicates - An Investigation by Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic-Resonance, Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy and Powder X-ray-Diffractometry. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1* 1986, 82, 3081.

- [96]- Luan Z., He H., Zhou W., Klinowski J.; Transformation of Lamellar into the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 979.
- [97]- Liepold A., Roos K., Reschetilowski W., Esculcas A.P., Rocha J., Philippou A., Anderson M.W.; Textural, Structural and Acid Properties of a Catalytically Active Mesoporous Aluminosilicate MCM-41., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 4623.
- [98]- Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker A.K., Millar G.J., Zhu H.Y.; Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. *J. Phys.Chem.B.* **1997**, 101, 6525.
- [99]- Hitz S., Prins R.; Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts. *J. Catal.* **1997**, 168, 194.
- [100]- Schmidt R., Akporiaye D., Stöcker M., Ellestad O.H.; Synthesis of Al-containing MCM-41 Materials: Template Interaction and Removal. *Zeolites and Related Materials: State of Art 1994*. Stud. Surf. Sci. Catal. **1994**, 84, 61.
- [101]- Long Y., Xu T., Sun Y., Dong W.; Adsorption Behavior on Defect of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Langmuir* **1998**, 14, 6173.
- [102]- Tanev P.T., Pinnavaia T.J.; Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2068.
- [103]- Sun Y., Lin W., Chen J., Yue Y., Pang W.; New Routes for Synthesizing Mesoporous Material. *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 77.
- [104]- Ryoo R., Kim J.M.; Structural order in MCM-41 Controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium. *J. Chem Soc., Chem. Comm.* **1995**, 711.
- [105]- Janicke M.T., Landry C.C., Christiansen S.C., Kumar D., Stucky G.D., Chmelka B.F., Aluminum Incorporation and Interfacial Structures in MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. *J. Am.Chem. Soc.* **1998**, 120, 6940.
- [106]- Fyfe C.A., Gobbi G.C., Hartaman J.S., Klinowski J., Thomas J.M.; Solid-State Magic-Angle Spinning Al-27 Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Zeolites using a 400-Mhz High-Resolution Spectrometer. *J. Phys.Chem.* **1982**, 86, 1247.

- [107]- Chen X.Y., Huang L.M., Li Q.Z.; Hydrothermal Transformation and Characterization of Porous Silica Templated by Surfactants. *J.Phys.Chem.B* 1997, 101, 8460.
- [108]- Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A.; *Molecular Sieves Zeolites-I*, in Advances in Chemical Series, Gould R.F., ed., 1971, 101, 201.
- [109]- MacLafferty F.W., Stauffer D.B.; *The Wiley/NBS, Registry of Mass Spectral Data*. John Wiley & Sons, USA, 1989, 5, 1524, 2477.
- [110]- Budzikiewicz H., Djerassi D., Williams D.H., *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Holden-Day, Inc., San Francisco, USA, 1967, 330.
- [111]- Liepold A., Roos K., Reschetilowski R., Schmidt R., Stöcker A., Puillippou A., Anderson M.W., Esculcas A.P., Rocha J.; The Nature of the Acid Sites in Mesoporous MCM-41 Molecular Sieves. *Progress in Zeolite and Microporous Materials.Stud. Surf. Sci. Catal.*, Chon H., Ihm K., Uh Y.S., ed., Elsevier Science, 1997, 105, 423.
- [112]- Engelhardt G., Lohse U Lippmaa E., Tarmak M., Magi M.; Si-29 NMR Investigation of Silicon-Aluminum Ordering in the Aluminosilicate Framework of Faujasite-type Zeolites. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981, 482, 49.
- [113]- Lippmaa E., Magi M., Samoson A., Tarmak M., Engelhardt G.; Investigation of the Structure of Zeolites by Solid-State High-Resolution Si-29 NMR-Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4992.
- [114]- Ray G.J., Mayers B.L., Marshall C.L., <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR Study of steamed Faujasites- Evidence for Non-framework Tetrahedrally Bound Aluminium. *Zeolites* 1987, 7, 307.
- [115]- Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York : Wiley, 4th ed., 1986, 92.
- [116]- Hendricks W.E., Bell A.T., Radke C.J., Effects of Solvent Structure on the Distribution of silicate Anions in Mixed Aqueous/Organic Solvents of Alkaline Tetramethylammonium Silicate. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 9519.
- [117]- Kinrade S.D., Knight C.T., Pole D.L., Syvitski R.T.; Silicon-29 NMR Studies of Tetramethylammonium Silicate Solutions. 1. Equilibria, <sup>29</sup>Si Chemical Shifts, and <sup>29</sup>Si Relaxation. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 4272.

- [118]- Mortlock R.F., Bell A.T., Radke C.J.; Incorporation of Aluminum into Silicate Anions and Methanolic Solutions of TMA Silicates. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7847.
- [119]- McCormick A.V., Bell A.T., Radke C.J.; Multinuclear NMR Investigation of Formation of Aluminosilicate Anions. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1741.
- [120]- McCormick A.V., Bell A.T.; The Solution Chemistry of Zeolite Precursors. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1989**, 31, 97.
- [121]- Engelhardt G., Hoebbel D., Tarmak M., Samoson A., Lippmaa A.; Si-29 NMR Investigations on the Anion Structure of Crystalline Tetramethylammonium-Aluminosilicates and Aluminosilicate Solutions. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 484, 22.
- [122]- Van den Berg J.P., de Jong-Versloot P., Keijsper J., Post M.; Innovation in Zeolite Materials Science, Grobet P.J., Mortier W.J., Vansant E.F., Schultz-Ekloff G., ed., *Stud. Surf. Sci. Catal*, Elsevier, **1987**, 37, 85.
- [123]- Caullet P., Guth J.L.; Observed and calculated Silicate and Aluminosilicate Oligomer Concentrations in Alkaline Aqueous Solutions, in *Zeolite Synthesis*, Occelli M., Ed., Washington, American Chemical Society, **1989**, 83.
- [124]- Bell A.T.; Applications of NMR Spectroscopy to the Study of Zeolite Synthesis, in *Zeolite Synthesis*, Occelli M., Ed., Washington, American Chemical Society, **1989**, 66.
- [125]- Harvey G., Glasser L.S.D.; Structure and Properties of Aluminosilicate Solutions and Gels, in *Zeolite Synthesis*, Occelli M., Ed., Washington, American Chemical Society, **1989**, 49.
- [126]- Morgan J.D., Nappier D.H., Warr G.G., Nicol S.K.; Measurement of the Selective Adsorption of Ions at Air Surfactant Solution Interfaces, *Langmuir* **1994**, 10, 797.
- [127]- Bartet D., Gamboa C., Sepulveda L.; Association of Anions to Cationic Micelles. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 272.
- [128]- Delmotte L., Soulard M., Guth F., Seive A., Lopez A., Guth J.L.; <sup>19</sup>F MAS NMR-Studies of Crystalline Microporous Solids Synthetised in the Fluoride Medium. *Zeolites* **1990**, 10, 778.
- [129]- Duayne, D. *Pat. N° 5.143.879*. United States Patent. Whitehurst. 1991.
- [130]- Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. New York, Harper Collins College Publishers, **1993**, 350-355.