

Grupo de
Peneiras
Moleculares
Micro- e
Mesoporosas

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química



Síntese e Caracterização de Ferrissilicatos Mesoporosos

Tese de Doutorado

Marilene Alves

Orientadora: Profa. Dra. Heloíse Oliveira Pastore

Campinas, janeiro 2002

Agradecimentos

À Lolly, minha orientadora, pelo apoio, dedicação e paciência.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos colegas Ana Lúcia, Ângela, Artur, Carolina, Elen, Érica, Gustavo, Juan, Marcelo, Maurício, Nancy, Silvia, Silviane e Vanderlei de Paula, pelo companheirismo e amizade.

À Érica, mais uma vez, pelo auxílio com a linha de vácuo.

Ao Professor Edson Corrêa e ao Alberto Garcia (IF-UNICAMP) pelas medidas e ajustes dos espectros de RPE.

Ao professor Carlos Rettori e ao Maurício Serchelli (IF-UNICAMP) pelas medidas de RPE em baixas temperaturas.

À professora Regina Buffon pelo empréstimo do cromatógrafo.

Ao José Daniel e ao Marcelo Pinhal pelo auxílio e dicas nos testes catalíticos.

Ao professor Dilson Cardoso, Maristela Alves, Sarah Maria e demais colegas do grupo de catálise da UFSCAR, pelos testes catalíticos com etilbenzeno.

À Maria do Carmo pelas microscopias.

À Renatinha (TGA), Sônia (RMN), Raquel e Helena (DRX) e Cláudia Martelli (UV-Vis), Luciane (ASAP e medidas de densidade) e a Neusa pelos conselhos.

Ao Lauro pelo auxílio com as medidas dos espectros de emissão.

À Neife, Rita, Kesley, Débora, Melissa, Silvia Lucas e Cláudio pelos almoços e boas risadas.

Ao “seu Marcos” da vidraria pelos inúmeros consertos da cela da linha de vácuo.

Ao Antônio Bispo pela confecção do forno.

Aos funcionários da marcenaria, mecânica e eletrônica da UNICAMP e em especial ao Gilmar pela confecção e pintura do suporte da linha de vácuo.

Aos meus pais, irmãos e irmãs por acreditarem no que eu fazia.

Ao Caio, meu sobrinho, por ansiar mais do que ninguém pelo fim desse trabalho.

À família Viana e ao Francisco Ferfolli por se ocuparem

*Esta tese é dedicada ao Vanderlei Viana,
meu amigo, meu companheiro e meu amor*

Resumo**Síntese e Caracterização de Ferrissilicatos Mesoporosos**

Autora: Marilene Alves

Orientadora: Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Palavras-chaves: ferrissilicatos, mesoestrutura, arranjo supramolecular

Ferrissilicatos mesoporosos, com estrutura MCM-41, foram sintetizados pela polimerização de silicato de sódio sobre arranjos supramoleculares de brometo de cetiltrimetilamônio, utilizados como direcionadores de estrutura. Alternativamente, empregou-se o silicato de tetrametilamônio como fonte de silicato. A condensação dos silicatos foi estimulada pela redução do pH com os ácidos fluorídrico, clorídrico, acético, nítrico ou iodídrico. Foi estudada a influência dos seguintes parâmetros reacionais: razão molar CTABr/silicato, natureza dos contra-íons dos ácidos empregados para estimular a polimerização e fonte de silicato. Estudos de ^{29}Si -RMN em solução, dos estágios iniciais da síntese, com diferentes concentrações de direcionador e Fe(III), mostraram que a quantidade de direcionador influencia a velocidade de precipitação das espécies de silicato, especialmente as menos básicas e que o Fe(III) altera a basicidade dessas espécies, reagindo preferencialmente com aquelas mais polimerizadas e com maior densidade de carga.

A difração de raios-X mostrou que, a depender do parâmetro variado, além das estruturas hexagonais, também podem ser obtidas estruturas tubulares desorganizadas, misturas de fases, magadiitas e materiais amorfos. Independentemente da fonte de silicato, a melhor razão molar CTABr/silicato para a obtenção de materiais hexagonais foi 0,11.

As espectroscopias de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção no UV-Vis indicaram que o Fe(III) ocupa sítios tetraédricos (estruturais) e octaédricos (extraestruturais) no material. A adsorção de piridina mostrou que o Fe(III) tetraédrico forma sítios ácidos de Brønsted muito fracos para a catálise ácida, o que foi confirmado por testes catalíticos. Os ferrissilicatos mostraram-se mais aptos para a reação de alquilação do benzeno com cloreto de benzila, indicando expressivas quantidades de Fe(III) extraestrutural.

Abstract**Synthesis and Characterization of Mesoporous Ferrisilicates**

Author: Marilene Alves

Tutor: Dr. Heloise de Oliveira Pastore

Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group

Instituto de Química- Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Key words: Ferrisilicates, mesostructure, supramolecular array

MCM-41 structured mesoporous ferrisilicates were synthesized by polymerization of sodium silicate over supramolecular arrays of CTABr, used as structure-directing agent. Alternatively, tetramethylammonium silicate was used as source of silicate. The condensation of the silicate was stimulated by decreasing the pH with one of the following acids: hydrofluoric, hydrochloric, acetic, nitric and hydroiodic. The influence of the following reaction parameters was studied: CTABr/silicate molar ratio, the nature of acids used to polymerize the silicate and silicate source. ^{29}Si -NMR studies of the solution, during the previous stages of the synthesis, under variable concentrations of structure-directing agent and Fe(III), showed that the quantity of CTABr influences the velocity of precipitation of silicate, specially the less basic species and that the Fe(III) modified the basicity of these species which react with the more polymerized ones with high charge density.

The X-ray diffraction showed that the obtained structure depends on the changed parameter. In the systems studied, several phases were synthesized: the hexagonal structure, the disordered mesoporous, phases mixtures, magadiite and amorphous materials. Independently of the silicate source, the best CTABr/silicate molar ratio to prepare the hexagonal structure was 0,11. The mesoporosity of materials was confirmed by nitrogen adsorption at 77K.

Electron paramagnetic resonance and UV-Vis spectroscopies indicated that Fe(III) was in tetrahedral (framework) and octahedral positions (extra framework). The pyridine adsorption showed that tetrahedral Fe(III) forms weak Brønsted sites that was confirmed by acid catalysis. The mesoporous ferrisilicates were more active for benzene alkylation with benzile chloride, which indicates expressive quantities of extra framework Fe(III).

Curriculum Vitae**Marilene Alves****Dados pessoais****Data de nascimento:** 24 de janeiro de 1970**Naturalidade:** Ivatuba – PR**Nacionalidade:** brasileira**Formação*****Pós-graduação***

Doutorado em Ciências pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) sob a orientação da Profa Dra. Heloíse Oliveira Pastore. O título da tese é *Síntese e Caracterização de Ferrissilicatos Mesoporosos* e foi iniciado em março de 1997 para a obtenção do título de Mestre em Química, sendo que em agosto de 1998, o mesmo projeto foi transformado em tese de doutorado.

Graduação

Bacharel em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), de março de 1992 a dezembro de 1996.

Secundário

Técnico em Bioquímica pela Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado, de março de 1987 a 1990.

Trabalhos Publicados**Revistas**

Alves M.; Pastore H. O – *On the Synthesis of Ferrisilicates Mesoporous Molecular Sieves, Microporous Mesoporous Materials* 47, 2001, 397.

Trabalhos Apresentados em Congressos Internacionais

Rippel M. M.; Alves M.; H. O. Pastore *Influence of Silicate Precursor Charge Density on Mesophase Nature*, International Symposium on Mesoporous Molecular Sieves, Baltimore, EUA, 1998.

Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais

Alves M.; Pastore H. O. *Identificação dos Sítios de Fe(III) Nas Peneiras Moleculares Mesoporosas [Fe]-MCM-41*, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio 2001.

Alves M.; Pastore H. O. *Determinação de Parâmetros Texturais de Fe-MCM-41 Por Adsorção de Gases*, 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio 2000.

Alves M.; Pastore H. O. *Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si dos Precursores de Mesofases [Fe]-M41S*, 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio 1999.

Alves M.; Pastore H. O. *Síntese e Caracterização de Mesofases de [Fe]-M41S* 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio 1998.

Alves M.; Pessine F. B. T. *Espectroscopia de Absorção de Protetores Solares*, Congresso Interno de Iniciação Científica, UNICAMP, Campinas, novembro 1996.

Experiência Profissional

Auxiliar Didático na disciplina de Química Geral no curso de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, no primeiro semestre de 1997, sob a orientação do Prof. Dr. Watson Loh.

Auxiliar Didático na disciplina de Química Geral no curso de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, no primeiro semestre de 1997, sob a orientação da Profa. Dra. Luzia Koike.

Auxiliar Didático na disciplina de Química Geral no curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, no segundo semestre de 1996, sob a orientação do Prof. Dr. José de Alencar Simoni.

Técnica Bioquímica na Pena Branca Avicultura, Jaguariúna, no primeiro semestre de 1991.

Estagiária de Bioquímica na Merck Sharp & Dohme, Campinas, no segundo semestre de 1990.

Índice Geral

Tabela de siglas.....	xix
Introdução.....	1
1.0- Zeólitos.....	1
2.0- Aplicações de zeólitos.....	3
3.0- Desenvolvimento de materiais mesoporosos.....	4
4.0- Síntese de peneiras moleculares mesoporosas M41S.....	9
5.0- Algumas observações mecanísticas.....	14
6.0- Modificação das estruturas mesoporosas.....	20
6.1- Incorporação isomórfica nas estruturas mesoporosas.....	20
7.0- Ferrissilicatos mesoporosos.....	21
7.1- Sítios ácidos de Fe(III) nas peneiras moleculares M41S.....	22
8.0- Aplicações catalíticas de materiais mesoporosos MCM-41 isomorficamente modificados.....	24
Objetivos.....	26
Parte experimental.....	27
1.0- Sínteses.....	27
1.1- Preparação do silicato de tetrametilamônio.....	27
1.2- Preparação do tris-oxaloferrato de potássio.....	27
1.3- Preparação das peneiras moleculares [Fe]-M41S.....	28
2.0- Tratamentos pós-síntese.....	29
2.1- Remoção do direcionador orgânico CTABr.....	29
2.1.1- Extração.....	29
2.1.2- Calcinação.....	29
2.2-Troca iônica.....	29
3.0- Caracterização dos materiais sintetizados.....	30

3.1- Difração de raios-X.....	30
3.2- Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	30
3.3- Termogravimetria.....	30
3.4- Análise Elementar.....	30
3.4.1- Determinação de fluoreto por potenciometria.....	30
3.4.2- Determinação de Si, Fe, Br, I e Cl por fluorescência de raios-X.....	31
3.4.3- Determinação de nitrato por espectroscopia de emissão.....	31
3.4.4- Determinação do teor de Fe(III) por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido.....	31
3.5- Espectroscopia de absorção no UV-Visível por reflectância difusa.....	32
3.6- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.....	32
3.6.1- Simulação de espectros de ressonância paramagnética eletrônica.....	32
3.7- Microscopia eletrônica de varredura.....	32
3.8- Adsorção/dessorção de N₂.....	33
3.9- Medidas de densidade dos materiais calcinados.....	33
3.10- Adsorção/dessorção de piridina.....	33
3.11- Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si.....	34
3.12- Testes catalíticos.....	35
3.12.1- Alquilação de Friedel-Crafts.....	35
Resultados e Discussão.....	36
1.0- Algumas condições de síntese.....	36
1.1- Brometo de cetiltrimetilamônio.....	36
1.2- As fontes de silicato.....	37
1.2.1- Silicato de tetrametilamônio.....	37
1.2.2- Silicato de sódio.....	38
1.3- Aspectos gerais de síntese.....	39
2.0- Estudo dos estágios iniciais de síntese através de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si.....	53
3.0- Caracterização estrutural dos ferrissilicatos sintetizados.....	62
3.1- Difração de raios-X.....	62

3.2- Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	69
3.3- Termogravimetria.....	71
3.4- Microscopia eletrônica de varredura.....	75
3.5-Adsorção/dessorção de nitrogênio sobre [Fe]-MCM-41.....	77
4.0- Identificação dos sítios de Fe(III) nas peneiras moleculares mesoporosas [Fe]-MCM-41.....	87
4.1-Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	87
4.1.1- Simulações de espectros de ressonância paramagnética eletrônica.....	89
4.1.2- Efeito da hidratação sobre os sítios de Fe(III).....	96
4.1.3- Efeito do oxigênio sobre os sítios de Fe(III).....	101
4.1.4- Efeito da temperatura sobre os sítios de Fe(III).....	103
4.2- Espectroscopia de absorção no UV-Visível.....	105
4.3- Adsorção química de piridina.....	107
4.3.1- Dessorção térmica de piridina.....	110
5.0- Atividade catalítica dos ferrissilicatos mesoporosos.....	112
5.1- Alquilação de Friedel- Crafts.....	113
5.1.1- Mecanismos propostos para a alquilação.....	116
5.1.1a- Mecanismo redox.....	116
5.1.1b- Mecanismo ácido-base de Lewis.....	117
Conclusões e perspectivas.....	118
Referências bibliográficas.....	121
Anexo I.....	135
Métodos de cálculos empregados na determinação dos parâmetros texturais....	135
Anexo II.....	139
Ressonância paramagnética eletrônica.....	139
1.0- Obtenção do fator giromagnético de Landé (g) através da resolução (diagonalização) da matriz hamiltoniana de spin.....	145
1.1- Situação de campo cristalino forte e spin alto.....	145

Tabela de siglas

Código da estrutura	Tipo de estrutura
AFI	AIPO ₄ -5
BEA	Beta
CLO	Cloverita
CHA	Chabazita
EMT	EMC-2
FAU	Faujasita
LTA	Linde type A
LTL	Linde type L
MEL	ZSM-11
MFI	ZSM-5
MOR	Mordenita
VFI	VPI-5

-D4R- Double four ring

-D5R- Double five ring

-D6R- Double six ring

Introdução

1.0- Zeólitos

Zeólitos são aluminossilicatos descobertos em 1756 pelo mineralogista Cronsted. Eram uma nova classe de silicatos minerais que quando aquecidos liberavam grandes quantidades de água e por isso ele os chamou de zeólitos, uma combinação de duas palavras gregas significando “pedra que ferve” [1].

Embora sejam conhecidos há quase 250 anos, foi somente a partir da década de 20, com os trabalhos pioneiros de Seelinger, Weigel e Steinhoh, que esses materiais começaram a despertar interesse industrial, principalmente devido às suas propriedades de sorção e troca iônica [1,2]. A síntese dos primeiros zeólitos sintéticos ocorreu no final dos anos 40, início dos anos 50 por Breck e colaboradores nos laboratórios da Union Carbide, quando foram preparados vinte zeólitos diferentes com baixo teor de silício [2]. Durante os anos 50 e 60, foram sintetizados e comercializados vários zeólitos contendo maiores teores de silício, como o zeólito Y e a mordenita de microporos grandes, o chamado Zeolon.

A unidade estrutural básica de um zeólito é o tetraedro TO_4 ($T = Si, Al$). Sua estrutura espacial pode ser entendida como constituída por unidades secundárias de construção (USC), unidades a partir das quais topologias zeolíticas conhecidas podem ser construídas. As USC são originárias da combinação dos tetraedros [1-3].

A estrutura zeolítica pode também ser descrita pela combinação de unidades poliédricas. Dependendo da combinação dessas USCs e dos poliedros, diferentes estruturas cristalinas são formadas. Cerca de 135 tipos são conhecidos, desses, treze são considerados mais importantes devido ao potencial catalítico e emprego no desenvolvimento de novos materiais: SOD, LTA, FAU, EMT, LTL, MOR, MEL, CLO, VFI, BEA, AFI, CHA e MFI. Duas estruturas típicas de zeólitos podem ser visualizadas na **Figura 1** [3].

A carga negativa da estrutura zeolítica, criada pela diferença de estado de oxidação entre o Al^{3+} e o Si^{4+} , é compensada por cátions inorgânicos, geralmente de metais alcalinos e alcalinos terrosos introduzidos diretamente na síntese [3]. Nos zeólitos sintéticos, a carga negativa pode ser compensada por cátions orgânicos como

por exemplo, o cátion amônio quaternário ($\text{NH}_{4-x}\text{R}_x^+$). Em uma estrutura zeolítica, a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é sempre igual ou superior a 2, isto é, não existem dois tetraedros AlO_4^- vizinhos, pois de acordo com a regra de Löwenstein, a repulsão das cargas negativas próximas geraria instabilidade estrutural [4].

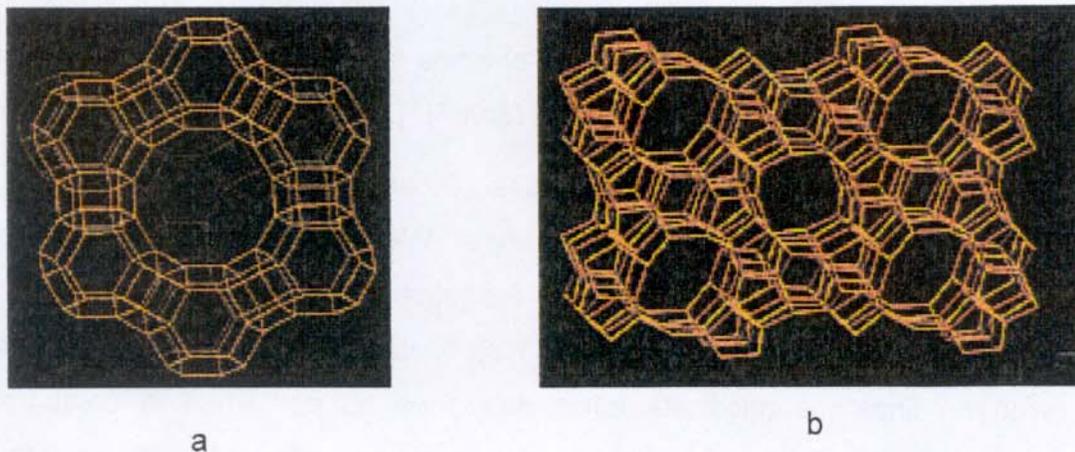


Figura 1- Estruturas de zeólitos: a- estrutura faujasita, FAU, b -estrutura MFI

Os zeólitos são também conhecidos como peneiras moleculares, termo introduzido por McBain em 1932 [1], para definir sólidos que agem como peneira em nível molecular. Para um material receber esta classificação, deve separar os componentes de uma mistura com base nas diferenças de forma e tamanho. Este processo é possível em um zeólito graças aos poros, canais e cavidades apresentados pela estrutura periódica do mesmo. Essa periodicidade faz com os zeólitos apresentem uma estreita distribuição de tamanho de poros. Na classificação da IUPAC, os poros zeolíticos são considerados microporos por apresentarem diâmetros não superiores a 1,0 nm. Os diâmetros de cavidades, no entanto, podem chegar a 1,2 nm [5].

A preparação de zeólitos utiliza a síntese hidrotérmica. Um procedimento de cristalização típico envolve o uso de água, uma fonte de sílica, um agente mineralizante e um agente direcionador de estrutura. As fontes de sílica empregadas são numerosas e incluem sílica coloidal, sílica precipitada, silicato de sódio, etc [6]. O agente mineralizante mais comum é o OH^- , porém, bons resultados também são obtidos com o F^- [7]. O agente direcionador de estrutura é uma espécie orgânica solúvel, por exemplo, os íons alquilamônio, complexos de éteres coroa contendo íons de metais alcalinos, e moléculas capazes de fazer ligações de hidrogênio, por exemplo, as aminas e os

álcoois. Estas moléculas assistem a formação da estrutura de sílica e ficam retidas dentro dos vazios da estrutura. Íons alcalinos como o Na^+ e K^+ também podem participar do processo de cristalização. As sínteses são sensíveis ao tipo e ordem de adição dos reagentes, à velocidade de agitação do sistema, ao tempo e temperatura de cristalização, e naturalmente, à estequiometria da reação. Se a síntese contiver um heteroelemento, o tipo e a concentração deste têm influência sobre o produto formado [6].

2.0- Aplicações de zeólitos

A partir da década de oitenta foram implementadas legislações que determinavam a adoção de tecnologias limpas pelas empresas, ou seja, essas leis recomendavam o emprego de processos que garantissem a redução de resíduos impactantes para o meio ambiente. Um caminho seguido foi o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos em substituição aos homogêneos, devido ao fato de que os primeiros oferecem inúmeras vantagens sobre os segundos, tais como: facilidade de separação e recuperação do catalisador, além de não serem corrosivos [8, 9]. No entanto, para manter a viabilidade econômica, um sistema heterogêneo apropriado deve não apenas minimizar a produção de resíduos, mas também exibir atividades e seletividades comparáveis ou superiores à uma rota homogênea existente [9].

Nesses termos, os zeólitos sintéticos modificados, cujas pesquisas eram intensas na época, se apresentaram como uma das opções viáveis, tanto na área econômica quanto ambiental para os catalisadores homogêneos, empregados em larga escala na indústria química e que não atendiam aos novos interesses. O crescente interesse industrial pelos zeólitos fez com que, nos dias atuais, esses sólidos porosos tenham significativo impacto como catalisadores nas indústrias químicas e de petróleo [10]. Em um estudo recente, Tanabe e Hölderich identificaram 127 processos químicos industriais, dentre eles, cerca de 40% são catalisados por zeólitos [8]. Estima-se que com o uso da faujasita, (FAU), modificada com terras raras, em substituição às argilas ácidas, os Estados Unidos deixaram de importar 200 milhões de barris de petróleo por ano [12]. Uma das mais recentes inovações é o uso de ZSM-5 na conversão de

metanol para gasolina e também no desproporcionamento seletivo de tolueno em benzeno e para-xileno [11,12].

Em função das suas propriedades de trocadores catiônicos, os zeólitos são empregados para diminuir a dureza da água e para purificação de efluentes industriais, inclusive como capturadores de íons radioativos em efluentes de plantas nucleares e eliminação de NH_4^+ de esgotos domésticos [13]. Devido ao seu grande volume poroso e propriedades de peneiras moleculares, são usados como catalisadores em processos de purificação como, por exemplo, na adsorção de NO_x e SO_x , contaminantes ambientais provenientes da combustão da gasolina e em processos de separação de parafinas lineares e ramificadas [11-13]. Algumas faujasitas, contendo cálcio ou lítio, exibem adsorção seletiva para o nitrogênio e são úteis para a separação dos componentes do ar. Outras aplicações são como suplemento de ração animal, no condicionamento de solos e, recentemente, como matrizes para nanocristais com propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas, permitindo a disposição ordenada das partículas formando nanocompósitos cristalinos em algumas aplicações [13,14].

Apesar de serem importantes como catalisadores e meios de separação, os zeólitos, não são apropriados para reações que envolvam substratos volumosos devido ao pequeno diâmetro de poro, que está em torno de 1,0 nm. A obtenção de catalisadores com as mesmas características dos zeólitos, mas que, no entanto, apresentassem poros maiores poderia estender as aplicações a processos que envolvessem espécies reagentes maiores.

3.0- Desenvolvimento de materiais mesoporosos

As primeiras tentativas para a obtenção de zeólitos e peneiras moleculares com poros maiores foram realizadas empregando-se moléculas orgânicas ou cátions direcionadores volumosos, que poderiam levar ao aumento de tamanho de poros, mantendo-se a estrutura cristalina e periódica dos zeólitos. Outras tentativas envolveram mudanças na composição química do gel, nas quais os elementos formadores, individualmente ou em conjunto, foram substituídos por elementos do

grupo principal como berílio, gálio, fósforo e arsênio ou por metais de transição tais como titânio (IV), ferro(III) e cobalto (II) [15]. Por um longo tempo, entretanto, todas essas tentativas falharam e os zeólitos X e Y, naturais ou sintéticos, com seu diâmetro de poro de 0,7 nm e cavidades de 1,2 nm, mantiveram sua posição como os materiais de maiores poros conhecidos na classe dos zeólitos e materiais análogos. Foi a mudança na composição dos géis de aluminossilicato para géis de alumino- e galofosfato, entretanto, que deu um novo impulso à síntese de materiais de poros grandes.

Em 1988, foi relatada a síntese do aluminofosfato VPI-5 que possui uma estrutura de canais hexagonalmente arranjados, com tamanho de poros de 1,3 nm [16]. Esse material ainda não tem aplicação significativa devido à sua inerente baixa estabilidade térmica e fraca acidez.

Ainda no final dos anos oitenta, Yanagisawa e colaboradores [17] relataram a síntese de materiais mesoporosos com uma estreita distribuição de tamanho de poros e grande área superficial específica. Estes sólidos foram preparados a partir da kanemita, um polissilicato hidratado lamelar. Um mecanismo de formação para estes materiais foi proposto por Inagaki e seus colaboradores [18]. Segundo eles, os íons sódio da kanemita intercalada eram trocados por cátions alquiltrimetilamônio e as lamelas da kanemita se dobravam e se reticulavam umas com as outras, formando uma estrutura inorgânica, **Figura 2**.

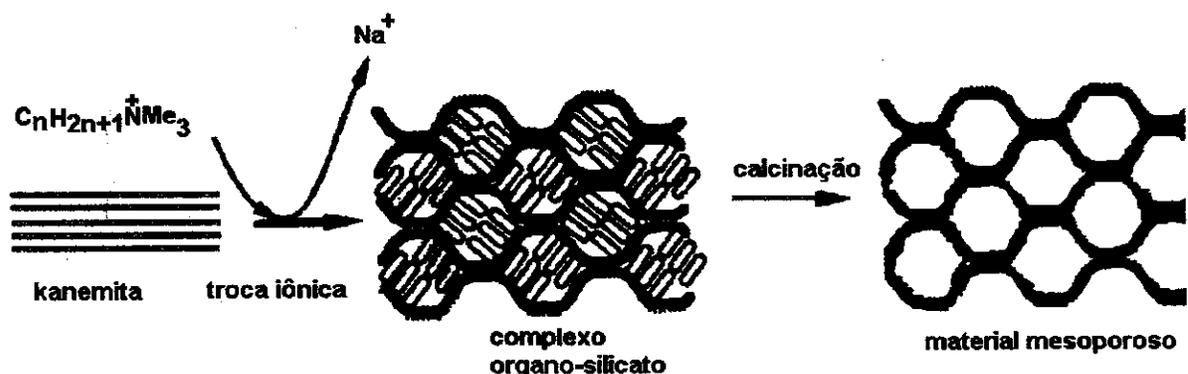


Figura 2- Rota de formação de materiais mesoporosos a partir da kanemita.

Um material análogo dos zeólitos, o galofosfato tridimensional cloverita, com cavidades de 3,0 nm, foi anunciado em 1991 [19]. Embora o diâmetro das cavidades esteja na faixa da mesoporosidade, as janelas de entrada nessas cavidades têm quatro grupos hidroxila que se direcionam para o centro da janela, reduzindo o espaço disponível para a difusão de moléculas de 3,0 para 1,32 nm, ainda no domínio da microporosidade, **Figura 3**. A cloverita também apresenta baixa estabilidade térmica e química devido à labilidade da ligação Ga-O, o que restringe o seu uso.

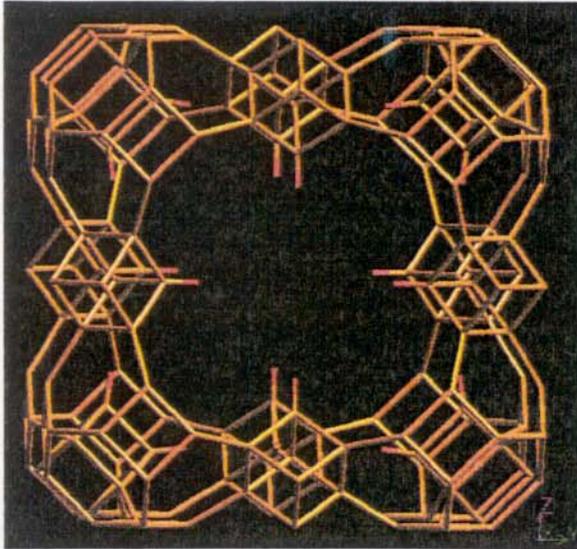


Figura 3- Estrutura da cloverita onde podem ser observados os grupos OH na entrada da cavidade.

As intensas pesquisas dedicadas à preparação de zeólitos mesoporosos também levaram à preparação dos chamados sólidos lamelares pilarizados [14]. Na síntese desses materiais, primeiro as lamelas são separadas com um composto orgânico e depois os espaços entre as lamelas são parcialmente preenchidos com pilares inorgânicos que mantêm essas lamelas afastadas. Finalmente, as moléculas orgânicas são removidas termicamente, **Figura 4**. Embora muitos sólidos pilarizados tenham sido preparados para o uso em catálise e adsorventes, esses materiais não exibem a estreita distribuição de tamanho de poros observada para os zeólitos. É importante lembrar que o primeiro trabalho neste sentido foi realizado, ainda em 1955, por Barrer e MacLead, que realizaram a troca de cátions alcalinos e alcalinos terrosos presentes em uma esmectita, por cátions de amônio quaternário [20].

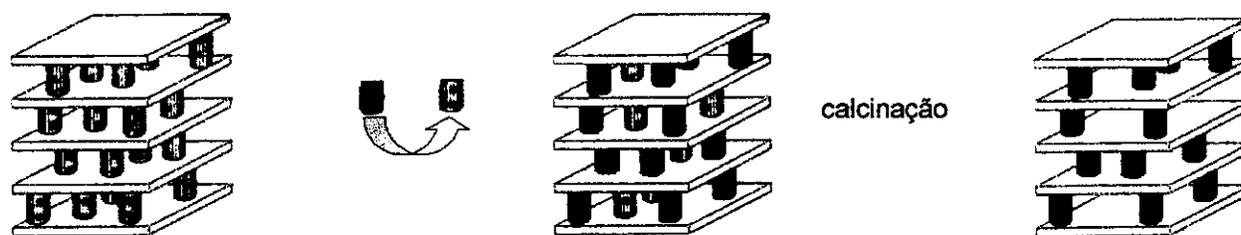


Figura 4- Esquema de pilarização de um sólido lamelar

Quase na mesma época da descoberta da cloverita, em 1992, pesquisadores da Mobil anunciaram a descoberta de materiais mesoporosos, compostos de silicatos ou aluminossilicatos, os quais foram chamados de família M41S [21]. Uma peculiaridade destas sínteses foi o emprego de um arranjo de cristal líquido de surfatante como direcionador. A organização desses direcionadores é mais complexa do que aquela observada para as moléculas simples usadas nas sínteses dos zeólitos. Os materiais M41S foram obtidos a partir do tratamento hidrotérmico de uma mistura composta de silicato de tetrametilamônio/silica precipitada, alumina e de uma mistura de hidróxido e cloreto de hexadeciltrimetilamônio, como $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+OH/Cl^-$ (aproximadamente 30% de hidróxido). O produto recuperado, mais tarde designado MCM-41¹, apresentava um arranjo hexagonal regular de mesoporos uniformes com diâmetro em torno de 4,0 nm e área BET de 1000 m²/g, Figura 5a. No mesmo trabalho, os autores fizeram breves comentários da possibilidade de síntese de outras estruturas mesoporosas, que mais tarde foram sintetizadas e identificadas como MCM-48, (cúbica) [22] MCM-50 (lamelar) [22], Figura 5b e Figura 5c, respectivamente.

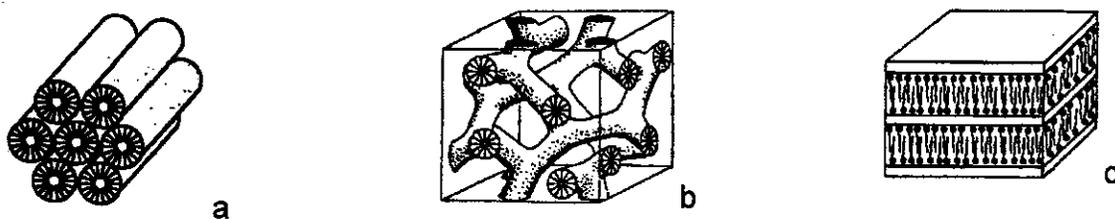


Figura 5- Estruturas pertencentes à família M41S : a- estrutura hexagonal- MCM-41, b- estrutura cúbica- MCM-48, c- estrutura lamelar- MCM-50.

¹ MCM- Mobil's Composition Matter [21]

Devido à facilidade de síntese, a estrutura MCM-41, **Figura 5a**, é a mais estudada desde a descoberta da família M41S. Esta estrutura exibe mesoporos monodimensionais, arranjados em um sistema hexagonal, entretanto, ainda não é claro se a secção transversal dos mesoporos é circular ou hexagonal, ou um intermediário entre esses dois extremos [23-27]. Estudos de microscopia eletrônica de varredura ainda não se mostraram conclusivos, uma vez que foi verificado que, sob certas condições experimentais, mesoporos hexagonais podem ser interpretados como circulares e vice-versa [27].

A MCM-48, **Figura 5b**, é uma estrutura tridimensional composta por dois sistemas de poros que não se interseccionam e que estão dispostos nas direções [111] e [100]. Alfredsson e colaboradores [28], utilizando microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, verificaram que as partículas da MCM-48 têm a forma de um octaedro truncado, mas não são poliedros perfeitos. As áreas superficiais específicas e a estabilidade térmica são muito similares àquelas da MCM-41. A principal diferença entre as sínteses de MCM-48 e MCM-41 é a razão molar surfatante/silício nos géis de preparação, além disso, as condições de síntese da MCM-48 são bem mais específicas [29].

Uma característica importante desses materiais é que o tamanho e o formato de poros são bem definidos e ajustáveis, na faixa de 1,6 a 10 nm. O diâmetro de poros pode ser controlado através da escolha adequada do surfatante, aditivos e condições de reação [30].

A estrutura lamelar MCM-50, **Figura 5c**, pode ser representada por folhas ou bicamadas de moléculas de surfatante intercaladas com camadas de silicatos. As cabeças hidrofílicas do surfatante estão direcionadas para a interface e a remoção do surfatante resulta no colapso da estrutura e na perda de porosidade; no entanto, essa instabilidade pode ser aumentada através da pilarização das camadas com tetraetilortossilicato (TEOS) [31]. A falta de picos de difração em ângulos mais altos sugere que as camadas de silicato nessa mesoestrutura não são tão ordenadas como em outros silicatos lamelares como a magadiíta ou a quenialíta [32]. Esta observação é consistente com a falta de uniformidade no tamanho dos poros observada por fisissorção de argônio [33]. A estrutura MCM-50 ainda não foi completamente resolvida, mas dois modelos foram propostos:

1- Ela seria idêntica àquela dos silicatos lamelares pilarizados [31].

2- A estrutura poderia ser composta de uma variação na disposição de bastões de surfatante [31].

Os materiais da família M41S apresentam perfis de difração típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo, em torno de 2θ igual a 2° e demais reflexões com intensidade muito menor e normalmente abaixo de 10° , Figura 6.

Esses materiais possuem estruturas altamente periódicas e têm organização à curta distância, da ordem das distâncias das ligações e, à longa distância, apesar de mostrarem regularidade no empacotamento dos canais, as paredes são amorfas [34]. Este é um importante ponto que, não apenas diferenciou os materiais M41S dos zeólitos, os quais possuem poros com paredes cristalinas, mas também fez com eles atraíssem mais a atenção do que aqueles derivados da kanemita sintetizada por Yanagisawa e colaboradores [17].

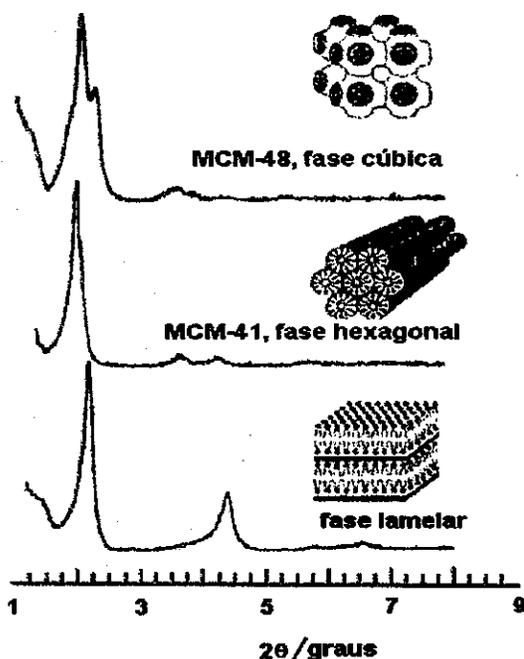


Figura 6- Perfis de difração de raios-X de cada estrutura mesoporosa da família M41S.

4.0- Síntese de peneiras moleculares mesoporosas M41S

A síntese das estruturas mesoporosas M41S, principalmente a MCM-41 e a MCM-48, é bem documentada na literatura [21-27] e os quatro principais componentes de síntese são: agente direcionador de estrutura, normalmente um surfatante, uma fonte

de sílica, um solvente e um catalisador (um ácido ou uma base). Em um dos primeiros trabalhos sobre esses materiais, os pesquisadores da Mobil empregaram haletos de alquiltrimetilamônio como agentes direcionadores de estrutura, e combinações de silicato de sódio, tetraetoxisilicato (TEOS) e Ludox como fonte de sílica. Hidróxido de sódio ou hidróxido de tetraetilamônio foram usados como aditivos em solução aquosa dos componentes. As sínteses foram mantidas em temperaturas que variavam no intervalo de 100 a 150 °C por 24-144 horas [8, 21,34-36].

Os pesquisadores observaram que, a exemplo dos zeólitos, as concentrações relativas das espécies presentes nas soluções de síntese eram de extrema importância para a estrutura final [37]. A novidade para estes materiais era que o diâmetro de poro poderia ser controlado pela escolha acertada do direcionador, uma vez que foi observada uma proporcionalidade entre o diâmetro de mesoporo e o comprimento da cadeia carbônica do surfatante. Beck e seus colaboradores [34] observaram um aumento de 1,8 para 2,2 e 3,7 nm quando usaram surfatantes de 12 e 16 átomos de carbono, respectivamente. O grupo de Vartuli [33] solubilizou uma variedade de aromáticos não polares no interior das micelas do surfatante e mostrou que isso também provocava aumento no diâmetro de mesoporos. O emprego de mesitileno levou à obtenção de mesoporos tão grandes quanto 12 nm, embora estes apresentassem irregularidade no empacotamento [34].

Mais tarde, modificações desses métodos foram apresentadas por outros pesquisadores. Estes envolviam ajustes de pH durante a síntese para controlar a polimerização, [38] adição de ânion fluoreto, [39] adição de co-surfatante [40] e reestruturação hidrotérmica dos materiais após a síntese [41]. Anderson e seus colaboradores estudaram os efeitos de co-solventes nas soluções de síntese e notaram a formação de um material hexagonal mais desordenado à medida que o conteúdo do co-solvente aumentava no meio reacional [42].

Ainda buscando variações de método de síntese, Øye e seu grupo [43] realizaram estudos sobre o efeito da adição de co-surfatante, agentes solubilizantes e eletrólitos ao meio reacional. Curiosamente, quase sempre a estrutura cúbica era obtida.

Vartuli e colaboradores [37] estudaram a influência da razão molar surfatante/sílica (Surf/Si) em um sistema ternário contendo tetraetilortossilicato, água e

cátions cetiltrimetilamônio a 100 °C. Eles encontraram que à medida que essa razão molar aumentava, os produtos poderiam ser agrupados em quatro categorias: Surf/Si < 1,0, obtinha-se a estrutura hexagonal (MCM-41), Surf/Si= 1,0-1,5, obtinha-se a estrutura cúbica (MCM-48), Surf/Si=1,2-2,0, os produtos eram termicamente instáveis, e finalmente, em uma razão Surf/Si=2,0 obtinha-se o octâmero cúbico [(CTA)SiO_{2,5}]₈.

Entre os inúmeros trabalhos sobre os materiais M41S, deve ser ressaltado aquele desenvolvido pelo grupo de Stucky [44] que se baseando em um diagrama de fase de tetraetoxissilano/brometo de cetiltrimetilamônio/NaOH, identificou as fases hexagonal, cúbica e lamelar, as quais foram relacionadas à composição do gel. Estudos adicionais mostraram que a estrutura mesoporosa final é afetada por muitos fatores diferentes que incluem: a razão molar Surf/Si, concentração do surfatante, [45] tamanho da cadeia carbônica [46], temperatura de síntese, [47] fonte de sílica e presença de cátions alcalinos e alcalinos terrosos [48].

Estudando as transições entre as estruturas mesoporosas, estes autores reconheceram que esses processos de transição estavam associados com mudanças na curvatura da interface da micela do surfatante [49]. Para explicar seus resultados e prever essas transições, utilizaram a descrição clássica de organização de surfatante em arranjos de cristal líquido [50].

Neste modelo, um parâmetro de empacotamento local efetivo do surfatante, p , que leva em conta a forma como as cadeias alquílicas minimizam seu contato com a água para maximizar suas interações orgânicas e otimizar as interações coulômbicas entre as cabeças polares, é usado para descrever as fases de cristal líquido dos anfífilos. Ele é definido como:

$$p = V/a_0l$$

onde V é o volume total das cadeias de surfatante mais qualquer cosolvente entre as cadeias, a_0 é a área efetiva da cabeça polar na superfície da micela, e l é o comprimento crítico da cadeia carbônica ou energia elástica de curvatura, **Figura 7**.

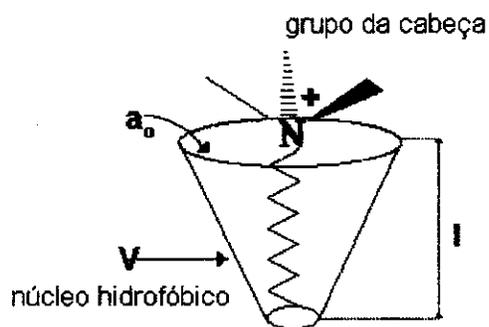


Figura 7- Descrição molecular da organização do surfatante, tal como expressa pelo parâmetro de empacotamento local efetivo. [50]

Na química micelar clássica, a medida que o valor de p aumenta acima de um certo valor crítico, transições de fase ocorrem. A seqüência esperada como uma função de p está demonstrada na Tabela I.

Tabela I- Estruturas obtidas como função da variação do parâmetro de empacotamento local efetivo.

P	Estruturas líquido cristalinas
$1/3$	Cúbica (Pm3n)
$1/2$	Hexagonal (P6m)
$1/2-2/3$	Cúbica (Ia3d)
1	Lamelar

Uma vez que $p = V/a_0l$, o valor de p aumenta à medida que a_0 diminui; V aumenta; e l diminui. Essas transições refletem uma redução na curvatura da superfície de cúbica para lamelar. Stucky e seus colaboradores [49], trabalhando com surfatantes de diferentes parâmetros de empacotamento sob diferentes condições de síntese, obtiveram as seguintes seqüências de fases em condições ácidas: cúbica (Pm3n) hexagonal (P6₃/mmc), hexagonal (P6m) e lamelar. Para as condições alcalinas, eles obtiveram a seqüência: hexagonal (P6₃/mmc), hexagonal (P6m, MCM-41), cúbica (Ia3d, MCM-48) e lamelar. As diferenças observadas também foram atribuídas ao papel duplo do pH, que controla o tipo de silicato oligomérico presente em solução e a concentração de eletrólito e, portanto, determina o ambiente iônico que circunda as cabeças polares do surfatante.

Embora Stucky e colaboradores [49] tenham trabalhado com o conceito de que o parâmetro de empacotamento do surfatante indica a estrutura formada, eles não

discutiram o efeito dos ânions sobre os arranjos do surfatante. Mas, a partir de estudos de química micelar, é conhecido que a adição de ânions com forte afinidade pela cabeça polar do surfatante pode induzir à transição de forma de uma micela [51, 52]. Isto ocorre porque a ligação mais efetiva do ânion reduz a repulsão eletrostática entre as cabeças polares do surfatante fazendo com que elas se aproximem mais umas das outras e se auto organizem diferentemente de como o fariam na ausência desses ânions [51, 52].

Bartet e colaboradores [53], baseados em constantes de troca relativas aos íons OH^- , relataram que os íons Br^- têm uma afinidade pela cabeça polar do CTA^+ (cetiltrimetilamônio) cinco vezes maior do que o íon Cl^- . A maior afinidade do Br^- pelo CTA^+ faz com que 71% desses ânions se liguem à micela, enquanto que para o cloreto, esta fração é de 55%. Dois estudos recentes mostraram que a troca de Cl^- por Br^- , em concentração constante de CTA^+ , leva a uma maior curvatura na interface do surfatante. Entretanto, quando nenhum outro ânion está presente, ambos CTABr e CTACl formam micelas cilíndricas que se transformam em bicamadas planas [54-55].

Pastore e colaboradores [56] foram os primeiros a propor uma correlação entre os aspectos do comportamento micelar e as estruturas M41S. Trabalhando em pH alcalino e empregando HCl , HF , HNO_3 e HOAc para ajustar o pH, esses pesquisadores obtiveram somente a estrutura hexagonal MCM-41, no entanto, quando empregaram o HI produziram misturas de fases (fase lamelar e CTAI mais um silicato desconhecido) em qualquer condição de reação. Eles explicaram seus resultados através da habilidade dos ânions desses ácidos de deslocar o Br^- da cabeça polar do CTA^+ ; estabelecer uma competição com os silicatos presentes e influenciar a forma da interface do agregado organo-inorgânico que se forma no meio. Segundo esses autores, [56] esta habilidade poderia ser avaliada através das constantes de especificidade ou constantes de troca desses ânions, previamente estudadas por Bartet e colaboradores [53] e Morgan e colaboradores [57].

O grupo de Bonneviot [58], sintetizando peneiras moleculares mesoporosas em condições alcalinas, observaram que íons brometo ficavam retidos na estrutura. Este fato levou o grupo a estudar se outros ânions poderiam se comportar da mesma forma e como eles afetariam as características dos materiais formados. Resultados de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho indicaram que os materiais

obtidos retinham estes ânions, e ainda, que a concentração de grupos silanolato ($\equiv\text{Si-O}^-$) diminuía de acordo com a seguinte seqüência: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^-$.

Segundo Bonneviot, quanto maior o raio do ânion, mais hidrofóbico ele é, e assim, uma ordem de hidrofobicidade pode ser descrita: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. O NO_3^- é comparável ao Cl^- em tamanho, no entanto, devido à sua capacidade de associação ao surfatante, comporta-se como o ânions Br^- . Perfis de difração de raios-X sugeriram que os ânions Br^- e NO_3^- conduziram a materiais melhor estruturados. Ao contrário, também segundo esses autores, ânions que se ligam fracamente como o F^- e o Cl^- , levam à formação de estruturas mais pobremente organizadas [58]. Embora tenham sintetizado materiais mesoporosos variando-se os ânions do meio, os autores não discutiram transições de fase de agregados micelares, atendo-se somente aos efeitos dos ânions nos parâmetros cinéticos da polimerização da sílica e nas características termodinâmicas dos silicatos mesoporosos.

Recentemente, Bonneviot e colaboradores [59] publicaram um novo trabalho no qual observaram que os ânions tomam parte nas transições de fase porque são capazes de afetar a distribuição de carga dentro da interface organo-inorgânico. Neste sentido, eles agem como mediadores de densidade de carga, assistindo ao controle do raio de curvatura da interface e interferindo no produto final .

5.0- Algumas observações mecanísticas

Enquanto na síntese de zeólitos o processo de cristalização da estrutura é mediado por uma molécula ou um íon, a síntese dos materiais mesoporosos está baseada na habilidade dos surfatantes em formarem micelas esféricas, cilíndricas ou mesmo outras geometrias em soluções aquosas [23-27]. Assim, os arranjos organo (surfatante)-inorgânico (silicatos) podem ser considerados como um caso especial de um sistema água-surfatante, no qual os orgânicos estão ligados às espécies inorgânicas por interações coulômbicas, covalentes ou ligações de hidrogênio [60]. Este fato levou ao aparecimento de muitos modelos mecanísticos que tentaram explicar a formação desses materiais mesoporosos, especialmente MCM-41, e fornecer uma base racional para as várias rotas de síntese existentes. Sob uma óptica comum, esses modelos se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfatantes para

guiar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir de precursores inorgânicos solubilizados no meio.

Inicialmente, resultados de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X, obtidos para os materiais M41S, indicaram que os mesmos eram muito semelhantes às fases liotrópicas de cristal líquido dos surfatantes em água. Desta forma, pesquisadores da Mobil propuseram dois mecanismos de formação para a MCM-4: o mecanismo LCT (Liquid Crystal Templating) e o mecanismo cooperativo, **Figura 8** [37].

O mecanismo LCT (rota 1) explora a região contínua do solvente para criar paredes inorgânicas entre as estruturas de cristal líquido do surfatante. Neste caso, o fator dominante é uma organização prévia de moléculas de surfatante em uma estrutura que servirá de molde (*templating*) para a rede de silicatos, ou seja, neste caso, a formação da estrutura é iniciada pelo arranjo de cristal de líquido do direcionador.

Em outro caminho proposto (rota 2), chamado mecanismo cooperativo, as espécies de silicato promovem a formação da fase de cristal líquido do surfatante e iniciam a formação da estrutura.

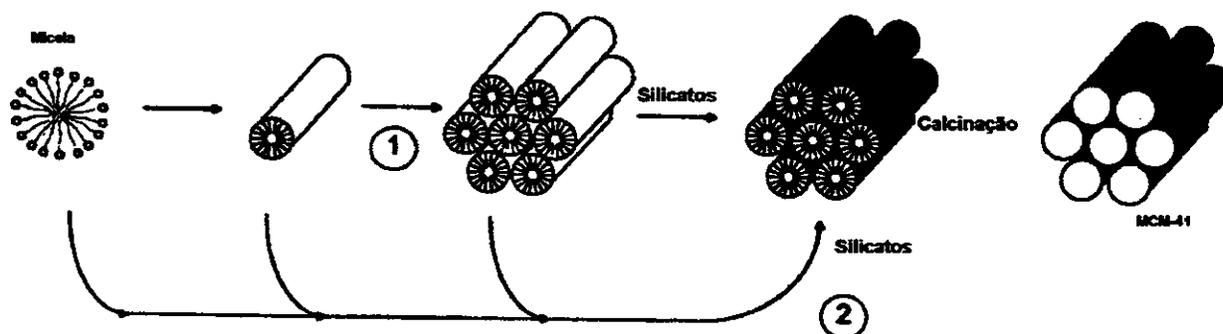


Figura 8- Rotas de síntese possíveis para a formação de peneiras moleculares mesoporosas- 1- mecanismo iniciado pelo arranjo de cristal líquido do direcionador, LCT. 2- mecanismo iniciado pelo efeito cooperativo dos silicatos.

Existem várias discussões sobre a veracidade de um ou outro mecanismo [21, 61, 64]. O mecanismo LCT não foi sustentado por vários trabalhos na literatura, principalmente pelo fato de que as concentrações de surfatante empregadas estavam abaixo da concentração micelar crítica (CMC) necessária para a formação das

estruturas suportes para os silicatos [62, 64]. No entanto, recentemente, o grupo de Attard [64] mostrou que monolitos de silicatos mesoporosos poderiam ser preparados por este mecanismo desde que a fase de cristal líquido estivesse presente.

O mecanismo cooperativo encontra mais defensores do que o LCT, principalmente porque não está restrito a concentrações específicas do surfatante, além do que soluções de silicato são sistemas complexos de espécies oligoméricas e ânions poliméricos, [65] cuja composição e concentração podem influenciar a fase de cristal líquido do direcionador. Devido à enorme variedade de procedimento de síntese apresentada, logo após a descoberta da família M41S, os modelos mecanísticos propostos anteriormente pareciam demasiadamente simples e assim, mecanismos mais sofisticados foram propostos. Alfredsson e colaboradores [66], empregando a ressonância magnética nuclear de ^{14}N , concluíram que a adição das espécies de silicato à suspensão de surfatante imediatamente leva ao arranjo líquido cristalino hexagonal. Então as micelas cilíndricas são intercaladas entre camadas ordenadas de silicatos e a transformação na estrutura MCM-41 ocorre durante o envelhecimento da solução.

Davis e colaboradores [67] também investigaram a síntese de MCM-41 por ressonância magnética nuclear de ^{14}N *in situ* e relataram que a fase líquido cristalina hexagonal não era formada durante a síntese, e portanto, este não seria o agente direcionador de estrutura. Em vez disso, eles sugeriram que duas ou três monocamadas de silicato se acumulavam em torno de micelas bastonetes isoladas e estas, encapsuladas pelos silicatos, interagiriam entre si, primeiro de maneira desordenada e finalmente, com aumento de temperatura, em uma mesoestrutura de tubos hexagonalmente arranjados. A estabilidade dos materiais depende do tempo e da temperatura de síntese.

Dentre muitos, os estudos mais extensivos sobre mecanismo de formação das estruturas mesoporosas foram feitos por Stucky e colaboradores [68]. Eles propuseram um modelo dinâmico, em que nenhum arranjo pré-organizado era necessário e assumiram que existe uma organização entre entidades hidrofílicas e hidrofóbicas em um material compósito formado de silicatos e surfatante. Stucky sugeriu que a densidade de carga das espécies inorgânicas determina como o surfatante se associa a cada entidade inorgânica. Além do mais, essa densidade de carga direciona a

orientação preferencial da cabeça polar do surfatante em relação às espécies inorgânicas. Em outras palavras, a densidade de carga determina a distância média entre as cabeças polares do surfatante, e interiormente, o tipo de confinamento e a energia das interações intermoleculares das espécies orgânicas. Devido a estes efeitos, os pares íon-molécula se acomodam num arranjo líquido cristalino preferencial. O mecanismo de formação pode ser resumido em três passos:

1- em baixas temperaturas, forma-se inicialmente uma rede de espécies aniônicas policarregadas como $[\text{SiO}_{20}\text{H}_x]^{6-x}$, deslocando um ânion (OH^- , Cl^- , Br^-) do surfatante e se ligando a ele.

2- organização de um novo arranjo líquido cristalino. Este processo, em particular foi estudado por Firouzi e colaboradores [69] que separaram a auto-organização do surfatante e os efeitos de polimerização.

3- condensação das fases inorgânicas.

De acordo com o modelo de Stucky, [68] diferentes mesoestruturas podem ser formadas, ajustando-se a densidade de carga com a geometria do surfatante e a concentração dos componentes. Com base neste modelo, Huo e colaboradores [70], empregando diversas fontes inorgânicas, prepararam materiais mesoporosos e propuseram quatro caminhos de síntese, Figura 9, os quais podem ser explicados pelo mecanismo de Stucky.

1- Rota S^+I^- , neste caso, os surfatantes catiônicos (S^+) são usados como dirigentes de estrutura para as espécies inorgânicas aniônicas. Este é o caminho para as sínteses de materiais M41S.

2- Rota S^-I^+ , neste caminho, a condensação cooperativa ocorre entre as espécies inorgânicas catiônicas e surfatante aniônica, produzindo, por exemplo, óxidos de chumbo hexagonal e lamelar.

3- Rota $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$, ambos, surfatante e espécies inorgânicas são catiônicos. Estes são mediados por íons de carga oposto ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , etc), produzindo fosfato de zinco lamelar.

4- Rota $\text{S}^-\text{M}^+\text{I}^-$, neste caso, ambos surfatante e as espécies inorgânicas são aniônicos e o ânion, positivamente carregado ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+), media a formação de óxidos de zinco e alumínio lamelares.

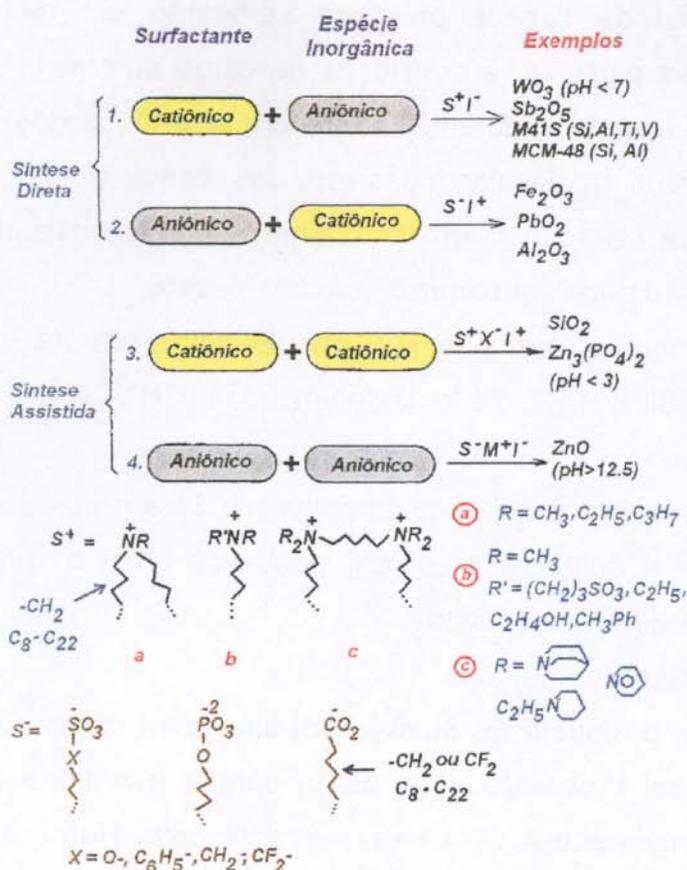


Figura 9- Rotas de sínteses possíveis para obtenção de materiais mesoporosos.

Pinnavaia e Tanev [71] relataram um procedimento de síntese que empregava um direcionador neutro para a formação de sólidos mesoporosos, o S^{0I^0} . Por este caminho, interações como pontes de hidrogênio são importantes para a organização da sílica e do direcionador.

Fyfe e colaboradores [72] propuseram a formação de materiais mesoporosos a partir de precursores de silicato previamente estruturados, como o silicato de tetrametilamônio, o qual permite o controle do grau de condensação. Uma forte interação eletrostática entre os ânions $[Si_8O_{20}]^{8-}$ e os cátions do surfatante produz diferentes estruturas organizadas dependendo da densidade de carga das espécies inorgânicas. De acordo com este modelo, em uma primeira etapa, o surfatante e o silicato se organizam em geometrias simples como discos, tubos ou esferas, o que também depende da densidade de carga e do grau de condensação das espécies de silicato envolvidas. Posteriormente, estes agregados sofrem uma condensação adicional, que é controlada pelo pH e temperatura. Dessa forma, tendo-se o

conhecimento prévio da densidade de carga dos precursores, é possível, em princípio, prever qual estrutura será obtida. 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}Si -RMN.

Zhang e Goldfarb [73], utilizando ressonância paramagnética eletrônica *in situ* para acompanhar a sonda de spin ácido esteárico-5-doxil, propuseram um mecanismo onde há um primeiro estágio em que os oligômeros de silicatos interagem rapidamente com o surfatante na interface micelar, modificando a forma do agregado para um arranjo hexagonal. Devido ao fato de que a matriz de sílica está parcialmente condensada, sofre condensação e desidratação adicionais durante um estágio lento da reação. Este mecanismo é consistente com aquele proposto por Schüth e colaboradores, [74] baseado em medidas de difração de raios-X *in situ* e com o mecanismo de cristal líquido iniciado por silicatos, proposto por Beck e colaboradores [34].

Contrariando a maioria dos trabalhos sobre mecanismos da literatura, Zana e colaboradores [75] descreveram um mecanismo onde o silicato adicionado não se acumula em torno das micelas. Eles propuseram uma rota onde a formação de um pré-polímero de sílica de baixo grau de polimerização é o passo inicial da formação dos materiais mesoporosos. À medida que esses pré-polímeros crescem, vão se ligando a quantidades crescentes de surfatante de uma maneira cooperativa. Quando esses polímeros se ligam a uma quantidade suficiente de íons surfatante, ocorre a precipitação de um complexo formado por polímeros de sílica e íons surfatante [75].

A partir destas observações conclui-se que diferentes mecanismos são propostos porque estes materiais M41S, especialmente MCM-41, são obtidos em diferentes condições de síntese, com surfatantes diferentes, em variadas concentrações, e com fontes diversas de silicato. Mas, decerto, que a força motriz na formação destes materiais provém não só da presença do surfatante e da fonte de silicato, mas também de outros fatores que modifiquem a interface silicato-surfatante como o pH do meio e a presença de ânions.

6.0- Modificação das estruturas mesoporosas

A habilidade para processar materiais mesoporosos com controle composicional e variação no tamanho de poros abriu inúmeras oportunidades na catálise, principalmente pelo fato de ser possível associar as propriedades químicas e os poros grandes no mesmo material. No entanto, para catálise, os materiais mesoporosos puramente silícicos não possuem acidez suficiente que os tornem aptos para certas reações catalíticas. Porém, a exemplo dos zeólitos, a estrutura mesoporosa pode ser modificada pela adição de outros elementos que conferem propriedades catalíticas específicas ao sólido. Isto pode ser feito de várias maneiras:

- 1- adição direta do heteroelemento à solução de síntese. Dessa forma, um elemento diferente do silício é incorporado na estrutura em uma posição destinada ao silício. Esse processo é denominado incorporação isomórfica [76-78].
- 2- ancoramento de heteroelemento no material após a síntese. Por esta via, uma monocamada de sítios ativos é formada no material [79].
- 3- deposição de metais na estrutura pelo método de impregnação [80].

Devido ao propósito deste trabalho, somente a incorporação isomórfica será considerada.

6.1- Incorporação isomórfica nas estruturas mesoporosas

No procedimento original da Mobil, íons de alumínio foram incorporados em posições isomórficas às do silício na rede MCM-41, resultando em um material mesoporoso ácido com potencial catalítico [34]. Mais tarde, foi observado que a maior quantidade de sítios de alumínio que poderia ser incorporada na estrutura, sem que houvesse a formação de alumínio octaédrico, era de 9 mol%, muito menor do que as quantidades normalmente inseridas nos materiais microporosos [81].

Indubitavelmente, os materiais mesoporosos contendo alumínio estrutural têm recebido enorme atenção nos últimos anos, sendo que trabalhos sobre o assunto são relatados com frequência tanto em patentes como em literatura aberta [76-78, 82-83]. Entretanto, animados pela possibilidade de produzir materiais mesoporosos com força ácida variável, e que permitissem a rápida difusão de reagentes e produtos dentro dos poros, os pesquisadores têm incorporado, principalmente na estrutura hexagonal MCM-

41, elementos diferentes do alumínio como B(III)[84], Ga(III)[85], La(III)[86] e Fe(III) [87]. A partir desses trabalhos, foi verificado que a incorporação desses elementos nas paredes amorfas mesoporosas ocorre em menor extensão do que para o alumínio, mesmo que se empregue a mesma rota de síntese na qual se utiliza um surfatante catiônico (S^+) como direcionador de estrutura.

Tuel e Gontier [88] mostraram que quantidades mais elevadas de metais de transição poderiam ser incorporadas e mantidas em posições tetraédricas, desde que se empregasse uma rota sintética neutra, S^0 , em vez de uma rota que envolvesse interações eletrostáticas. Isto porque a facilidade de remoção do direcionador, através de extração com solvente, ajuda a preservar a estrutura mesoporosa e a coordenação tetraédrica dos cátions incorporados. Aparentemente, a incorporação depende da rota de síntese escolhida e fatores como solubilidade da fonte do metal e pH da mistura são importantes. No entanto, a maioria das sínteses que visam a incorporação isomórfica ainda são feitas em condições alcalinas (S^+), e muitas vezes, o sólido final contém apenas espécies extraestruturais [86].

7.0- Ferrissilicatos mesoporosos

Embora a síntese de ferrissilicatos microporosos, caracterização estrutural e propriedades catalíticas sejam conhecidas, [89-91] literatura referente aos materiais mesoporosos [Fe]-MCM-41 é bastante escassa, ainda que estes materiais tenham sido relatados, pela primeira vez, em 1995 por Yuan e colaboradores [87].

A investigação dos sítios ocupados pelo Fe(III) na estrutura mesoporosa é feita através de técnicas empregadas para a caracterização dos ferrissilicatos microporosos como a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica [89-91] e a espectroscopia de Mössbauer [92]. A partir dessas técnicas e tomando como referência dados já conhecidos para os materiais microporosos, sabe-se que o Fe(III) nem sempre ocupa sítios substitucionais. Ele ocupa também sítios de troca catiônica ou forma óxido de ferro [89-91].

A vasta maioria das preparações de ferrissilicatos mesoporosos descrita na literatura é desenvolvida em pH alcalino, mas a fonte de Fe(III) é previamente dissolvida em um meio ácido. Este procedimento foi herdado do trabalho de Szostak e

colaboradores [93] sobre a síntese do zeólito MFI, onde foi sugerido que o pH ácido da solução contendo Fe(III) é crítico para o sucesso da incorporação do elemento à estrutura. Eles concluíram que a formação inicial de um complexo de ferrissilicato em pH baixo evitava a precipitação de Fe(III) na forma de hidróxido.

O grupo de He [94], sintetizando [Fe]-MCM-41 à temperatura ambiente pela primeira vez, e empregando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em ácido sulfúrico como fonte de Fe(III), observou uma alta incorporação de Fe(III) em sítios estruturais. No entanto, o Fe(III) assumia a coordenação octaédrica quando o material mesoporoso era calcinado para remover o direcionador orgânico. Da mesma forma, Badamali e colaboradores [95], partindo de uma razão molar Si/Fe de 50, observaram que a incorporação de Fe(III) à matriz de MCM-41, causava a expansão de retículo e maior desordem estrutural das paredes [95].

Kosslick e colaboradores [96] sintetizaram [Fe]-MCM-41, adicionando a fonte de ferro, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, diretamente à fonte de sílica e mantendo uma razão molar Si/Fe de 16 no gel de partida. No entanto, foi observado um baixo grau de incorporação de Fe(III) e o material calcinado apresentou expressiva quantidade de óxido de ferro. O mesmo grupo de pesquisadores sintetizou [Fe]-MCM-48 empregando a mesma fonte de ferro, isto é, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mas desta vez, adicionaram H_2SO_4 para aumentar a acidez da mesma e impedir a policondensação do hidróxido de ferro no gel de partida. Também neste caso, observaram um baixo grau de incorporação e formação de óxido no produto calcinado [97].

Recentemente, Pasqua e seus colaboradores [98], empregando nitrato de ferro como fonte do metal, sintetizaram [Fe]-MCM-41 em condições levemente alcalina ou ácida, e observaram que a incorporação de Fe(III) apresenta uma clara dependência do pH e que as maiores incorporações devem ocorrer entre pH 7 e 8 [98].

7.1- Sítios ácidos de Fe(III) nas peneiras moleculares M41S

Baseando-se nos dados conhecidos para os ferrissilicatos microporosos isomorficamente substituídos, [99] poderia ser antecipado que a substituição de Fe(III) na estrutura mesoporosa produz uma acidez moderada com conseqüentes efeitos catalíticos, além do que, esses ferrissilicatos agregariam, no mesmo material,

propriedades ácidas e poros de dimensões superiores àqueles dos análogos microporosos [100].

A incorporação de Fe(III) na estrutura mesoporosa pode gerar tanto sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis. O primeiro consiste de uma hidroxila em ponte entre o silício e o ferro, **Figura 10a** e os sítios de Lewis podem ser formados por Fe(III) tricoordenados em terminações de cadeia ou defeitos estruturais, **Figura 10 b** [100]. O ferro tetraédrico também pode ser considerado um ácido de Lewis porque o átomo metálico pode expandir sua esfera de coordenação.

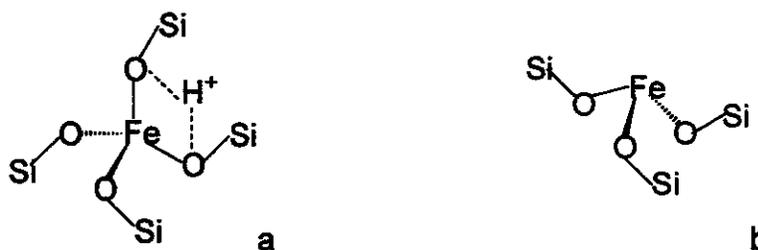


Figura 10- a- Estrutura do sítio ácido de Brønsted, b- Estrutura do sítio ácido de Lewis.

A investigação da existência e da força desses sítios é feita através de técnicas de adsorção de moléculas-sondas básicas como NH_3 e piridina e o monitoramento pela espectroscopia no infravermelho, ou ainda pela dessorção térmica da amônia e microcalorimetria [96, 97, 100].

Kosslick e seus colaboradores [96,97] confirmaram, através da adsorção física de piridina e dessorção termoprogramada de amônia, a existência de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis nas estruturas mesoporosas MCM-41 e MCM-48. Esses pesquisadores encontraram também que esses ferrissilicatos mesoporosos eram ácidos de Brønsted mais fracos do que seus análogos contendo gálio e alumínio.

A maioria dos trabalhos sobre ferrissilicatos mesoporosos ainda são dirigidos aos métodos de preparação do sólido e à manutenção do sítio isomórfico, o que levou, até os dias de hoje, à escassez de informações sobre as propriedades catalíticas desse material, embora, como já foi mencionado, a primeira síntese de materiais [Fe]-M41S não seja um episódio recente.

8.0- Aplicações catalíticas de materiais mesoporosos MCM-41 isomorficamente modificados

Armengol e colaboradores [101] empregaram [Al]-MCM-41 como catalisador ácido na alquilação do 2,4-di-*terc*-butilfenol com álcool cinâmico, e observaram que o material mesoporoso [Al]-MCM-41 proporcionava uma alta produção de dehidrobenzopirano, o produto de reação. Com o zeólito Y ultra-estável, no entanto, devido às limitações difusionais, apenas quantidades traços do produto foram observadas. O tamanho de mesoporo também foi essencial na alquilação do antraceno e naftaleno pelo *terc*-buteno [102].

Dentre os trabalhos com esses novos materiais cabe destacar aquele realizado por Aguado e seus colaboradores [103], que empregaram [Al]-MCM-41 para reciclar resíduos plásticos, usualmente moléculas poliméricas e volumosas. Ao contrário do zeólito [Al]-ZSM-5, a [Al]-MCM-41 converte os resíduos de polietileno de baixa densidade em hidrocarbonetos com baixo conteúdo de aromáticos.

[Al]-MCM-41 também se mostrou eficiente no craqueamento/desidrogenação de cumeno, e esta eficiência é dependente da quantidade de alumínio. A atividade catalítica da peneira molecular mesoporosa [Al]-MCM-41 é comparável àquela das argilas pilarizadas, mas não é tão alta quanto a atividade do zeólito Y ácido [104].

Os estudos de hidrocraqueamento de óleos pesados sobre MCM-41 contendo níquel e molibdênio, realizados pelo grupo de Corma [105], demonstraram que esses materiais eram mais eficientes do que o zeólito Y ultra-estável e a sílica alumina amorfa. Esses efeitos foram atribuídos à maior acidez superficial e à presença de mesoporos uniformes no material mesoporoso.

A primeira descrição da força ácida dos ferrissilicatos mesoporosos, baseada em testes catalíticos, foi feita por Kosslick e colaboradores [96-97] que observaram acidez de Brønsted em [Fe]-MCM-41 [96] e mais tarde em [Fe]-MCM-48 [97].

Com ambos os materiais, Kosslick e colaboradores [96-97] realizaram a conversão de acetona em isobuteno, um tipo de reação bastante apropriado para caracterizar materiais que apresentem baixa concentração de sítios ácidos. Foi observada uma alta seletividade para trimetilbenzeno, um dos produtos da reação, o que indica fraca acidez de Brønsted e presença de uma quantidade apreciável de óxido de ferro extra estrutural.

Badamali e colaboradores [106] produziram catalisadores [Fe]-MCM-41, com razão molar de Si/Fe=50. Estudos de adsorção de amônia indicaram uma ampla distribuição de sítios ácidos de Brønsted, que se mostraram ativos na reação de alquilação de fenol com álcool *terc*-butílico, produzindo o isômero *para-terc*-butilfenol, que é o produto majoritário quando se emprega um catalisador de acidez moderada.

He e colaboradores [107] testaram o potencial catalítico da peneira molecular mesoporosa [Fe]-MCM-41, através da alquilação de Friedel – Crafts do benzeno como cloreto de benzila. Estes pesquisadores encontraram que os ferrissilicatos mesoporosos não só eram muito ativos, como apresentavam uma seletividade de 100% para o difenilmetano, o produto da reação, o que não ocorria com o zeólito Y contendo Fe(III). A alta atividade, neste caso, foi atribuída às espécies de Fe(III) altamente dispersas nos canais, e não aos sítios de Brønsted [107].

Objetivos

Um dos objetivos deste trabalho foi sintetizar as diversas estruturas da família M41S, através da modificação dos parâmetros reacionais.

✓ Razão molar CTABr/SiO₂

Este parâmetro foi variado entre 0,11 e 2,0, com base na afirmação dos inventores desses materiais de que a razão molar CTABr/SiO₂ podia determinar qual estrutura seria formada, uma vez que o cátion CTA⁺ determinaria a atividade, a capacidade de polimerização e o tamanho de agregados dos silicatos obtidos.

✓ Fonte de sílica

As características acima mencionadas, também dependem da natureza da fonte de sílica, que pode fornecer diferentes espécies de silicato com diferente basicidade e densidade de carga; por isso, também foi estudada a influência, sobre o tipo de estrutura formada, do silicato de sódio e do silicato de tetrametilamônio.

✓ Influência de ânions

É conhecido que ânions fluoreto no meio reacional agem como co-mineralizantes e influenciam a atividade dos oligômeros de silicato e, em um trabalho anterior do grupo de peneiras moleculares mesoporosas [39], foi verificado que a estrutura mesoporosa hexagonal MCM-41, pertencente à família M41S, era sempre obtida quando o ácido HF era utilizado para ajustar o pH do meio reacional, independentemente da razão molar CTABr/SiO₂ empregada, portanto, um dos objetivos deste trabalho foi examinar a influência, no tipo de estrutura formada, não só do ânion F⁻, mas também dos ânions OAc⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e I⁻.

Além da síntese das estruturas mesoporosas, também foi objetivo deste trabalho:

-desenvolver acidez nesses materiais, através da incorporação isomórfica de Fe(III) à matriz de sílica.

-confirmar a presença de Fe(III) na estrutura dos materiais mesoporosos através de técnicas espectroscópicas.

Parte experimental

1.0- Sínteses

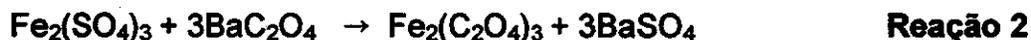
1.1- Preparação do silicato de tetrametilamônio

O silicato de tetrametilamônio, $(\text{TMA}\text{SiO}_{2,5})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 34$ a 56) foi sintetizado por uma modificação de um procedimento descrito na literatura [108].

Em 33,00 g de SiO_2 (Aerosil 200, Degussa) foram adicionados, lentamente, 100,0 mL de água destilada. Na suspensão foram vertidos 178,6 mL de uma solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25% p/v, Merck). A mistura foi homogeneizada até que se tornasse translúcida e mantida em banho de óleo de silicone a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. Após este período, a solução resultante foi deixada 12 horas em repouso à temperatura ambiente, e a seguir, cerca de 24 horas a $4\text{ }^\circ\text{C}$, para que ocorresse a cristalização do material. Os cristais formados foram filtrados em um funil de Büchner, lavados com éter etílico e acetona e deixados secar ao ar. O sólido foi então solubilizado em uma quantidade mínima de água fervente e a solução resultante foi deixada outra noite no escuro, e posteriormente a $4\text{ }^\circ\text{C}$, para a reprecipitação do silicato de tetrametilamônio. Por fim, o sólido foi filtrado, lavado e seco como descrito anteriormente. O rendimento médio da reação foi de 75%.

1.2- Preparação do *tris*-oxaloferrato de potássio, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [109]

Em 200 mL de água destilada foram adicionados 16,67 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Baker) e 9,77 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Vetec). Posteriormente, a esta solução foram adicionados 8,33 g de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ (Reagen) e 9,10 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ecibra). A mistura foi mantida a $70\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação magnética por 6 horas e, sob repouso à temperatura ambiente, por 12 horas. Após esse período, sólido e sobrenadante foram separados por filtração sob pressão reduzida. Empregando-se aquecimento, o volume do sobrenadante foi evaporado até aproximadamente 100 mL. Após o resfriamento natural dessa solução, cristais verdes de *tris*-oxaloferrato de potássio foram recolhidos por filtração sob pressão reduzida e lavados com etanol e acetona. As Reações 1, 2 e 3 descrevem os reagentes e produtos envolvidos nesta preparação:



1.3- Preparação das peneiras moleculares [Fe]-M41S

Em água destilada, dissolveu-se a quantidade necessária de silicato de sódio (25,90 % de SiO₂, 26,59 % de Na₂O, 47,26 % de H₂O Vetec) para preparar uma solução 1,5 mol. L⁻¹ em sílica. A esta solução foi adicionada uma suspensão aquosa a 33% m/v de brometo de cetiltrimetilamônio (Alfa-Aesar), preparada com uma antecedência de 12 horas. A suspensão resultante foi agitada durante 30 minutos. Um pH inicial da ordem de 13,4-13,6 foi lentamente equilibrado para 12,2-12,0 com o ácido apropriado (HF, HCl, HNO₃, HOAc, da Merck, utilizados sem tratamento adicional) e HI (Merck, previamente destilado). Nesta etapa do processo, foram adicionados, à mistura reacional, 10,00 mL de uma solução 0,070 mol. L⁻¹ de K₃Fe(C₂O₄)₃·3H₂O, sendo um 1,00 mL a cada 30 minutos. A razão molar SiO₂/Fe₂O₃ na mistura reacional era de 160. A seguir, o pH do meio foi equilibrado em 10,90-10,80. A composição final da mistura de síntese pôde ser descrita por:



onde $w/2$ assume os valores de 0,11; 1,00; 1,50 e 2,00, z varia no intervalo de 1,20-1,70 e w foi devidamente calculado para assumir os seguintes valores: 0,05; 0,50; 0,75, 1,00.

A mistura foi envelhecida por 4 horas a 74-76 °C, sob agitação. Ao final desse período, metade da mesma foi transferida para uma autoclave de aço revestida de Teflon e colocada em uma estufa a 150 °C, por 66 horas para tratamento hidrotérmico. O restante da mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que todo o surfatante livre fosse removido. O sólido removido foi designado amostra P (precursor) e o sólido pós tratamento hidrotérmico foi designado 00, (amostra recém-sintetizada). Após secos ao ar, ambos os sólidos foram peneirados em malhas de 0,500 mm e estocados em dessecador sobre uma solução saturada de CaCl₂.

Um outro grupo de reações foi desenvolvido da mesma maneira, substituindo-se o silicato de sódio por silicato de tetrametilamônio, $[\text{TMA}(\text{SiO}_{2,5})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, preparado como descrito no item 3.1. Para estas reações, a composição final da mistura era:

$0,500(\text{TMA})_2\text{O}$: $0,020\text{K}_2\text{O}$: SiO_2 : $0,007\text{Fe}_2\text{O}_3$: $w/2\text{HBr}$: $0,040\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $z\text{HX}$: $w(\text{CTA})_2\text{O}$: $100\text{H}_2\text{O}$

sendo que y e w assumem os valores descritos anteriormente e z varia no intervalo de 0,36-0,46.

2.0- Tratamentos pós-síntese

2.1- Remoção do direcionador orgânico CTABr

2.1.1- Extração- os sólidos que sofreram tratamento hidrotérmico (amostras sintetizadas, 00) passaram por um processo de extração do surfatante. Para isso, foi usada uma solução de heptano/etanol (50% v/v/HCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) em um extrator Soxhlet. A extração, efetuada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, foi concluída em 40 horas. Os sólidos extraídos foram rotulados como 01.

2.1.2- Calcinação- em um forno horizontal EDGCON5P, os sólidos 01 (extraídos) foram aquecidos sob atmosfera de argônio seco, (99,999%, Air Liquid) a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura, os sólidos foram mantidos durante 6 horas sob oxigênio seco (99,999%, Air Liquid). Os sólidos calcinados receberam o código 02.

2.2- Troca iônica

Para a troca iônica, foi empregada uma solução aquosa $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4Cl e $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ em NH_4OH , adicionando-se 100,00 ml dessa solução de troca para cada grama de [Fe]-MCM-41 calcinada. Cada amostra foi submetida ao processo de troca por três vezes, à temperatura ambiente, por 12 horas. Depois da última troca, as amostras foram lavadas com água desionizada até teste negativo para cloreto e secas ao ar.

3.0- Caracterização dos materiais sintetizados

3.1- Difração de raios-X

As amostras foram prensadas manualmente ou espalhadas sobre graxa em uma lâmina e os difratogramas obtidos em um difratômetro Shimadzu XD3A, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$, a 30 kV e 20 mA, com uma velocidade de varredura de $2^\circ 2\theta/\text{min}$, ou em um XRD-6000 (40 kV, 30mA, $2^\circ 2\theta/\text{min}$).

3.2- Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1600 ou em espectrofotômetro BOMEM, 80 MB, acumulando 32 varreduras e com uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram diluídas em KBr na concentração de aproximadamente 1%.

3.3- Termogravimetria

Os termogramas foram obtidos em uma termobalança TA 5100, módulo TGA 2950, onde as amostras foram aquecidas a uma velocidade de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até $900\text{ }^\circ\text{C}$, sob um fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio seco.

3.4- Análise elementar

3.4.1- Determinação de fluoreto por potenciometria

Para esta análise as amostras recém-sintetizadas foram tratadas da seguinte maneira: aproximadamente 100 mg de cada amostra foram suspensas em 2,00 mL de H_3PO_4 (85% Merck) e dissolvidas. Após, adicionaram-se 10,00 mL de uma solução de biftalato de potássio/hidróxido de sódio com 0,05% em NaCl (para equilibrar a força iônica), 0,05% em oxalato de sódio e 0,025% EDTA diamoniacoal, os dois últimos para destruir os fluorocomplexos de ferro. O pH foi equilibrado em 5,5-6,0 com uma solução de NaOH. Esta mistura foi diluída para 100,00 mL com tampão biftalato/hidróxido. A quantidade de fluoreto, F^- , foi analisada com um eletrodo seletivo combinado Orion, modelo 96-09, calibrado com a solução tampão biftalato/hidróxido.

3.4.2- Determinação de Si, Fe, Br, I, e Cl por fluorescência de raios-X

Empregando-se a fluorescência de Raios-X, determinou-se o teor de silício, ferro, bromo, iodo e cloro das amostras recém-sintetizadas, que foram analisadas, sob vácuo, com radiação gerada sob 15 kV e 0,05 mA e filtrada com celulose, utilizando-se um equipamento Tracor X-ray Spectrace 5000. Os dados obtidos foram comparados com curvas de calibração para cada um desses elementos.

3.4.3- Determinação de nitrato por espectroscopia de emissão [110]

Os íons NO_3^- foram quantificados por espectroscopia de emissão com as soluções das amostras preparadas da seguinte maneira: uma massa de 100 mg de cada amostra foi dissolvida em uma quantidade mínima de HF (48%, Merck). A este volume acrescentou-se 1 mL de água bidestilada. Exatamente 200 μL de amostra foram diluídos para 10,00 mL com uma solução $5,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de fluoresceína (Kepec) em ácido sulfúrico concentrado (98%, Merck).

Os espectros de emissão foram obtidos em um fluorímetro Aminco, excitando-se as soluções em 435 nm. Os máximos de emissão foram registrados em 488 nm. Todos os resultados foram analisados em relação a uma curva de calibração obtida nas mesmas condições.

3.4.4- Determinação do teor de Fe(III) por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES)

As amostras foram dissolvidas em 3 mL de HF (Merck, 48%), 3 mL de HNO_3 (Merck, 65%) e 2 gotas de HClO_4 (Mallindrock, 70%) em um banho de areia a 150 °C. Os ácidos foram adicionados até a completa dissolução das amostras. Após a completa evaporação, os sólidos foram redissolvidos em água deionizada em balões volumétricos de 100 mL. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi empregado como padrão.

As intensidades de emissão para o Fe(III) foram obtidas em 238,204 nm, empregando-se um espectrômetro Perkin-Elmer 300-DV.

3.5- Espectroscopia de absorção no UV-Visível por reflectância difusa

Os sólidos foram transferidos para uma cela de quartzo apropriada, prensados manualmente e analisados em um aparelho Cary 500, na região de 200 a 800 nm, empregando-se BaSO₄ como referência.

3.6- Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Todas as amostras foram medidas em um espectrofotômetro Varian, modelo E12, operando-se na banda X (frequência de 9,53 GHz) com uma potência de microondas de 5 mW, no intervalo de campo magnético de 0 a 10 kGauss, em temperatura ambiente.

Os espectros obtidos em baixas temperaturas foram medidos em um espectrômetro Bruker Elexsys, também operando na frequência da banda X. Durante as medidas, a temperatura foi controlada por um fluxo de nitrogênio líquido.

3.6.1- Simulação de espectros de ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram comparados com simulações espectrais, geradas através de uma subrotina FORTRAN, baseada no método dos mínimos quadrados, empregando-se os fatores de Landé (valores de g) descritos na literatura para outros ferrissilicatos microporosos [89-91]. Nesse processo, foram feitas considerações de campo cristalino forte, empregando-se equações que descrevessem espectros de pó, onde houvesse: um sítio substitucional completamente distorcido, isto é, $g_y = 7,6$; $g_x = 4,3$; $g_z = 1,8$ e dois outros sítios, também substitucionais, mas com distorção axial da simetria cúbica, isto é, $g_y = g_x = 4,3$ e $g_z = 2,0$ e $g_y = g_x = 6,0$ e $g_z = 2,0$, respectivamente. A descrição dos sítios simétricos, isto é, $g_y = g_x = g_z$, foi feita através de duas equações lorentzianas, com um $g = 2,0$ e o outro em $g = 2,6$.

3.7- Microscopia eletrônica de varredura

Uma pequena porção do material foi liofilizada em um aparelho liofilizador, construído no próprio Instituto de Química, e pulverizada sobre um suporte de latão recoberto com cola de prata. A seguir, utilizando um evaporador de carbono Bal-Tec modelo MED 020 e a técnica de "sputtering, uma fina camada de carbono foi

depositada sobre o material. As microscopias foram obtidas em um microscópio eletrônico de emissão de campo Jeol, modelo JSM-634 OF, empregando-se uma potência de 10 kV e um aumento de 22.000 ou 23.000 vezes.

3.8- Adsorção/dessorção de N₂

Empregando-se um equipamento Micromeritics ASAP 2010, os sólidos calcinados foram desgaseados a 150 °C até uma pressão residual de 10⁻⁴ Pa, permanecendo neste ambiente por cerca de 12 horas. Em seguida, as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido. Os valores das áreas superficiais específicas BET foram obtidos através de software Micromeritics® no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,30. Os demais parâmetros foram obtidos através de cálculos manuais empregando-se o método α_s [111] e pelo modelo geométrico [112].

3.9- Medidas de densidade dos materiais calcinados

Cerca de 0,7 g de amostra foi colocado dentro de um recipiente metálico e mantido em uma estufa a 80 °C, durante uma noite. Empregando-se um picnômetro de hélio Multivolume, modelo 1305 da Micromeritics, a amostra foi purgada e a pressão do hélio (gás de arraste) sobre o sólido foi medida. Na seqüência, a amostra foi mantida cerca de uma hora na estufa a 80°C, sendo outra vez medida como descrito anteriormente. Este procedimento foi repetido por mais 8 vezes, totalizando 10 leituras de pressão para o cálculo do valor de densidade absoluta, que foi feito através de um programa computacional que acompanha o equipamento.

3.10- Adsorção/dessorção de piridina

A partir do material trocado com NH₄⁺ e calcinado, foram preparadas pastilhas de 20 mg. A ativação desse material foi feita, sob vácuo (10⁻⁵ mbar) a 300°C por 24 horas, com a pastilha inserida dentro de uma cela especialmente construída para este procedimento. Piridina, previamente destilada, [113] foi admitida dentro da cela em temperatura ambiente, e a pastilha foi mantida a 150 °C por 12 horas, sob vácuo estático.

A dessorção térmica da piridina foi feita a 50, 100, 150 e 200 °C por 30 minutos em cada temperatura.

A adsorção/dessorção da piridina foi acompanhada por espectroscopia de absorção no infravermelho, na região de 4000-400 cm^{-1} , empregando-se um aparelho Nicolet, modelo 520, com uma resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.11- Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si

As etapas iniciais da síntese dos ferrissilicatos mesoestruturados foram monitoradas por ressonância magnética nuclear.

Dissolveu-se uma massa de silicato de sódio ou silicato de tetrametilamônio suficiente para a preparação de uma solução aquosa 1,5 mol. L^{-1} em sílica e adicionou-se um volume de D_2O equivalente a 10% do volume de solução contido no tubo de análise. Obteve-se o espectro de ressonância magnética nuclear. A uma outra alíquota, preparada nas mesmas condições, foi adicionada uma suspensão a 33 % m/v de brometo de cetiltrimetilamônio (Alfa Aesar), de forma a se manter uma razão molar CTABr/ SiO_2 igual a 0,11 ou 1,0. A mistura resultante foi agitada por 30 minutos e filtrada por gravidade. Foi preparada outra alíquota como a descrita anteriormente, onde o pH foi ajustado para 12,0 com HF. A fase líquida foi separada por filtração.

A outras três amostras, preparadas da mesma forma, foi adicionada uma solução de 0,070 mol. L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de maneira a se obterem razões molares $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 20, 80 e 160. As misturas resultantes foram filtradas.

O mesmo procedimento foi repetido para o HCl e para o HNO_3 . Todos os sobrenadantes foram analisados por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , imediatamente após o processo de filtração, em um aparelho Bruker, sem NOE, com uma frequência de ressonância de 59,6 MHz, tempo de aquisição de 0,100 segundos, tempo entre pulsos de 60 segundos e tetrametilsilano (TMS) como referência para o núcleo ^{29}Si . Foram empregados tubos de quartzo de 10 mm.

Os sólidos, obtidos após filtração das soluções anteriores, foram analisados em um aparelho Varian Unity Plus 400 MHz, com uma frequência de ressonância de 79,45 MHz, largura de pulso ($\pi/4$) de 5,5 segundos, tempo entre os pulsos de 60 segundos, rotação da amostra de 5 KHz e rotor de 7 mm. A referência foi tetrametilsilano.

3.12-Testes Catalíticos

3.12.1- Alquilação de Friedel-Crafts

A atividade catalítica dos materiais foi investigada na reação de alquilação de Friedel-Crafts de benzeno com cloreto de benzila. Para isso, empregou-se uma alta razão molar benzeno:cloreto de benzila de forma a assegurar a formação preferencial do difenilmetano, em vez de produtos substituídos [114].

Tipicamente, em um banho de óleo a 60 °C, 10,84 g (0,1390 moles) de benzeno (Merck) destilado foram agitados com 100 mg de amostra de [Fe]-MCM-41, ativada em estufa por 12 horas, a 120 °C. A seguir, 0,88 g ($6,95 \times 10^{-3}$ moles) de cloreto de benzila destilado (Aldrich) foram adicionados ao meio reacional e o sistema foi mantido sob refluxo. Alíquotas coletadas em intervalos regulares foram analisadas em um cromatógrafo a gás HP series II, equipado com um coluna HP 5, (30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m), contendo 5% de fenilmetilsilicona. Foram construídas curvas padrões para o cloreto de benzila e para o difenilmetano, ambos dissolvidos em acetona P.A Merck.

No cromatógrafo foram mantidas as condições descritas na Tabela II:

Tabela II- Condições empregadas nas análises cromatográficas.

Temperatura inicial da coluna	50°C
Taxa de aquecimento	15°/min
Temperatura final da coluna	280 °C por 2 minutos
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	250 °C

Resultados e discussão

1.0- Algumas condições de síntese

1.1- Brometo de cetiltrimetilamônio

Nestas sínteses, uma suspensão a 33% m/v deste surfatante é preparada em fase de cristal líquido, conforme pode ser observado no diagrama de fase binário do brometo de cetiltrimetilamônio em água, **Figura 11**:

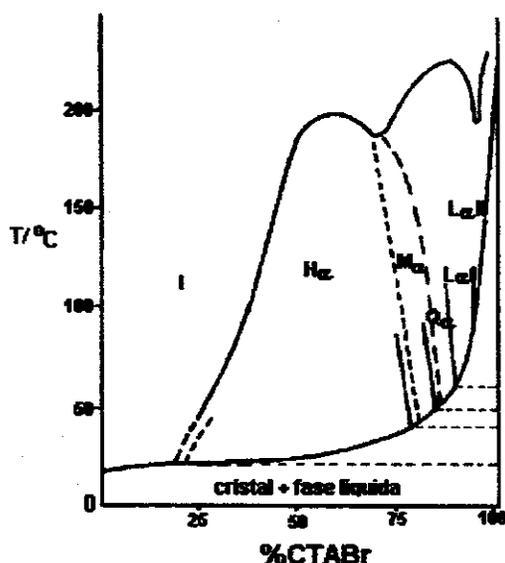


Figura 11- Diagrama de fases do brometo de cetiltrimetilamônio em água: I- fase isotrópica; H_u - fase hexagonal; M_u - fase monoclínica ou hexagonal deformada; Q_u - fase cúbica ($1a3d$) ; L_u I- fase lamelar ; L_u II- segunda fase lamelar (sobreposição de cadeias). [115]

Em sistemas constituídos de surfatantes iônicos, como é o caso aqui, as fases líquidas cristalinas mais freqüentes são: a hexagonal e a lamelar, algumas vezes aparecem fases cúbicas em concentrações maiores e/ou menores que aquelas da fase hexagonal [115- 117]. De acordo com o diagrama de fases da **Figura 11**, em uma concentração de 33% m/v e em temperatura ambiente, a estrutura predominante é a fase de cristal líquido hexagonal. A formação dessas fases ocorre entre 20 e 25 °C, quando as micelas cilíndricas interagem fortemente e se mantêm estáveis mesmo em temperaturas mais altas. Essa suspensão de CTABr em água, após o envelhecimento de 12 horas em temperatura ambiente, separa-se em duas fases: uma solução diluída na fase superior e uma suspensão com sólido branco e cristalino na fase inferior. Ambas as fases são integralmente utilizadas.

1.2- As fontes de silicato

Como fontes de silicato na preparação das peneiras moleculares mesoporosas foram utilizadas soluções 1,5 mol. L⁻¹ em sílica de silicato de sódio ou silicato de tetrametilamônio, sendo que ambas as fontes apresentam espécies distintas de silicatos [118-121].

1.2.1- Silicato de tetrametilamônio

Uma solução de silicato de tetrametilamônio, 1,5 mol. L⁻¹ em sílica, pH entre 12,6-12,4, razão molar TMA/SiO₂ igual a 1,0, apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear mostrado na Figura 12. Em virtude das pequenas diferenças nos ambientes magnéticos, os núcleos de ²⁹Si nas várias espécies de silicato dão origem às ressonâncias em distintos deslocamentos químicos. Tais deslocamentos são majoritariamente influenciados pela conectividade (número de átomos de silício vizinhos) dos núcleos de ²⁹Si em questão e, em menor extensão, pelos comprimentos e ângulos das ligações Si-O [118].

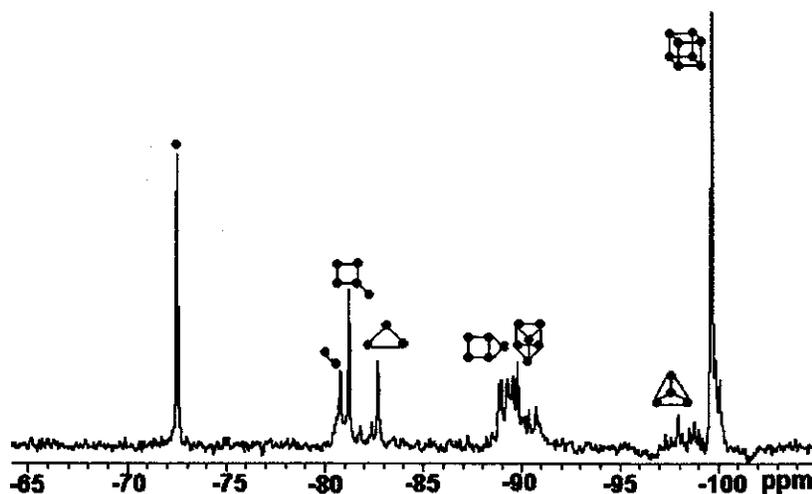


Figura 12- Espectro de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si de uma solução de silicato de tetrametilamônio 1,5 mol. L⁻¹ em sílica, TMA/SiO₂ = 1,0.

Essa solução é composta de espécies distintas, tais como: monômero Q⁰, dímero Q¹₂, trímero linear Q¹Q²Q¹, trímero cíclico Q²₃, tetrâmero cíclico Q²₄ e o hexâmero prismático, Q³₆, e o octâmero cúbico Q³₈ [119-120], Tabela III. Essas espécies são governadas por parâmetros químicos convencionais, tais como pH, concentração de sílica, temperatura, força iônica e natureza dos cátions presentes [121].

A notação Q, freqüentemente usada para representar a conectividade, refere-se a um átomo de silício tetraédrico ligado a quatro átomos de oxigênio. O superescrito indica o número de outras unidades Q ligadas ao tetraedro de silício em questão. O subscrito indica os núcleos de ^{29}Si envolvidos ou não em cada uma das ressonâncias. Os traços que unem dois círculos denotam ligações Si-O-Si.

Tabela III- Deslocamentos químicos das espécies de silicato tetrametilamônio em relação ao TMS^a.

	Espécies	Deslocamento químico/ppm
Q^0		-72
Q^1_2		-81
Q^2_{c-3}		-82
Q^2_3 e Q^2_4		-88 a -91
Q^2_{c-4}		-88 a -91
Q^3_{c-3} , Q^3_{c-4} , Q^3_{c-6}		-88 a -91
Q^3_{c-4}		-97 a -99
Q^3_{c-8}		-100

^a – Os átomos de silício a que se referem os deslocamentos químicos em cada espécie estão em vermelho.

1.2.2- Silicato de sódio

Comparativamente, uma solução 1,5 mol. L⁻¹ em sílica de silicato de sódio, pH entre 13,4-13,6, com uma razão molar Na/Si igual a 2,0, apresenta espécies de silicatos muito semelhantes àsquelas do silicato de tetrametilamônio representadas na Tabela II, com exceção do octâmero cúbico Q^8_{c-3} que neste caso, está ausente [118, 121]. O espectro de ressonância magnética nuclear para uma solução de silicato de sódio está representado na Figura 13.

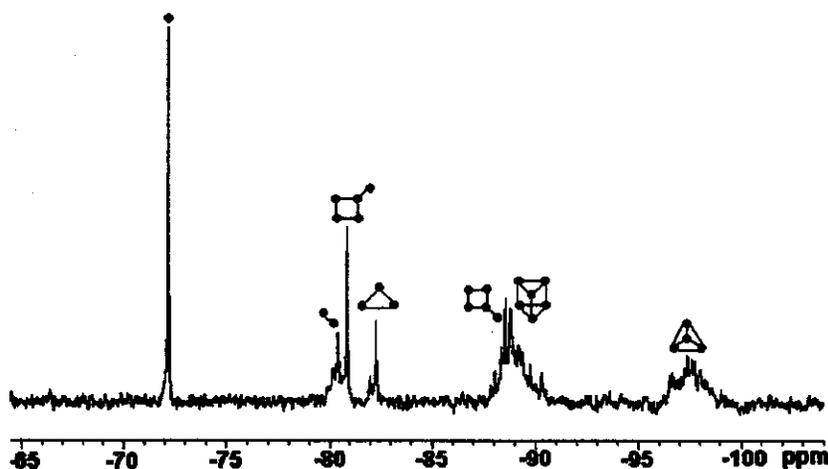


Figura 13- Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de uma solução de silicato de sódio 1,5 mol. L^{-1} , $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,0$.

1.3- Aspectos gerais da síntese

Durante a síntese das peneiras moleculares mesoporosas, ao se misturar a suspensão do surfatante à solução de silicato, observa-se que quando a fonte de silicatos é o silicato de tetrametilamônio, ocorre a imediata formação de um precipitado branco e pouco denso. Com o silicato de sódio, no entanto, a formação de algum material sólido ocorre somente ao final da adição do surfatante.

Embora pareça razoável assumir que a concentração total de CTABr defina as diferentes interações entre os agregados micelares, bem como o tamanho desses agregados, esta consideração é muito superficial, uma vez que ela ignora o fato de que a organização do surfatante é um processo altamente cooperativo, dependente não apenas das propriedades do próprio surfatante, mas também do tipo, concentração e do grau de polimerização dos silicatos presentes no meio [123]. Dessa forma, interações específicas e preferenciais ocorrem entre o silicato e as cabeças polares dos agregados micelares que estão livres devido a dissociação do brometo. Por esta razão, as estruturas dos agregados micelares observadas nas suspensões do CTABr em água podem ser muito diferentes daqueles presentes na mesma concentração de surfatante, mas em presença de silicatos.

É importante frisar que ao se misturar a suspensão de CTABr à solução de silicatos a concentração final da suspensão de CTABr fica mais baixa que a inicial. Tais concentrações para cada razão molar CTABr/ SiO_2 empregada neste trabalho estão listados na Tabela IV.

Tabela IV: Concentração de CTABr no volume total de reação.

CTABr/SiO ₂	Concentração/%
0,11	1,48
1,00	13,3
1,50	20,0
2,00	27,0

Nesta tabela pode ser observado que na razão molar CTABr/SiO₂ de 0,11 e 1,0 a concentração de CTABr está na região do diagrama de fases, **Figura 11**, onde existem somente micelas esféricas. A partir daí, as concentrações estão nas regiões onde já existem micelas cilíndricas do surfatante em equilíbrio com moléculas individuais. Portanto, para estas razões molares CTABr/SiO₂, se existe alguma organização do silicato em fases parecidas com aquelas observadas nos cristais líquidos puros, elas devem ser atribuídas a um efeito cooperativo de organização entre o silicato e o surfatante.

A razão molar CTABr/SiO₂ é um dos parâmetros mais importantes na preparação das peneiras moleculares mesoporosas M41S, e de acordo com um dos primeiros trabalhos sobre estes materiais [37], todas as estruturas da família M41S podem ser obtidas mediante uma escolha criteriosa da razão molar CTABr/SiO₂. No entanto, este parâmetro, sozinho, não parece ser suficiente para prever a estrutura final.

Nos géis de síntese das peneiras moleculares mesoporosas M41S muitos ânions estão presentes: silicatos, Br⁻, OH⁻ e outros íons possíveis, tais como os ânions dos ácidos concentrados HF, HCl, HOAc, HNO₃ ou HI, empregados para ajustes de pH. A adição desses ácidos proporciona não apenas um aumento na polimerização dos silicatos, mas introduz também ânions que podem influenciar a interação silicato-CTA⁺, instituindo uma competição com os íons brometo e ânions silicatos pelas cabeças polares dos agregados do CTA⁺. É importante lembrar que quando ocorre a adição dos ânions, a interação entre os silicatos mais aptos (com maior densidade de carga) e as cabeças polares do CTA⁺ já ocorreu, portanto, é possível que a competição se dê entre espécies de silicato menos carregadas e os ânions.

Essa competição entre os brometos e esses ânions pode ser avaliada pela constante de troca ou constante de especificidade, K_{Br}^X , [52, 53, 57] que é a constante de equilíbrio na **Reação 4** e cujo valor para cada ânion estudado está na **Tabela V**



Reação 4: Troca iônica entre o Br^- e um ânion X^- no CTA^+

A constante K_{Br}^{X} descreve a afinidade de cada ânion pela cabeça polar do CTA^+ . De acordo com os valores das constantes listados na Tabela IV, apenas o NO_3^- e o I^- podem deslocar o Br^- do CTA^+ , estabelecendo uma competição com as espécies de silicatos e influenciando a população da interface orgânico-inorgânico. Presumivelmente, quanto mais fraca a ligação entre os ânions dos ácidos na mistura reacional e o direcionador, mais fácil é para o ânion silicato deslocá-los e se concentrar na superfície da micela para polimerizar.

Tabela V- Constante de especificidade para os ânions, K_{Br}^{X} [52,53, 57]

X^-	K_{Br}^{X}
F	0,044
OH	0,048
OAc	0,098
Cl	0,20
NO_3^-	1,3
I	5,3

A quantidade do ânion também deve ser um fator importante, especificamente para aqueles que possuem altas constantes de afinidade. A Tabela VI apresenta as razões molares X/SiO_2 , (razão molar ânion/silicato), no gel de partida.

As soluções de silicato de sódio são mais alcalinas (pH ~13,5) do que as soluções de silicato de tetrametilamônio na mesma concentração de sílica (pH ~12,6), uma vez que o silicato de sódio se dissocia mais em água do que o silicato de tetrametilamônio. Dessa forma as razões molares X/SiO_2 são cerca de três vezes maiores para os silicatos de sódio do que para o silicato de tetrametilamônio. Provavelmente, para os ânions de fraca interação como o F^- , OAc^- e Cl^- , altas ou baixas razões molares X/Si não influenciam o resultado final. No entanto, para o NO_3^- e para o I^- , uma população mais alta significa uma maior probabilidade de total ocupação das cabeças polares do CTA^+ .

Outra propriedade que deve ser levada em conta para explicar a interação desses ânions com cabeças polares é o caráter de dureza e moleza de cada um.

Dentre os ânions estudados, apenas o Γ^- é uma base mole, os demais são bases duras [123]. A cabeça polar do cetiltrimetilamônio, por sua vez, é um ácido mole. Portanto, uma maior interação deverá ser observada entre o ânion Γ^- e o CTA^+ , justificando o valor de K_{Br}^X .

Tabela VI- Razões molares X/Si iniciais em cada composição estudada

X ⁻	Condições		Silicato de sódio		Silicato de tetrametilamônio	
		CTA/Si		X/Si		X/Si
F		0,11	1	1,29	21	0,39
		1,00	2	1,19	22	0,40
		1,50	3	1,12	23	0,40
		2,00	4	1,24	24	0,36
OAc		0,11	5	1,73	25	0,60
		1,00	6	1,73	26	0,45
		1,50	7	1,55	27	0,45
		2,00	8	1,58	28	0,46
Cl		0,11	9	1,42	29	0,56
		1,00	10	1,44	30	0,44
		1,50	11	1,44	31	0,43
		2,00	12	1,48	32	0,46
NO ₃		0,11	13	1,30	33	0,40
		1,00	14	1,36	34	0,41
		1,50	15	1,33	35	0,43
		2,00	16	1,30	36	0,42
I		0,11	17	1,39	37	0,54
		1,00	18	1,33	38	0,37
		1,50	19	1,34	39	0,48
		2,00	20	1,37	40	0,38

Também é importante considerar o caráter hidrofóbico desses ânions, o qual é diretamente proporcional ao seu raio iônico. Para os ânions estudados uma ordem crescente de hidrofobicidade pode ser estabelecida: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{OAc}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \Gamma^-$ [58]. Dessa forma, para o F^- é esperada uma menor interação com a cabeça polar do surfatante do que para o Γ^- .

Embora essas sínteses sejam desenvolvidas em meio alcalino, a hidroxila (OH^-) possui baixa polarizabilidade, é fortemente hidratada e possui uma baixa constante de

troca, [52,53, 57], Tabela V. Dessa forma, uma interação efetiva deste ânion com a micela não é esperada.

A efetividade da interação desses ânions com as cabeças polares do CTA⁺ determina a área das cabeças polares dos agregados micelares, [50,51] e de acordo com os dados da Tabela V, o F⁻, o OAc⁻ e o Cl⁻, interagem fracamente com a cabeça polar do CTA⁺ e não interferem no resultado final, que neste caso é influenciado pelo Br⁻ e pelos íons silicato. As ligações mais efetivas do NO₃⁻ e do I⁻, no entanto, proporcionam uma maior neutralização da carga das cabeças polares do CTA⁺, diminuindo a repulsão entre elas. Conseqüentemente, há uma redução na área efetiva dessas cabeças, o que permite que elas se posicionem em lamelas.

Com base em todos os parâmetros comentados, os materiais obtidos são um resultado das diferentes interações existentes no meio reacional, onde em determinadas composições uma interação prevalece sobre outra produzindo estruturas específicas. Todos os materiais obtidos foram identificados por difração de raio-X e estão descritos na Tabela VII.

Nesta tabela, as amostras classificadas com um H maiúsculo apresentaram difratograma em que pelo menos três sinais de difração, correspondentes aos planos com índices de Miller (hkl) de (100), (110), (200), foram observados. As amostras classificadas com um h minúsculo apresentaram dois sinais de difração, isto é, os planos (100) e (110). Os tubos apresentaram um perfil de difração contendo apenas o plano (100).

Neste trabalho foram sintetizados materiais em duas temperaturas diferentes: a 74 e a 150 °C e a primeira observação que deve ser feita na Tabela VII é que a mesma composição, muitas vezes, forneceu estruturas diferentes, o que de início indica diferentes interações entre o surfatante e os silicatos. Outra observação importante é que tanto a 74 quanto a 150 °C, a única estrutura mesoporosa obtida é a MCM-41 (hexagonal), ou seja, as estruturas MCM-48 (cúbica) e a MCM-50 (lamelar) não foram produzidas em nenhuma das composições estudadas, não importando a fonte de silicato.

No geral, foi observado que o silicato de tetrametilamônio, em comparação com o silicato de sódio, produziu um número maior de estruturas mesoporosas hexagonais, em ambas as temperaturas. Isto porque soluções alcalinas desses silicatos contêm

espécies distintas, em diferentes estágios de condensação e com diferentes densidades de carga, [118-121], conforme foi indicado pela ressonância magnética nuclear, Figuras 12 e 13 e Tabela III. Essas diferenças proporcionam interações preferenciais entre os silicatos e os arranjos de CTABr, como será visto mais adiante, e as interações silicato-CTA⁺ devem ser o ponto chave para a formação dessas estruturas mesoporosas por esta rota que emprega um surfatante catiônico e ânions silicato.

A grande maioria dos sistemas estudados, onde a razão molar CTABr/SiO₂ é igual a 0,11, parece beneficiar as estruturas hexagonais a 74 °C, Tabela VII. Como observado anteriormente na Figura 11, em uma razão molar CTA/SiO₂ de 0,11, o CTABr está em uma região do diagrama de fase onde existem somente micelas esféricas; portanto, para que a estrutura hexagonal seja observada é preciso haver uma transição de micelas esféricas para cilíndricas, além da disposição dessas em um arranjo hexagonal. Estes eventos são observados em quase todas as composições estudadas, exceção feita para o sistema silicato de sódio/I⁻, onde misturas de fases são observadas, (amostra 17, Tabela VII). Claramente, há o efeito adicional da competição entre os silicatos e o ânion iodeto pela cabeça polar do CTA⁺, onde a interação I-CTA é mais efetiva do que a interação silicato-CTA. Para os demais sistemas contendo ânions diferentes do iodeto deve ocorrer o oposto, ou seja, interações cooperativas silicato-CTA devem ser mais efetivas do que aquela do X-CTA, e assim, as transições de forma devem ser orquestradas majoritariamente pelos silicatos, que interagem com os agregados micelares induzindo o crescimento e alongação dos mesmos.

Em alguns sistemas, a substituição do silicato de sódio pelo silicato de tetrametilamônio, que possui espécies mais hábeis para a interação com o CTA⁺, [69,120] produz tubos desorganizados, que são os precursores do arranjo hexagonal, (amostra 26,30, 35, 37, Tabela VII). Provavelmente, estas espécies de silicatos são capazes de competir com o Br⁻, entretanto, os tubos formados não conseguem se arranjar em um modelo hexagonal nas condições de síntese.

A Tabela VII mostra que a razão molar ótima de CTABr/SiO₂, que proporciona a obtenção da estrutura mesoporosa, é 0,11. Considerando que os agregados micelares se comportam como agentes direcionadores das estruturas mesoporosas, muitos ânions silicatos são necessários para balancear a carga dos cátions orgânicos,

portanto, é esperado que quando os silicatos são as espécies majoritárias no meio, baixas razões molares CTABr/SiO₂, essa neutralização pode ser muito mais eficiente por parte dos íons silicato do que quando o CTABr está em excesso e o íon Br⁻ neutraliza a maior parte das cargas. Uma melhor neutralização, providenciada pelos íons silicatos, poderia induzir à transição de esfera para bastão rígido e deste para bastão flexível, conforme foi observado por Lee e colaboradores [122] Da mesma forma, é razoável assumir que as espécies oligoméricas de silicatos ou mesmo os silicatos monoméricos sejam muito mais efetivos nesta neutralização por serem mais hábeis na redução da densidade de carga das micelas do que outros ânions presentes no meio. Assim, previsivelmente, o silicato de tetrametilamônio, em baixas razões molares CTABr/SiO₂ apresenta um maior número de estruturas hexagonais do que o silicato de sódio que possui espécies menores.

O aumento da temperatura para 150 °C, em uma razão molar CTABr/SiO₂ de 0,11, apresenta poucas alterações estruturais para a grande maioria das composições, Tabela VII, a não ser com ânions que apresentam afinidade pela cabeça polar do CTA⁺, ou seja, NO₃⁻ e I⁻. O sistema contendo silicato de sódio/NO₃⁻ (amostra 13) apresenta material amorfo, já o sistema contendo silicato de tetrametilamônio/NO₃⁻, nessa razão molar CTABr/SiO₂, apresenta estrutura hexagonal, (amostra 33). O I⁻, por sua vez, produz uma mistura de fases com o silicato de sódio, (amostra 17), onde a fase silícica foi identificada como material amorfo após a retirada do CTAI por extração ácida. Substituindo-se o silicato de sódio por silicato de tetrametilamônio, no entanto, os tubos desorganizados de sílica arranjam-se hexagonalmente, (amostra 37).

Aumentando-se a razão molar CTA/SiO₂ para 1,0, somente os sistemas contendo silicato de sódio/OAc⁻, (amostra 6) ou silicato de tetrametilamônio/F⁻, (amostra 22), produzem estruturas hexagonais a 74°C. Observa-se que a utilização de ânions com maior constante de troca, K_{Br}^X, (NO₃⁻ e I⁻), favorece a formação de estruturas menos organizadas como os tubos ou as misturas de fases (amostras 14 e 18, respectivamente, Tabela VII).

Tabela VII- Estruturas obtidas nos diversos sistemas estudados e após cada tratamento.

X	Condições			Silicato de sódio			Silicato de tetrametilamônio				
	CTA/Si	Am	P	00	01	02	Am	P	00	01	02
F	0,11	1	H	H	h	H	21	h	H	H	H
	1,00	2	L	L	L	T	22	H	H	H	H
	1,50	3	H	T	T	T	23	h	H	H	H
	2,00	4	T	H	H	H	24	h	h	H	h
OAc	0,11	5	H	H	H	H	25	H	H	H	H
	1,00	6	H	H	H	H	26	T	A	--	--
	1,50	7	A	A	--	--	27	h	A	--	--
	2,00	8	A	A	--	--	28	h	A	--	--
Cl	0,11	9	H	H	H	H	29	H	H	H	H
	1,00	10	T	A	--	--	30	T	A	--	--
	1,50	11	H	T	T	T	31	h	A	--	--
	2,00	12	H	M	M	M	32	h	A	--	--
NO ₃	0,11	13	H	A	--	--	33	H	H	H	H
	1,00	14	T	A	A	--	34	L	A	--	--
	1,50	15	H	M	M	M	35	T	T	T	T
	2,00	16	T	A	--	--	36	A	A	--	--
I	0,11	17	L	L	A		37	T	h	H	H
	1,00	18	L	A			38	L	L	T	T
	1,50	19	L	L+M	M	M	39	L	L	A	--
	2,00	20	L	L+M	M	M	40	L	L	A	--

P- amostra precursora (sintetizada a 74°C), 00- Amostra recém-sintetizada (sintetizada a 150°C), 01- Amostra 00 extraída, 02- Amostra 01 calcinada, X- ânion, H- hexagonal bem resolvida, h- hexagonal pouco resolvida, T- tubos desorganizados, A- amorfo, L- mistura de uma fase de surfatante com um silicato não identificado, M- magadiíta.

Esses materiais precursores produzem diferentes resultados quando são submetidos ao tratamento hidrotérmico a 150 °C. Quando o precursor é hexagonal, o material obtido em temperatura mais alta também é hexagonal, indicando que para aquele sistema uma interação suficiente CTA-silicato é alcançada a 74°C de modo que a 150°C, nenhuma outra interação é beneficiada, ao contrário, aquelas já existentes são intensificadas (amostra 6). Os precursores tubulares ou misturas de fases, porém, quando submetidos à temperatura de 150°C, resultam em materiais amorfos devido a não assistência do direcionador durante a polimerização (amostras 14 e 18, Tabela VII). É importante salientar que esses casos ocorrem com os ânions capazes de interagir com as cabeças polares do CTA⁺, e portanto, competir com os silicatos.

Os resultados obtidos em razões molares CTABr/SiO₂ iguais a 1,50 ou 2,0, tanto com silicato de sódio quanto com silicato de tetrametilamônio, mostram muito mais dependência das condições do sistema. Estruturas hexagonais ou tubulares são observadas em muitos casos a 74°C, (exceção para as amostras 7, 8, 17-20, 36 e 38-40, Tabela VII). Aumentando-se a temperatura de síntese para 150°C, os sistemas contendo silicato de sódio/F⁻ (amostras 3 e 4) ou silicato de tetrametilamônio/F⁻, (amostras 23 e 24), majoritariamente, mantêm as estruturas organizadas. Neste caso, deve haver um sinergismo entre o poder mineralizante do F⁻ e a capacidade de interação dos ânions silicato com as micelas. Os sistemas contendo ânions diferentes do F⁻, nestas mesmas razões molares CTABr/SiO₂ e a 150°C, produziram materiais amorfos (amostras 16 e 18, silicato de sódio) e (amostras 27-28, 31- 32, silicato de tetrametilamônio) ou misturas de fases (amostras 19-20, silicato de sódio) e (amostras 39-40, silicato de tetrametilamônio). Algumas composições de silicato de sódio apresentaram como produto um silicato lamelar hidratado identificado como magadiíta, (amostras 12, 15, 19 e 20, Tabela VII).

A conclusão a que se chega é que as interações estabelecidas a 74°C não são mantidas ou intensificadas a 150°C, indicando que em uma temperatura mais alta, a interação X-CTA é muito mais favorecida do que silicato-CTA, previamente estabelecida.

Nestas razões molares, a quantidade total de CTABr é suficiente para a formação de agregados micelares cilíndricos onde se observa uma redução no grau de dissociação do íon brometo [124]. A medida que aumenta a razão molar CTA/SiO₂,

esses agregados vão ficando cada vez mais longos, de modo que o comprimento médio de um agregado é maior do que a distância média entre dois deles [122]. Dessa forma, a disposição desses aglomerados em um arranjo hexagonal é mais difícil do que o emaranhamento dos mesmos. Porém, apenas a razão molar CTABr/SiO₂ não é suficiente para prever a estrutura final. Possivelmente, a alongação micelar deve ser controlada pela interação dos ânions capazes de interagir com as cabeças polares do CTA⁺ (Br⁻, NO₃⁻ e I⁻) ou dos silicatos presentes no meio. De fato, a neutralização efetiva das cabeças polares permite a aproximação das micelas e sua transformação em cilindros longos.

Podemos conjecturar também que quanto mais o agregado micelar cresce, mais silicato será necessário para neutralizar efetivamente as cargas catiônicas. No entanto, as quantidades de silicatos são mantidas constantes em todas as síntese, havendo uma neutralização ineficiente por parte dessas espécies; cresce portanto, a importância e a influência de outros ânions presentes no meio.

As interações específicas desses ânions com os agregados promovem uma redução na repulsão entre as cabeças polares favorecendo agregados com menores raios de curvatura, uma vez que o parâmetro crítico de empacotamento, $p = v/a_0l_c$, aumenta com a diminuição da área a_0 ocupada pelas cabeças polares do CTA. [49] Entretanto, conforme observado, o fator temperatura parece exercer algum controle sobre essa interação, provavelmente porque este parâmetro influencia a solubilidade da sílica, interferindo na seleção das espécies formadas no meio e conseqüentemente na densidade de carga das mesmas.

Em razões molares CTABr/SiO₂ maiores ou iguais 1,50, e apenas nos sistemas contendo silicato de sódio, se observa a produção de magadiíta, um silicato lamelar hidratado, de fórmula NaSi₇O₁₃(OH)₃.3H₂O. É importante notar que, nos sistemas estudados, a magadiíta foi produzida por uma transição de fase, a 150 °C, da estrutura hexagonal MCM-41, formada em temperatura mais baixa (74°C), (amostras 12 e 15, Tabela VII). Essas estruturas hexagonais, obtidas a 74°C, provavelmente ainda não adequadamente polimerizadas, podem ser rearranjadas para uma estrutura lamelar. A literatura não relata nenhuma transição de material MCM-41 para magadiíta, porém esse silicato lamelar é utilizado como material precursor na preparação de materiais

microporosos como a ferrierita [125]. Ela é também da mesma família da kanemita, um silicato lamelar envolvido no primeiro relato de materiais mesoporosos [17].

A magadiíta é um silicato produzido em ambientes alcalinos naturais, ricos em sódio e sílica, devido à ocorrência de um processo de nucleação secundário [126]. O mecanismo específico desta formação ainda é desconhecido, no entanto, nos sistemas estudados, o elemento singular é o ion Na^+ , e por isso, empresta-se ao mesmo um papel de direcionador dessas estruturas. Os íons sódio poderiam se localizar em posições dos silicatos inacessíveis ao surfatante, completando parcialmente a neutralização da estrutura inorgânica. Esses íons poderiam também neutralizar os grupos SiO^- , localizados na superfície do gel, priorizando uma cristalização diferenciada nesta região [127]. Deve ser notado também que a magadiíta não só ocorre em presença de sódio, mas também quando o ânion é Cl^- , NO_3^- e I^- , ou seja, ânions que apresentam alguma afinidade pela cabeça polar do CTA^+ e tendem a favorecer superfícies planas como as lamelas.

A Tabela VII indica que tanto a extração ácida (amostras codificadas como 01) quanto a calcinação (amostras codificadas como 02) do direcionador orgânico mantêm as estruturas hexagonais, o que indica a ocorrência de polimerização efetiva durante as 66 horas de tratamento hidrotérmico a 150°C .

As amostras que passaram pelo tratamento hidrotérmico tiveram sua composição analisada e os dados estão descritos nas Tabelas VIII e IX para o silicato de sódio e para o silicato de tetrametilamônio, respectivamente.

Nos materiais sintetizados a 150°C , o cátion direcionador de estrutura cetiltrimetilamônio pode ser encontrado nas seguintes formas: associado ao brometo (CTABr), associado a um outro ânion diferente do Br^- (CTAX) ou em interação com a rede inorgânica como cátion de compensação de carga (CTA(M)). A análise elementar mostrou que quase sempre existe CTABr e/ou CTAX. Chama atenção também o fato de que as amostras mais organizadas (hexagonais) não retêm quantidades apreciáveis de CTABr, o que mostra que a maior parte do surfatante foi aproveitada. Isto porque a medida que a polimerização ocorre, a densidade de carga da estrutura diminui e grupos CTA^+ são liberados para a solução e podem ser neutralizados pelos Br^- , que estão em excesso.

Tabela VIII- Composição das amostras 00 sintetizadas com silicato de sódio.

X ⁻	*CTA/SiO ₂	CTA/SiO ₂	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%CTA(T)	%CTA(M)	%CTABr	%CTAX	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃
F									
1	0,11	0,11	56,2	2,52	30,6	28,1	—	2,52	59,0
2	1,00	0,16	39,2	1,10	46,7	30,3	16,3	0,11	95,0
3	1,50	0,11	43,3	1,15	29,8	28,1	1,62	0,11	83,1
4	2,00	0,11	54,8	1,76	30,6	28,8	—	—	83,0
OAc									
9	0,11	0,04	57,8	2,49	28,9	28,9	—	*	60,2
10	1,00	0,11	53,9	3,31	31,0	28,9	2,10	*	12,4
11	1,50	0,01	76,7	7,68	3,01	2,03	0,98	*	15,1
12	2,00	0,03	41,2	3,57	6,11	5,17	0,94	*	43,4
Cl									
5	0,11	0,10	30,8	0,83	9,02	5,86	—	3,16	99,0
6	1,00	—	79,5	4,61	4,79	0,39	—	4,40	46,3
7	1,50	0,02	76,3	3,79	12,2	6,50	—	5,67	54,3
8	2,00	0,07	61,7	2,82	25,9	22,1	—	3,76	37,0
NO₃									
13	0,11	0,02	71,7	14,7	5,64	5,61	0,02	0,01	13,8
14	1,00	0,01	74,7	6,29	4,08	4,07	—	0,01	37,2
15	1,50	0,01	72,9	7,24	8,52	8,51	—	0,01	27,1
16	2,00	0,01	82,2	5,96	3,18	2,96	0,21	0,01	37,5
I									
17	0,11	0,15	37,8	1,52	58,9	26,8	—	32,0	66,3
18	1,00	0,01	73,0	6,13	6,31	2,91	0,11	3,29	320
19	1,50	0,02	75,4	0,76	7,67	6,84	0,28	0,55	264
20	2,00	0,26	91,1	3,93	6,97	—	2,87	4,10	62,0

*CTA/SiO₂ = razão molar inicial, %CTA(T) = cetiltrimetilamônio total, %CTA(M) = cetiltrimetilamônio em interação com a rede, X = F⁻, Cl⁻, CH₃COO⁻, NO₃⁻, I⁻, * = acetato não determinado.

As Tabelas VIII e IX mostram que houve a formação de quantidades expressivas de CTACl para as amostras sintetizadas com silicato de sódio. Para as amostras

preparadas com silicato de tetrametilamônio, em virtude de uma razão molar X/Si menor no gel de partida, Tabela VI, a quantidade de CTACl é menor. A retenção de CTACl nos materiais pós tratamento hidrotérmico pode indicar uma maior atividade do ânion Cl^- sobre os agregados micelares na presença de silicato de sódio. Esta observação encontra respaldo no trabalho de Zana e colaboradores, [75] que através de medidas de fluorescência, verificaram que os ânions cloreto são mais eficientes no deslocamento do Br^- dos agregados micelares do que os silicatos com duas ou três cargas negativas, embora isto não seja previsto pelas constantes de troca entre o Br^- e o Cl^- , descritas na Tabela V (52,53).

As amostras que forneceram misturas de fases, em sua maioria, ocluíram muito surfatante na forma CTAX, principalmente CTAI, cujas quantidades expressivas foram observadas, tanto nas amostras sintetizadas com silicato de sódio, Tabela VIII, quanto com aquelas sintetizadas com silicato de tetrametilamônio, Tabela IX. Isto mostra a forte interação do iodeto com a cabeça polar do CTA^+ , formando um surfatante insolúvel no meio. Além de possuir a maior constante de troca com o brometo, o iodeto é uma base de Lewis mole, [123] enquanto o CTA^+ é um ácido de Lewis mole [6]. Esses dois fatores somados ao grande raio iônico do iodeto, tomam a interação do mesmo com o CTA^+ bastante eficiente. As estruturas obtidas com os sistemas nas quais se empregou HI, indicam que o direcionador orgânico poderia ser melhor descrito como CTAI e não CTABr.

Pode ser observado também que nos casos das estruturas hexagonais, Tabela VII, independentemente da fonte de silício e das razões molares iniciais, as razões molares $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$ nos materiais recém sintetizados estão no intervalo de 0,10 a 0,14, exceto para o sistema com Cl^- (silicato de sódio, $\text{CTABr}/\text{SiO}_2 = 0,11$, amostra 9), onde esta razão é 0,04, tão baixa quanto aquelas observadas para os materiais amorfos, Tabelas VIII e IX. Em geral foi observado que as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nos materiais recém sintetizados (amostras 00) são bem menores do que a mesma razão molar no gel de partida, que é de 160. Isto indica que todo Fe(III) adicionado faz parte do material, mesmo que não seja em posições estruturais da matriz de sílica. Além disso, muito silicato não polimerizado deve permanecer em solução ao final da síntese, sendo lavado posteriormente quando se procede ao isolamento do produto.

Tabela IX- Composição das amostras 00 sintetizadas com silicato de tetrametilamônio.

X ⁻	*CTA/SiO ₂	CTA/SiO ₂	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%CTA(T)	%CTA(M)	%CTABr	%CTAX	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃
F									
21	0,11	0,14	45,4	5,41	32,2	32,1	0,02	0,14	55,0
22	1,00	0,13	55,5	2,10	33,3	33,2	0,14	—	70,1
23	1,50	0,07	64,8	3,44	25,4	22,9	0,41	2,03	50,3
24	2,00	0,26	73,2	4,35	16,0	16,0	—	—	45,2
OAc									
25	0,11	0,10	57,9	2,55	29,1	29,1	—	*	60,0
26	1,00	0,02	67,1	9,18	7,30	7,25	0,05	*	12,2
27	1,50	0,01	76,6	8,51	6,07	4,72	1,35	*	15,1
28	2,00	0,01	83,6	3,31	3,54	2,30	1,24	*	43,0
Cl									
29	0,11	0,11	55,9	2,42	32,2	28,8	—	4,42	62,5
30	1,00	—	75,5	9,99	9,88	6,51	—	3,37	20,0
31	1,50	0,02	77,9	5,59	10,1	6,64	1,17	2,28	37,7
NO₃									
33	0,11	0,10	55,8	3,46	25,5	25,5	—	0,01	43,0
34	1,00	—	88,9	4,40	6,36	4,34	2,12	0,02	54,2
35	1,50	0,05	69,2	4,92	18,1	18,1	—	0,01	37,5
36	2,00	0,05	76,0	5,66	14,2	14,2	—	0,01	36,0
I									
37	0,11	0,12	50,1	1,24	39,7	28,0	—	11,7	107
38	1,00	0,83	16,3	0,08	74,5	63,9	0,89	9,67	561
39	1,50	1,75	10,1	0,03	89,6	83,5	3,05	3,03	930
40	2,00	0,26	28,9	0,24	58,3	35,4	3,68	19,2	320

*CTA/SiO₂ = razão molar inicial, %CTA(T) = cetiltrimetilamônio total, %CTA(M) = cetiltrimetilamônio em interação com a rede, X = F⁻, Cl⁻, CH₃COO⁻, NO₃⁻, I⁻, * = acetato não determinado.

2.0- Estudo dos estágios iniciais de síntese através da ressonância magnética nuclear de ^{29}Si

A ressonância magnética nuclear de ^{29}Si foi empregada para acompanhar os estágios iniciais de síntese das peneiras moleculares mesoporosas M41S, numa tentativa de se compreender as possíveis interações existentes quando se misturam o surfatante brometo de cetiltrimetilamônio, CTABr, com diferentes espécies de silicatos e diferentes contra-íons, além da fonte de Fe(III). Este procedimento foi seguido a fim de que os resultados pudessem fornecer indícios da razão para a diversidade de estruturas que foi observada nas composições de trabalho.

A Figura 14a mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de uma solução de silicato de tetrametilamônio, TMA/Si = 1,0, pH = 12,4-12,6 e a Figura 15a apresenta o espectro do silicato de sódio na mesma concentração, com uma razão molar Na/Si=2,0, pH=13,4-13,6. Os deslocamentos químicos, correspondentes às várias espécies descritas, podem ser distintos nesses espectros.

A adição de uma suspensão aquosa, 33% m/v, de CTABr causa diferentes efeitos na solução, dependendo da fonte de sílica e da quantidade de CTABr adicionada. As Tabelas X e XI mostram as percentagens de cada espécie de silício que permanece em solução a cada etapa, nos sistemas contendo silicato de tetrametilamônio e silicato de sódio, respectivamente. Os valores dos deslocamentos químicos e as estruturas destas espécies podem ser verificados na Tabela III, previamente mostrada.

Para o silicato de tetrametilamônio, razão molar CTABr/SiO₂ igual a 0,11, a adição do CTABr precipita a maior parte do octâmero cúbico, Q³_{c-8}, (espécie inexistente no silicato de sódio) juntamente com uma parte de Q²_{c-4}, Q³_{c-4}, Q³_{c-6}, as espécies menos polimerizadas, no entanto, permanecem em solução, Figura 14b,(Tabela X, linha 2) . O aumento da quantidade de CTABr no meio, CTABr/SiO₂ igual a 1,0, leva à completa precipitação do octâmero cúbico, Q³_{c-8}.(Tabela X, linha 15). Esta espécie, no pH da solução, apresenta um pK_a de 6,5, estando portanto, completamente desprotonada no meio. [65] Assim, no caso do silicato de tetrametilamônio, as espécies retiradas da solução, ligadas ao CTA⁺, são aquelas mais ácidas, mais polimerizadas e com maior densidade de carga neste pH. As espécies menores, por exemplo o monômero e o

dímero, que apresentam pK_a de 9,5 e 10,5, [65] respectivamente, estão parcialmente protonados, e portanto, necessitam de um pH mais baixo para precipitar.

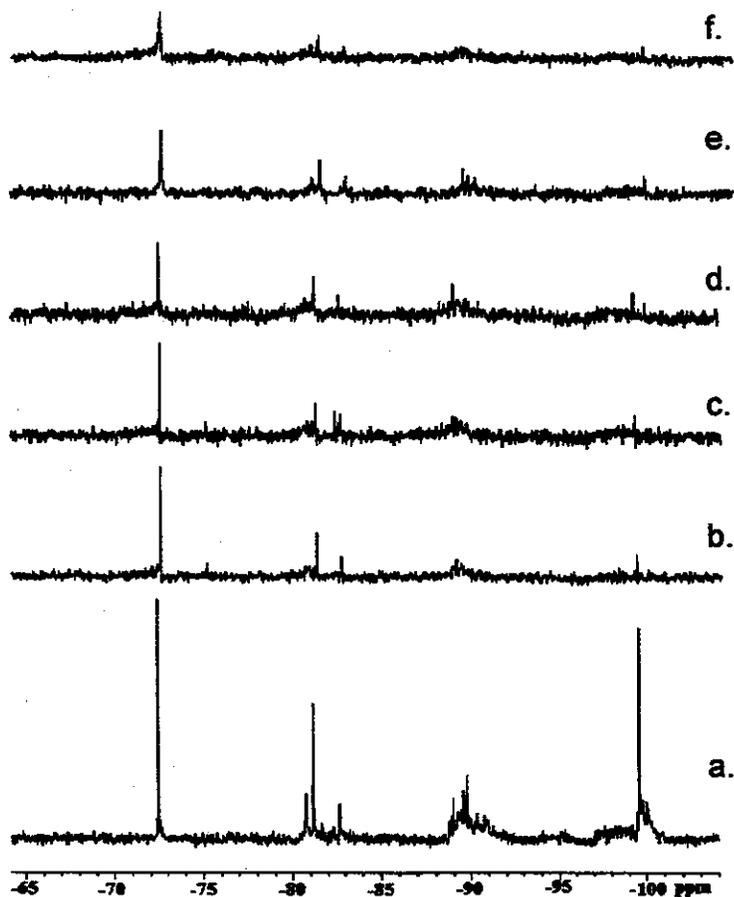


Figura 14- Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das soluções de silicato de tetrametilamônio das amostras da Tabela X. (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 7, (d) amostra 8, (e) amostra 9, (f) amostra 10.

A adição da suspensão de CTABr à solução de silicato de sódio também precipita completamente as espécies de silicato maiores e com maior densidade de carga, principalmente Q^3_{c-4} , **Figura 15b**, (Tabela XI, linha 2).

Quando HF e HCl são adicionados ao sistema contendo silicato de sódio, até pH 12, em razão molar CTABr/SiO₂ igual a 0,11 (Tabela XI, linhas 3 e 7, **Figura 15c** para o HCl), pode ser observado o aumento na quantidade de espécies maiores e o reaparecimento da espécie Q^3_{c-4} , a espécie mais polimerizada no silicato de sódio. A concentração dessa espécie alcança 21% para HF (linha 3), 25% para o HCl (linha 7) e apenas 17% para HNO₃ (linha 11). Para o último ácido, as espécies mais importantes são Q^2_{c-4} e $Q^2_{3/4}$, Q^3_{c-6} , Q^3_{c-3+4} .

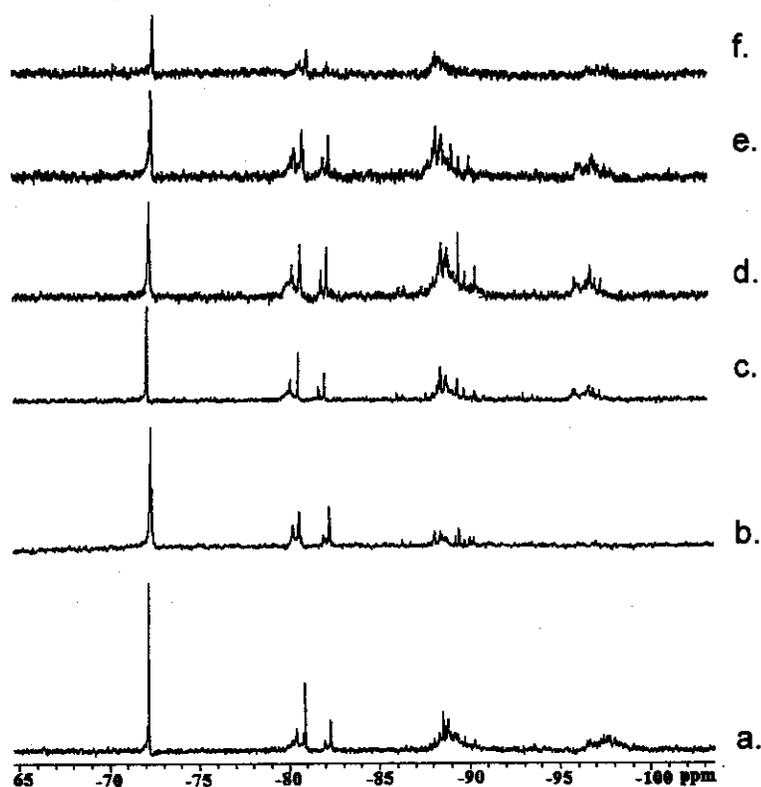


Figura 15- Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das soluções de silicato de sódio das amostras da Tabela XI. (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 7, (d) amostra 8, (e) amostra 9, (f)

O mesmo efeito é observado para silicato de tetrametilamônio, Tabela X, mas com uma menor intensidade do que com silicato de sódio. A adição de ácido até pH 12 leva a um aumento muito sutil na quantidade relativa de $\text{Q}^3_{\text{c-8}}$.

Se a razão molar CTABr/SiO₂ é igual a 1,00, o emprego de HF causa aproximadamente o mesmo efeito sobre o silicato de sódio como quando a razão molar é 0,11 (Tabela XI, linhas 3 e 16). O produto sólido da reação, entretanto, consiste principalmente de espécies maiores como $\text{Q}^3_{\text{c-4}}$ e espécies mais polimerizadas, Figura 16. Sob as mesmas condições, HNO₃ provoca o total desaparecimento de todas as espécies de silicato da solução (Tabela X, linha 19).

Quando a fonte de silicato é o silicato de tetrametilamônio, em razão molar CTABr/SiO₂ igual a 1,00, o HF causa o desaparecimento de todas as espécies da solução, exceto o monômero, (Tabela X, linha 16).

As principais diferenças entre as duas fontes de silicato são os contra-íons e o grau de polimerização das espécies de sílica; quando todas as demais condições são as mesmas, é provável que na presença do cátion tetrametilamônio (TMA⁺) os ânions silicato condensem e produzam espécies altamente carregadas, as quais são

rapidamente tomadas pelo cátion cetiltrimetilamônio (CTA⁺) quando este está disponível em grande concentração.

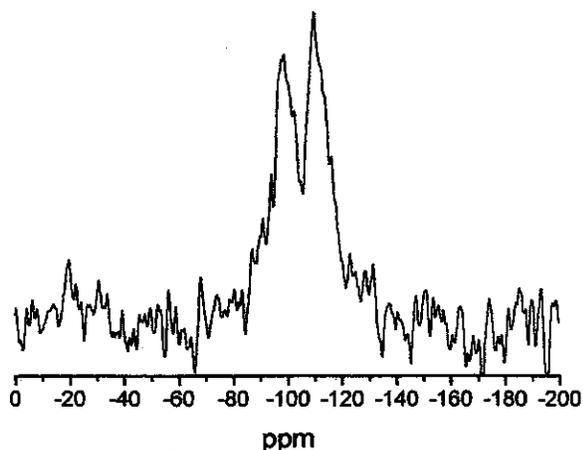


Figura 16- Espectro de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si-MAS do sólido obtido no sistema com silicato de sódio, 1,5 mol. L⁻¹, Na/Si=2,0, CTABr/SiO₂ = 1,00, HF até pH 12.

A espécie ativa de Fe(III), Fe(OH)₃.xH₂O, por ser produzida em pequena quantidade devido à hidrólise lenta do K₃[Fe(C₂O₄)₃]. 3H₂O, evita a precipitação e a produção de óxidos sob aquecimento. Nas condições do experimento, e em razão molar CTABr/SiO₂ igual a 0,11, o hidróxido de Fe(III) hidratado reage rapidamente com as espécies maiores e com maior densidade de carga (Tabela X e XI), particularmente Q³_{c-4} no caso do silicato de sódio e Q³_{c-8} para o silicato de tetrametilamônio. Este comportamento é diferente daquele observado para os sistemas contendo alumínio, provavelmente porque a espécie solúvel é Al(OH)₄⁻, uma espécie aniônica, enquanto o precursor do ferro é uma espécie neutra.

As Tabelas X e XI mostram que o efeito da adição do Fe(III) depende da concentração do cátion metálico, da natureza do ácido e da razão molar CTABr/SiO₂ empregados nas sínteses. A natureza do ácido influencia o tipo e a concentração de espécies de silicato em solução. Também, a razão molar CTABr/SiO₂ é importante para fornecer cátions para contrabalancear a incorporação de Fe(III) na estrutura.

Nos sistemas de silicato de sódio, razão molar CTABr/SiO₂ igual a 0,11, Tabela XI, na presença de F⁻ (linhas 4 a 6) e Cl⁻ (linhas 8 a 10, Figuras 15d-f), a adição de Fe(III) provoca a retirada da espécie Q³_{c-4}. Esta espécie diminui em solução a medida

que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ também diminui. Para o NO_3^- , (linhas 12 e 14), no entanto, as espécies mais afetadas são $Q^2_{3/4}$, Q^3_{c-6} , Q^3_{c-3+4} ; a percentagem da espécie Q^3_{c-4} aumenta em solução, um comportamento oposto àquele observado com o F^- e o Cl^- .

Tabela X– Percentagens das espécies obtidas pela integração dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das soluções de silicato de tetrametilamônio, para razões molares $\text{CTABr}/\text{SiO}_2=0,11$ e $1,0$.

Composição	% Q^0	% Q^1	% Q^2_{c-3}	% Q^2_{c-4}	Q^3_{c-3+4}	Q^3_{c-6}	% Q^3_{c-8}
(1)-Sil. TMA, $1,5 \text{ mol. L}^{-1}$	16	14	5		27		38
(2)-1+CTABr, $\text{CTABr}/\text{SiO}_2=0,11$	25	30	10		30		5
(3)-2 + HF, pH = 12	31	19	5		35		10
(4) -3+ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$	35	19	-		37		9
(5) -3 + $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 80$	23	25	4		39		9
(6) -3 + $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20$	34	21	7		31		7
(7) -2+ HCl, pH = 12	30	19	4		36		11
(8) -11+ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$	26	25	6		34		9
(9) -11+ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 80$	36	25	7		25		7
(10) -11+ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20$	20	35	2		40		3
(11) -2+ HNO_3 , pH = 12	24	27	5		31		13
(12) -7 + $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$	22	22	11		34		11
(13) -7 + $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 80$	32	23	6		29		10
(14) -7 + $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20$	32	25	7		29		7
(15)-1+ CTABr, $\text{CTABr}/\text{SiO}_2=1,0$	74	8	6		12		0
(16)-15+ HF, pH = 12	100	0	0		0		0
(17)-16+ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20$	100	0	0		0		0

Quando a fonte de silicato é o silicato de tetrametilamônio, a espécie mais afetada é o octâmero cúbico, Q^3_{c-8} . A concentração dessa espécie de silicato diminui a medida que a concentração de Fe(III) aumenta, (Tabela X, Figuras 14d-f). O sistema apresenta o mesmo comportamento para os três ácidos estudados.

Tabela XI– Porcentagens das espécies obtidas pela integração dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si das soluções de silicato de sódio, para razões molares CTABr/SiO₂=0,11e 1,0.

Composição	% Q ⁰	%Q ¹	% Q ² _{c-3}	% Q ² _{3/4} , Q ² _{c-4} , Q ³ _{c-3+4} , Q ³ _{c-6}	Q ³ _{c-4}
(1)-Silicato de sódio	15	20	6	37	22
(2)-1+CTABr,CTABr/SiO ₂ =0,11	37	18	12	33	–
(3) -2 + HF, pH = 12	14	17	7	40	21
(4) -3+ SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 160	17	17	5	39	21
(5) -3 + SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 80	17	16	3	43	20
(6) -3 +SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 20	24	11	2	47	16
(7) -2 + HCl, pH = 12	14	17	6	38	25
(8) -7+ SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ 160	15	18	6	39	23
(9) -7+ SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ =80	13	16	6	44	21
(10) -7+ SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ =20	21	19	3	38	19
(11) -2 + HNO ₃ , pH = 12	15	15	8	46	17
(12)-11+ SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ =160	13	18	6	44	19
(13) -11+ SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ =80	16	20	0	38	23
(14) -11+ SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ =20	20	20	5	34	21
(15)-1+CTABr,CTABr/SiO ₂ =1,0	34	22	6	29	9
(16)-15+HF, pH=12	17	17	8	41	17
(17)-16 + SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 20	0	0	0	0	0
(18)-15+HCl, pH=12	100	0	0	0	0
(19)-15+ HNO ₃ , pH=12	0	0	0	0	0

Em uma maior quantidade de CTABr, razão molar CTABr/SiO₂ igual a 1,0, silicato de sódio e HF, (Tabela XI, linha 16), todas as espécies precipitam mediante a adição de Fe(III). Para o sistema de silicato de tetrametilamônio, sob as mesmas condições, o monômero permanece em solução, (Tabela X, linha 17). Isto indica que o precursor de Fe(III) reage com as espécies mais polimerizadas, que são precipitadas. Estas espécies são encontradas no sólido, Figura 17. A quantidade de CTA⁺ disponível controla esse efeito: quando a razão molar CTABr/SiO₂ é igual a 0,11, espécies menores permanecem em solução, mas quando CTABr/SiO₂ é igual a 1,00 todas as

quanto para o silicato de tetrametilamônio. Portanto, em baixa concentração de CTA^+ , isto é, razão molar $\text{CTABr}/\text{SiO}_2$ igual a 0,11, a interface solução- CTA^+ é populada por espécies altamente polimerizadas, com um alto grau de substituição de Fe(III) . Para o silicato de tetrametilamônio, essas espécies são, na sua maioria, entidades poliédricas que podem se ligar ao CTA^+ por mais de um oxigênio por ânion, comportando-se como os ligantes quelatos.

Quando a concentração de CTA^+ aumenta, a interface também é populada por espécies menores, menos polimerizadas, que provavelmente se ligam ao CTA^+ por um número menor de íons oxigênio do que as espécies poliédricas.

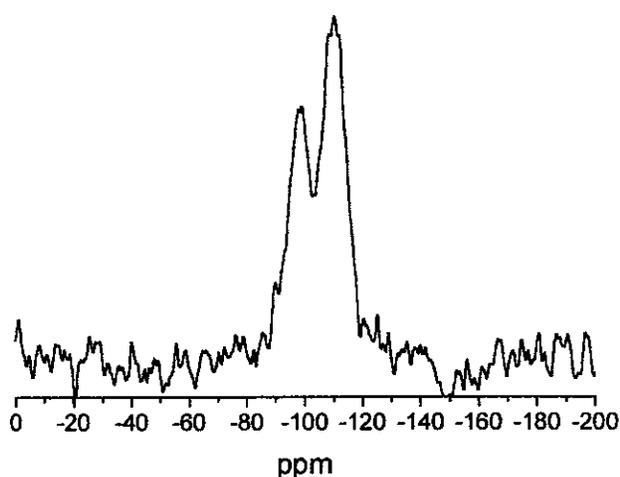


Figura 17- Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si -MAS do sólido obtido no sistema com silicato de sódio, $1,5 \text{ mol. L}^{-1}$, $\text{Na}/\text{Si}=2,0$, $\text{CTABr}/\text{SiO}_2 = 1,00$, HNO_3 até pH 12, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$.

Os estudos descritos até agora foram realizados em temperatura ambiente e os materiais apresentados na Tabela VII foram sintetizados a 74°C ou 150°C . Em altas temperaturas, as espécies de silicato devem estar mais condensadas, e assim, os resultados obtidos em temperatura ambiente não podem ser extrapolados para as condições reais, mas podem ser empregados como base para especulações.

Os materiais sintetizados neste trabalho com silicato de sódio e razão molar $\text{CTABr}/\text{SiO}_2$ igual a 0,11, em uma temperatura de 74°C , são todos hexagonais, embora aquele obtido com F^- seja mais organizado que os demais, Tabela VII. Nesses sistemas, a interface é populada principalmente pela espécie $\text{Q}^3_{\text{c-4}}$, uma espécie pequena que não se liga ao arranjo de CTA^+ por muitos pontos, porém, nenhum contra-íon impede a polimerização dos silicatos na interface organo-inorgânico. Após tratamento hidrotérmico, a 150°C , no entanto, somente o sistema contendo NO_3^-

forneceu material amorfo. Uma possibilidade é que a alta temperatura incentive o contra-íon NO_3^- a deslocar os ânions Br^- ou mesmo espécies pequenas de silicato, que a esta altura populam a interface. Se o NO_3^- ocupa algumas posições no arranjo de CTA^+ , ele pode impedir a polimerização dos silicatos naquela direção. Nessa competição, os silicatos pouco polimerizados, condensam sem assistência do direcionador e formam material amorfo. Um comportamento similar, porém com uma interação mais significativa com os agregados de CTA^+ , pode ser esperado para o I^- , que também desloca o Br^- do CTA^+ . O F^- e o Cl^- , no entanto, são ânions com pouca habilidade para competir com o Br^- ou silicatos, e com a redução do pH, os silicatos podem polimerizar assistidos pelo direcionador, tanto a 74 quanto a 150 °C.

Todas as estruturas obtidas com silicato de tetrametilamônio na razão CTABr/SiO_2 igual a 0,11, são hexagonais, mesmo na presença de excesso dos ânions F^- , Cl^- e NO_3^- . Conforme já observado, essa fonte de silicato fornece espécies maiores, capazes de se ligar ao arranjo de CTA^+ por mais de um ponto, formando um quelato que permite a assistência do direcionador à formação do precursor estrutural. Essa deve ser a razão pela qual todas as estruturas observadas são hexagonais nestas condições. Nestes casos, os contra-íons F^- e Cl^- , que possuem fraca afinidade pela cabeça polar do CTA^+ , não são capazes de deslocar os ânions Br^- e muito menos, os quelatos formados pelas espécies $\text{Q}^3_{\text{c-8}}$. O ânion NO_3^- , no entanto, segundo a sua constante de troca com o Br^- , Tabela IV [52, 53, 57], é capaz de interagir mais efetivamente com as cabeças polares dos agregados, e assim, influenciar a ocupação da interface orgânico/inorgânico do sistema, mas nos sistemas com silicato de tetrametilamônio, o NO_3^- não consegue competir com as espécies oligoméricas dessa fonte de silicato e seu efeito interativo não é observado. Dessa forma, a estrutura hexagonal é observada tanto a 74 quanto a 150 °C, Tabela VII.

Um aumento na concentração, CTABr/SiO_2 igual a 1,00, com silicato de sódio causa o aparecimento de mesoporos desorganizados com o HCl e com HNO_3 a 74°C. Após o tratamento hidrotérmico a 150°C, no entanto, o sistema com HCl produz material amorfo e o HNO_3 mantém a estrutura de tubos desorganizados. Diferentemente, em ambas as temperaturas, o sistema com HF mostra uma mistura de fases composta de CTABr e mais um silicato de mesoporos desorganizados, Tabela VII. A diferença entre os três sistemas é que a adição de HNO_3 , como visto

anteriormente, causa a precipitação de todas as espécies de silicato antes da adição do Fe(III). O espectro de ressonância paramagnética eletrônica desses precursores, **Figura 18**, mostra que para o sistema silicato de sódio/HNO₃ não existe a linha de $g \sim 4,3$. Este sinal é atribuído ao Fe(III) estrutural em sítios de substituição isomórfica [89-91]. Apenas um sinal em $g \sim 2,0$ está presente, indicando que o Fe(III) está em uma geometria octaédrica. Dessa forma, um precursor silicato e não um ferrissilicato participa da interação com o agregado micelar. No caso de silicato de sódio/HCl ou silicato de sódio/HF, a precipitação total das espécies de silício ocorre apenas na presença de Fe(III).

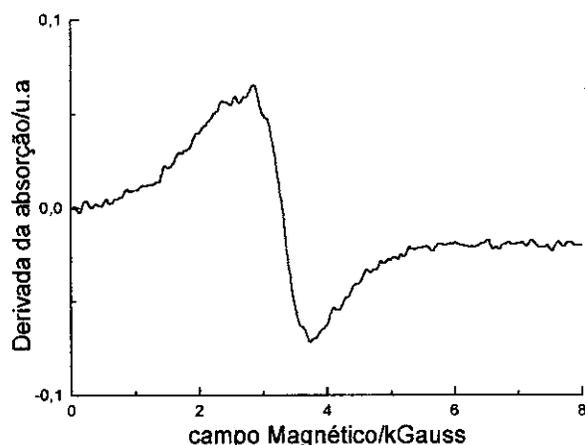


Figura 18- Espectro de ressonância paramagnética eletrônica do precursor de ferrissilicato preparado a partir de silicato de sódio, HNO₃, SiO₂/Fe₂O₃ = 20, CTABr/SiO₂ = 1,0.

A incorporação deste heteroátomo na estrutura é mais extensiva a medida que razão molar CTABr/SiO₂ aumenta, como mostrado pelos espectros nas **Figuras 19a e 19b**, respectivamente.

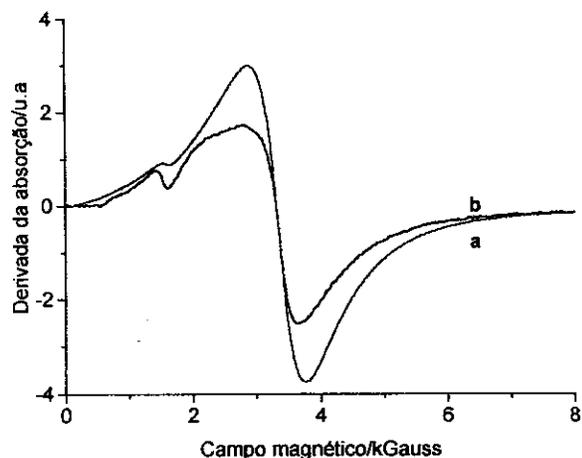


Figura 19- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica de ferrissilicatos preparados a partir de silicato de sódio, HF, SiO₂/Fe₂O₃ = 20. (a) CTABr/SiO₂ = 0,11, (b) CTABr/SiO₂ = 1,0.

Os dados da Tabela X mostram que as espécies dos sistemas de silicato de tetrametilamônio, ajustados com HF e HCl, apresentam o mesmo comportamento, indicando o que ocorre no início do processo de síntese em temperatura ambiente. Entretanto, a estrutura obtida a 74°C é hexagonal para o HF e tubular para o HCl; já a 150°C, a estrutura é hexagonal para o HF e amorfa para o HCl. Esses resultados indicam que em diferentes temperaturas há diferentes interações Cl-CTA. O material amorfo obtido com o HCl poderia ser resultado do deslocamento de ânions silicatos do CTA⁺ pelo Cl⁻, uma vez que sua constante de troca é cerca de 5 vezes aquela do fluoreto, Tabela IV. Todavia, essa diferença nas constantes não é observada, talvez porque a interação CTA-Cl não seja expressiva nas condições empregadas neste teste, isto é, temperatura ambiente e pH 12. Possivelmente, aumentando a população de ânions Cl⁻ através do abaixamento do pH, (10,8-10,9), e elevando-se a temperatura, a interação Cl-CTA se torne mais significativa. Os mesmos argumentos são válidos para o NO₃⁻.

3.0-Characterização estrutural dos ferrissilicatos sintetizados

3.1-Difração de raios-X

A Figura 20 traz os difratogramas representativos das amostras hexagonais de ferrissilicatos, altamente organizadas, preparados a partir de silicato de sódio e silicato de tetrametilamônio. Nestes difratogramas, observa-se a presença de pelo menos três sinais de difração, nos melhores perfis quatro sinais podem ser observados. Eles correspondem aos planos com índices de Miller (hkl) de (100), (110), (200) e (210).

Deve-se ter em mente que o arranjo dos átomos neste material não é cristalino, assim, o único elemento de ordem estrutural é a disposição periódica dos canais paralelos, a que as reflexões observadas no difratograma são atribuídas. Devido à existência desse arranjo, a posição em 2θ dos picos de difração pode ser indexada de acordo com a seguinte seqüência: 1:√ 3: 2: √ 7 : 3: etc, a partir do primeiro plano de difração (100) [34]. Nestes perfis não existem sinais de difração com l diferente de zero,

o que é geralmente atribuído à falta de ordem ao longo das paredes dos tubos paralelos [128].

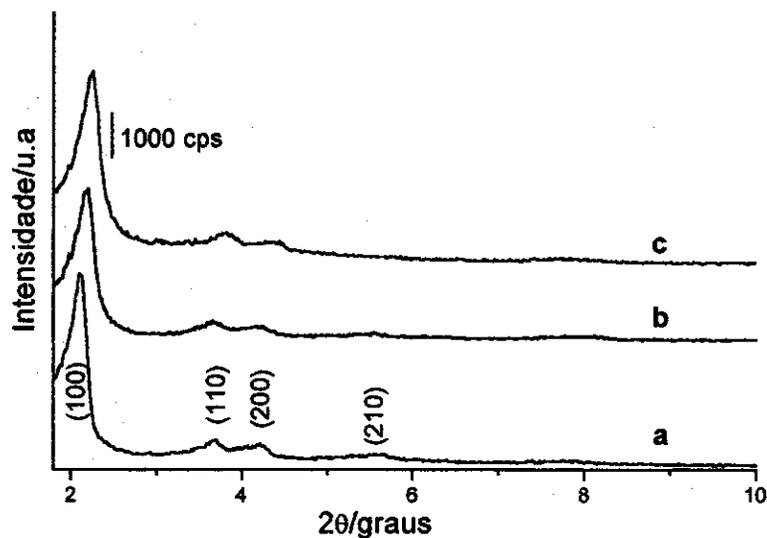


Figura 20- Difratoogramas de raios-X de amostras hexagonais recém sintetizadas [Fe]-MCM-41:

a. amostra preparada a partir de silicato de sódio, HF, CTABr/SiO₂ = 0,11.

b. amostra preparada a partir de silicato de tetrametilamônio, HF, CTABr/SiO₂ = 0,11.

c. amostra preparada a partir de silicato de sódio, HOAc, CTABr/SiO₂ = 1,0.

Neste trabalho também foram obtidas estruturas hexagonais onde apenas os sinais de difração (100) e (110) podem ser identificados no difratograma, **Figura 21**. Estas amostras, que possuem uma organização menor do que aquelas representadas nos difratogramas da **Figura 20**, foram codificadas com um h minúsculo na **Tabela VII**. Devido à ocorrência de uma menor polimerização, essas estruturas apareceram quase que exclusivamente nas amostras precursoras, isto é, nas sínteses a 74 °C e pressão ambiente.

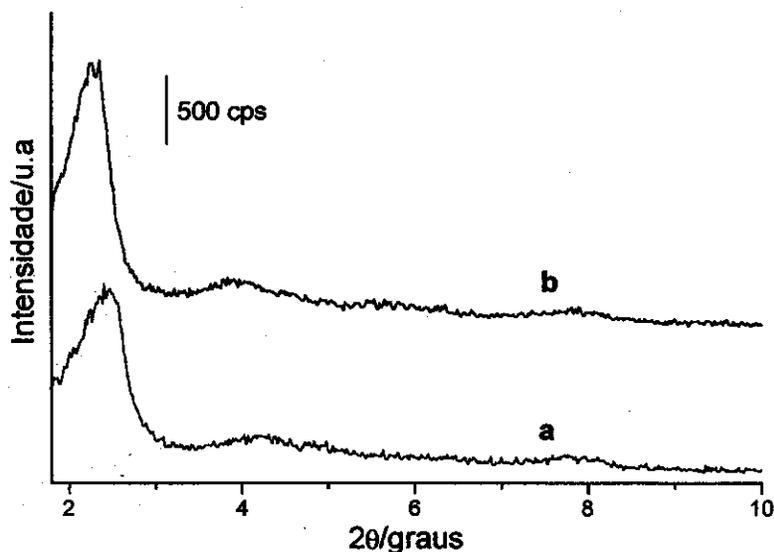


Figura 21- Difratoogramas de raios-X representativos de precursores hexagonais pouco resolvidos:

a. silicato de sódio, HCl, CTABr/SiO₂ = 0,11.

b. silicato de tetrametilamônio, HF, CTABr/SiO₂ = 0,11.

A **Figura 22** apresenta os perfis de difração de raios-X de amostras recém sintetizadas que forneceram poros não organizados. Essas estruturas apareceram a partir da razão molar CTABr/SiO₂ igual a 1,0, sendo o sistema silicato de tetrametilamônio/HI, CTABr/SiO₂ = 0,11 a única exceção. Enquanto os difratogramas das estruturas hexagonais, mostrados na **Figura 20**, exibem pelo menos 3 sinais de difração, aqueles dos poros desorganizados mostram apenas a difração correspondente a (100).

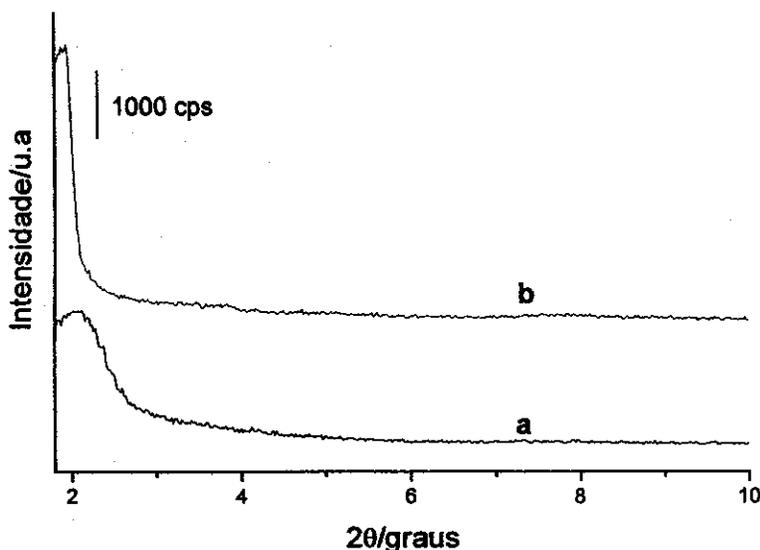


Figura 22- Difratogramas de raios-X representativos de amostras tubulares recém sintetizadas:

- a. silicato de sódio, HCl, CTABr/SiO₂ = 1,50.
- b. silicato de tetrametilamônio, HNO₃, CTABr/SiO₂ = 1,50.

A magadiíta é a fase favorecida na presença de sódio e na ausência de direcionadores orgânicos [126,127]. Nas amostras sintetizadas, esta estrutura somente foi observada em razões molares CTABr/SiO₂ maiores ou iguais a 1,50 e com os ânions Cl⁻, NO₃⁻ e I⁻. Para os dois primeiros ânions, as amostras precursoras são hexagonais de qualidade dependente das condições de síntese. Após o tratamento hidrotérmico, essas amostras sofrem uma transformação de fase para magadiíta e magadiíta/queniaíta. Os materiais obtidos são compostos organo-inorgânicos CTA-magadiíta, **Figura 23** [129].

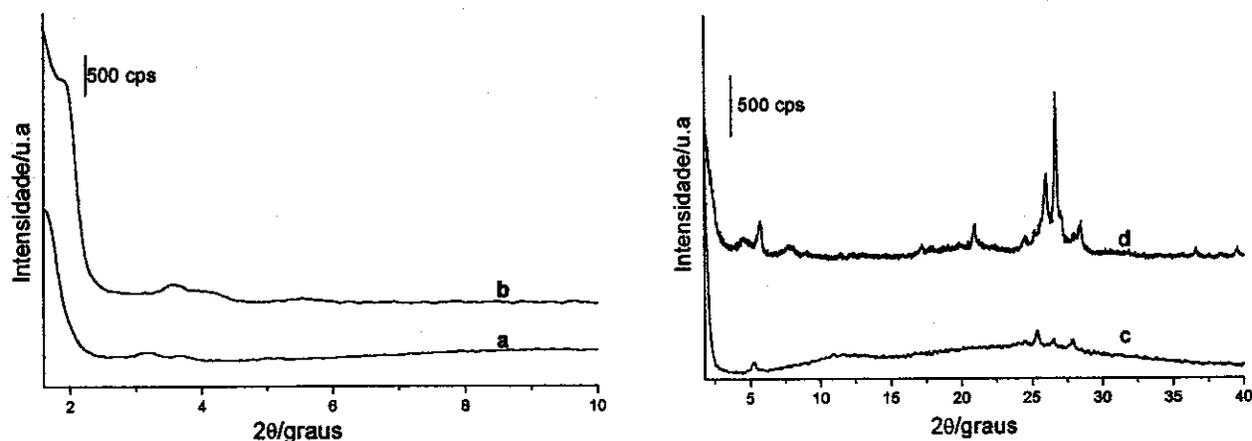


Figura 23- Difratomogramas de raios-X de magadiíta e seus precursores:

- a. precursor hexagonal obtido a 74 °C partir de silicato de sódio, HNO_3 , $\text{CTABr}/\text{SiO}_2 = 1,50$.
- b. precursor hexagonal obtido a 74 °C a partir silicato de sódio, HCl , $\text{CTABr}/\text{SiO}_2 = 2,0$.
- c. magadiíta obtida através de tratamento hidrotérmico da amostra a a 150 °C.
- d. mistura de magadiíta e quenialfa obtidas através de tratamento hidrotérmico da amostra b a 150 °C.

Conforme mostrado anteriormente pela **Tabela VII**, alguns sistemas, mas principalmente aqueles preparados com HI , apresentaram misturas de fases. As misturas obtidas a partir de silicato de sódio, em razões molares $\text{CTABr}/\text{SiO}_2$ menores ou iguais a 1,0, eram compostas de CTAI , CTABr e um silicato amorfo. No entanto, aumentando-se a quantidade de CTABr no meio, isto é, em razões molares $\text{CTABr}/\text{SiO}_2$ maiores ou iguais a 1,50, em vez de silicato amorfo, o material orgânico está misturado com a magadiíta, um silicato lamelar, **Figura 24**, difratograma a. Com os sistemas contendo silicato de tetrametilamônio, no entanto, as misturas foram obtidas apenas quando as razões molares $\text{CTABr}/\text{SiO}_2$ eram maiores ou iguais a 1,0, sendo que elas ocorreram majoritariamente com o HI , **Figura 24b**. A **Figura 24c** apresenta o difratograma de CTAI obtido durante as sínteses dos materiais mesoporosos e a **Figura 24d**, o difratograma do CTABr empregado como direcionador de estrutura.

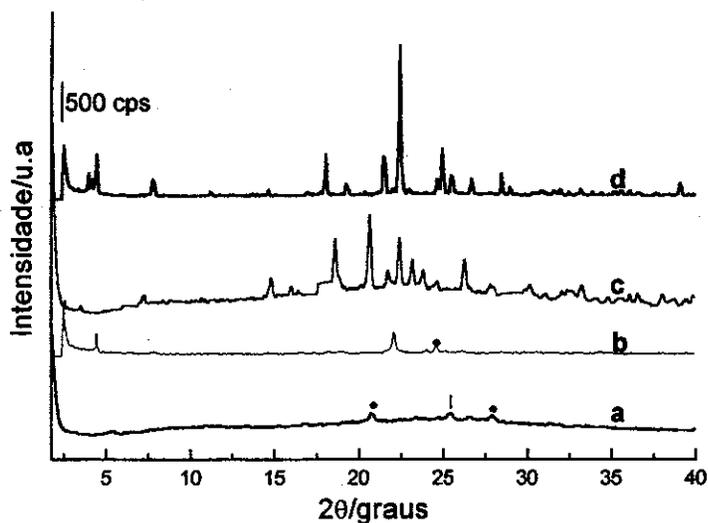


Figura 24- Difratomogramas de raios-X de amostras recém sintetizadas obtidas sob as condições abaixo:

a. mistura de fases obtida a partir de silicato de sódio, HI, CTABr/SiO₂ = 1,50.

b. mistura de fases obtida a partir de silicato de tetrametilamônio, HI, CTABr/SiO₂ = 1,0.

c. difratograma do CTAl.

d. difratograma de CTABr.

*. indica picos coincidentes com CTAl.

|. indica picos coincidentes com CTABr.

Todas as amostras hexagonais sintetizadas hidrotérmicamente mostraram-se estruturalmente estáveis frente aos processos de extração ácida com solventes orgânicos (Sohxlet) e calcinação a 500 °C, sob fluxo de argônio e oxigênio secos. A extração prévia do material orgânico é vantajosa porque reduz o tempo de calcinação, prevenindo a degradação da rede inorgânica. Os picos de difração nas amostras extraídas (01) são normalmente menos intensos do que aqueles da mesma amostra calcinada (02). O processo de calcinação por um tempo suficiente leva à polimerização adicional, melhorando a qualidade do sólido, o que também foi observado por Kresge e colaboradores [130], que ao calcinarem MCM-41 sob fluxo de oxigênio por seis horas, verificaram que a condensação da estrutura aumentava e que a razão Q^3/Q^4 passava de 0,67, na amostra recém sintetizada, para 0,25 na amostra calcinada.

Entretanto, contrariando a boa estabilidade estrutural observada até a calcinação, as amostras hexagonais mostraram-se instáveis em soluções levemente alcalinas de cloreto e hidróxido de amônio, que foram empregadas na troca iônica de Na⁺ ou TMA⁺ por NH₄⁺ durante a transformação deste material em sua forma ácida H-[Fe]-MCM-41. Após a troca iônica as amostras hexagonalmente arranjadas passaram a apresentar um perfil de difração típico de poros desorganizados, no qual somente o plano (100) foi observado. Este fenômeno ocorreu em todas as amostras,

independentemente da composição do gel empregado para sintetizar o material mesoporoso, **Figura 25**.

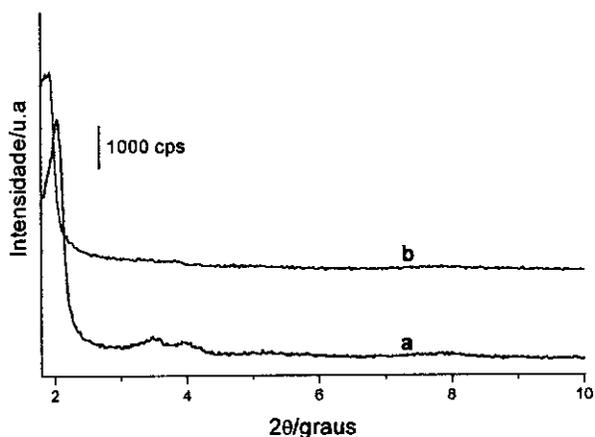
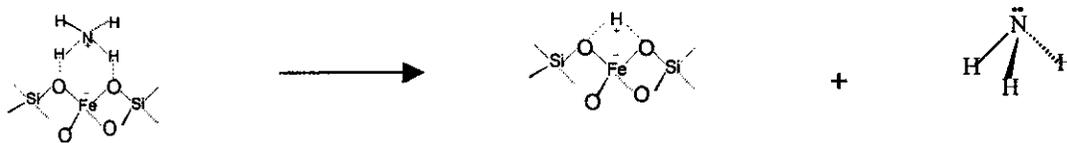


Figura 25- Difratoogramas de raios-X de amostras de ferrissilicatos:

a. amostra preparada com silicato de tetrametilamônio, HCl, CTABr/SiO₂ = 0,11, calcinada.

b. amostra a onde o TMA⁺ foi trocado por NH₄⁺.

A decomposição térmica do íon amônio promove a criação de um sítio ácido de Brønsted, **Reação 5**, e em poucas situações recupera o perfil hexagonal que a amostra apresentava antes da troca iônica. Nestes casos, a temperatura de 450 °C promove desidroxilação e reorganiza os poros segundo o arranjo da mesoestrutura MCM-41, **Figura 26**.



Reação 5 – Decomposição térmica do íon amônio e formação do sítio ácido de Brønsted

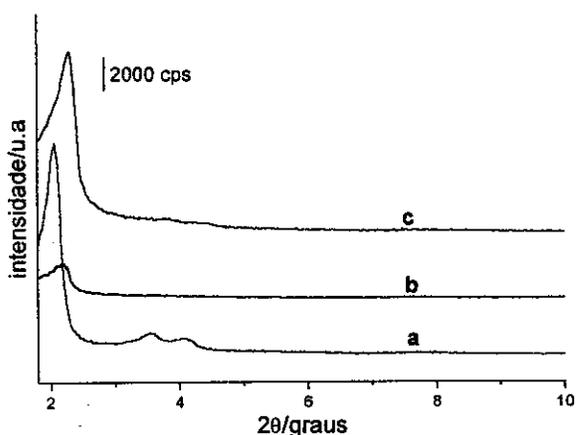


Figura 26- Difratoogramas de raios-X da amostra 23 preparada com silicato de tetrametilamônio, HF e CTABr/SiO₂ = 1,5, onde:

a. amostra calcinada.

b. amostra trocada a, onde o TMA⁺ foi trocada por NH₄⁺.

c. amostra b desamoniada.

Os poros obtidos após a troca iônica são termicamente resistentes, como pôde ser verificado através do difratograma de raios-X do resíduo das amostras analisadas por termogravimetria, a 900 °C, sob fluxo de argônio seco, **Figura 27**. Assim, parece claro que a fragilidade desses materiais reside, principalmente, no tipo de ligação que mantém esses tubos unidos, embora se observe também, em alguma extensão, perda de intensidade do pico de difração (100), bem como, variação de largura desses picos, **Figura 27a**, o que mostra uma maior distribuição de tamanho desses poros após a troca iônica, indicando que a solução de troca causa desestruturação da rede inorgânica.

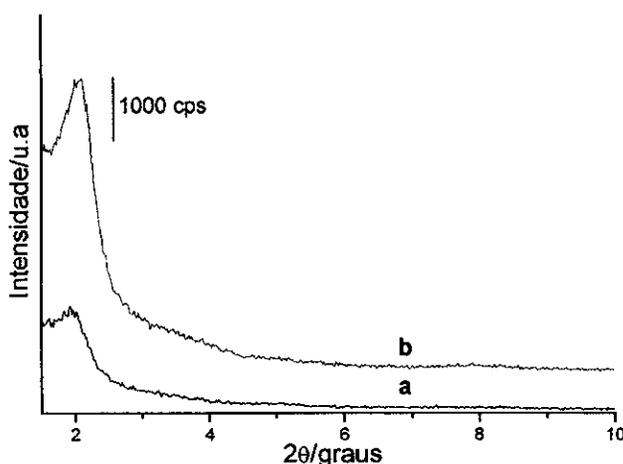
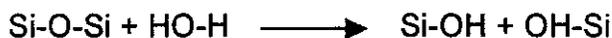


Figura 27– Difratogramas de raios-X representativos das amostras [Fe]-MCM-41:

- a. amostra após troca iônica com NH_4^+ .
- b. amostra a após tratamento a 900 °C sob argônio seco.

A estabilidade da MCM-41 é bastante discutida desde a descoberta desse material e, atualmente, sabe-se que todos os materiais mesoporosos sintetizados hidrotermicamente mostram instabilidade em água quente [131]. Este comportamento pode ser atribuído à reação química entre as moléculas de água e a superfície da sílica, **Reação 6**.



Reação 6: hidrólise das ligações dissiloxano

Os grupos OH terminais que ficam sobre a superfície tornam a estrutura mesoporosa mais propensa ao ataque da água [131]. Iler [65] também observou que em pH 8, como é o caso em nossos experimentos, pode ocorrer ataque nucleofílico do grupo OH^- sobre as ligações dissiloxano, [65], **Reação 7** :



Reação 7: ataque nucleofílico à ligação dissiloxano

Conforme já foi observado, estruturas de paredes amorfas como a [Fe]-MCM-41 parecem ser mais facilmente hidrolisadas do que as estruturas cristalinas dos zeólitos, quando estão sujeitos às mesmas condições [132].

A estrutura mesoporosa dos materiais preparados mostrou-se mais estável sob as condições da extração, da calcinação e da análise termogravimétrica, do que em solução aquosa de pH=8. Assim, a hidrólise das ligações Si-O-Si da estrutura dos ferrissilicatos [Fe]-MCM-41 parece termodinamicamente mais favorável.

Shen e Kawi [132], buscando explicações para a alta estabilidade hidrotérmica de materiais mesoporosos [Al]-MCM-41, concluíram que a mesma era devida ao cátion alumínio, isomorficamente substituído [132]. No caso dos ferrissilicatos deste trabalho, nenhuma investigação dirigida ao assunto foi realizada.

Outro fator que pode desenvolver um papel importante é a natureza da fonte de sílica, um fato já previamente observado por Cheng [133]. No caso do silicato de sódio e do silicato de tetrametilamônio, que foram as fontes de silicato usadas neste trabalho, nenhuma diferença significativa foi observada nas modificações estruturais causadas pelo procedimento de troca iônica.

3.2- Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras [Fe]-MCM-41, mostrados na região de 1400 - 400 cm^{-1} , **Figura 28**, assemelham-se bastante àquele da sílica amorfa, descrito por Wood e Rabinovich [134]. Desta forma, os silicatos mesoporos apresentam vibrações fundamentais em torno de 1229, 1090, 970, 800, 467 cm^{-1} que são as vibrações fundamentais da rede inorgânica. As bandas de absorção em 1090 e 800 cm^{-1} são atribuídas às vibrações entre os tetraedros que formam a rede, enquanto aquelas em 1229 e 467 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico e deformação angular das ligações Si-O intratetraédricas, respectivamente. A banda em 970 cm^{-1} é atribuída à vibração Si-OH dos grupos silanol existentes na estrutura da peneira. Nenhuma banda de absorção sensível à estrutura foi observada.

A Figura 28 mostra que os espectros das amostras hexagonais, Figura 28a e 28b e dos tubos desorganizados, Figura 28c, são muito parecidos entre si e com o espectro da sílica amorfa, Figura 28d, independentemente da composição empregada. No entanto, pode-se facilmente observar que a banda de absorção em torno 800 cm^{-1} , atribuída às vibrações intertetraedros, nas amostras hexagonais ou tubulares, tem sua intensidade relativa menor do que no material amorfo. Entre os espectros das amostras hexagonais e tubulares, a diferença observada está em uma melhor resolução da banda em 1200 cm^{-1} (vibração intratetraedros) para as estruturas hexagonais. É importante notar também que no material amorfo, Figura 28d, esta banda não está muito bem definida.

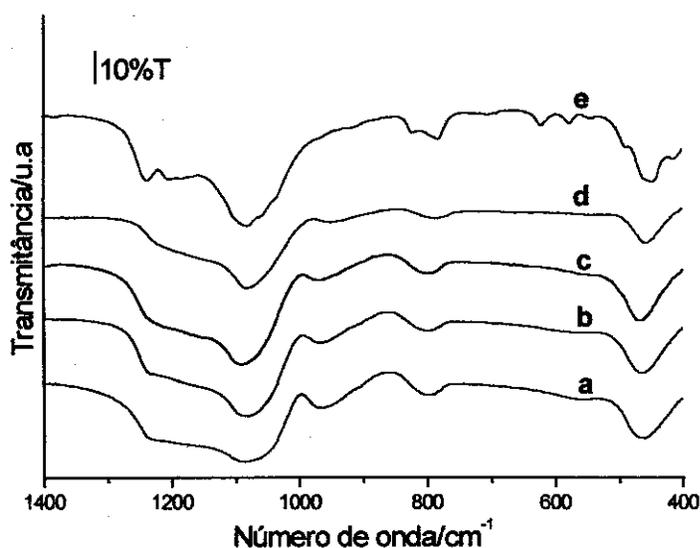


Figura 28- Espectros de absorção no infravermelho de ferrissilicatos recém-sintetizados:

- a. amostra 1.
- b. amostra 21.
- c. amostra 35.
- d. sílica amorfa.
- e. amostra 15, magadiíta.

Diferente do que é observado para os silicatos mesoporosos, a magadiíta, um silicato lamelar hidratado, apresenta um espectro bastante característico na região de absorção estudada, Figura 28e. Embora a estrutura desse silicato ainda não seja conhecida, as três bandas no *gap* do quartzo, 500 a 650 cm^{-1} , são atribuídas à presença de anéis duplos de 6, 5 e 4 membros, isto é, D6R, D5R e D4R. Esses anéis são indicativos de cristalinidade no sólido porque se conectam criando a estrutura espacial do zeólito.

Na análise dos espectros de infravermelho para as amostras hexagonais, foi observado que a banda de estiramento assimétrico da ligação O-Si-O, em aproximadamente 1090 cm^{-1} (devido às ligações entre os tetraedros), desloca-se para maiores números de onda no material 00 em relação ao material precursor (P). Isto

também ocorre para a amostra 01 (extraída) e 02 (calcinação) em relação à amostra 00. Este aumento indica um maior grau de polimerização no material.

Nenhuma absorção específica para a ligação Si-O-Fe foi observada na região estudada, contrariando o que foi descrito por Badamali [95]. Desta forma, a inclusão de Fe(III) em sítios substitucionais é verificada indiretamente por espectroscopia no infravermelho, somente após a troca iônica dos cátions de compensação de carga Na^+ e TMA^+ por NH_4^+ . Nos espectros dos materiais trocados, **Figura 29a**, uma banda fraca de absorção em torno de 1400 cm^{-1} , atribuída à vibração do NH_4^+ , é indicativa da incorporação de Fe(III) na rede, [135] uma vez que esta banda não ocorre nos materiais puramente silícicos submetidos ao mesmo processo, **Figura 29b**.

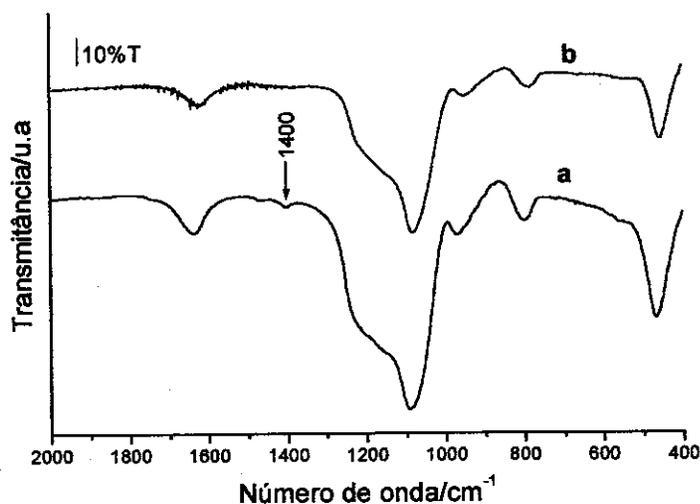


Figura 29- Espectros representativos de absorção no infravermelho:

a. amostra hexagonal [Fe]-MCM-41 calcinada e trocada com NH_4^+ .

b. amostra hexagonal SiO_2 -MCM-41 calcinada e trocada com NH_4^+ .

3.3- Termogravimetria

A termogravimetria mostrou perdas distintas de massa que dependem, em parte, da estrutura do material. A **Figura 30a** e **Figura 30b** mostram termogramas e termogramas diferenciais representativos para amostras recém sintetizadas de ferrissilicatos mesoporosos hexagonais e tubulares, respectivamente.

Os perfis termogravimétricos das amostras hexagonais e tubulares são muito semelhantes entre si e apresentam uma pequena perda de massa, cerca de 3%, no intervalo de temperatura de $25 \leq T \leq 130\text{ }^\circ\text{C}$, que é correspondente à saída de água

fisissorvida nos vazios formados pela aglomeração das partículas do material ou nos mesoporos [136].

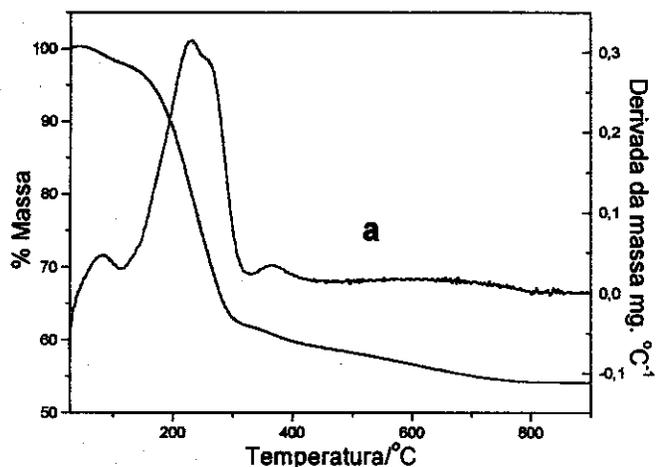


Figura 30a- Temograma e termograma diferencial da amostra 4 recém sintetizada (hexagonal), preparada a partir de silicato de sódio, HF, CTABr/SiO₂ = 2,00, atmosfera inerte.

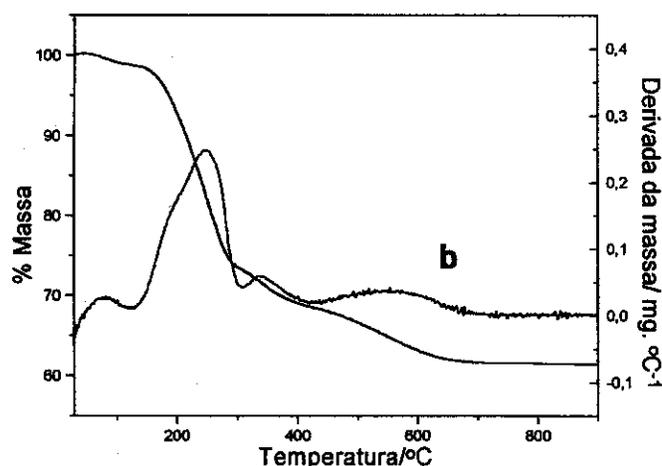


Figura 30b- Temograma e termograma diferencial da amostra 35 recém sintetizada (tubular), preparada a partir de silicato de tetrametilamônio, HNO₃, CTABr/SiO₂ = 1,50, atmosfera inerte.

No intervalo $130 \leq T \leq 320$ °C ocorre a decomposição térmica do direcionador e a dessorção dos fragmentos envolvidos em ligações do tipo $\text{CTA}^+ \text{O-Si}$ e pares iônicos CTAX, enquanto na faixa de $300 \leq T \leq 400$ °C, se decompõe o direcionador envolvido em compensação de carga, onde o Si (IV) foi substituído por Fe(III), isto é, $\text{CTA}^+ \text{O} (\text{Fe} \equiv \text{Si} \equiv$ [136, 138].

A perda de massa correspondente a compostos orgânicos é de cerca de 39% para as amostras hexagonais e cerca de 37% para as tubulares, não importando se a amostra passou ou não pelo tratamento hidrotérmico.

Uma última perda, cerca de 5%, ocorre no intervalo de temperatura de $420 \leq T \leq 620$ °C, e é atribuída à perda de água resultante de reações de desidroxilação da rede com polimerização simultânea dos grupos silanol, segundo a Reação 8:



Reação 8: Desidroxilação da rede de ferrissilicato

A perda total de massa desses materiais está no intervalo de 40-48%, sem qualquer dependência com a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ no sólido final, contrariando observações de outros pesquisadores [31].

A Figura 31 mostra o perfil termogravimétrico característico das misturas de fases preparadas neste trabalho, obtidos, em sua maioria, nos sistemas onde se utilizou o HI. Nestes casos, tanto as amostras precursoras, sintetizadas a 74 °C, quanto aquelas que passaram pelo tratamento hidrotérmico a 150 °C, apresentam um único sinal fino de perda de massa em aproximadamente 262 °C, atribuído à decomposição do material orgânico. Como o material inorgânico está em uma concentração muito baixa no material sólido total, é muito difícil que o mesmo seja observado nesses termogramas, a não ser como sólido residual.

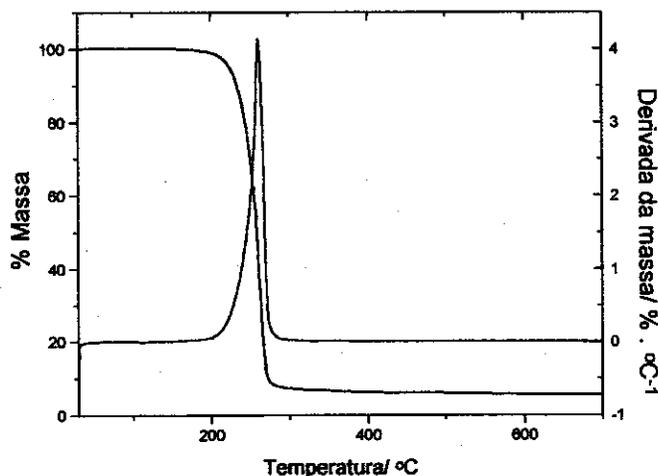


Figura 31- Termograma e termograma diferencial da amostra 38 recém-sintetizada, preparada com silicato de tetrametilamônio, CTABr/SiO₂= 1,0, HI.

As amostras submetidas à troca iônica com NH_4^+ também foram analisadas por termogravimetria e os termogramas mostram que os materiais trocados apresentam pelo menos três regiões de perda de massa, Figura 32a e 32b.

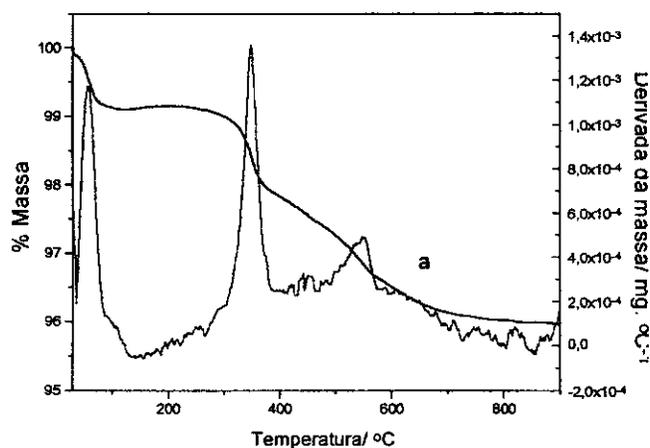


Figura 32a- Termograma e termograma diferencial da amostra 33, preparada a partir de silicato de tetrametilamônio, HNO_3 , $\text{CTABr/SiO}_2 = 0,11$, calcinada e submetida à troca iônica com solução alcalina de cloreto de amônio.

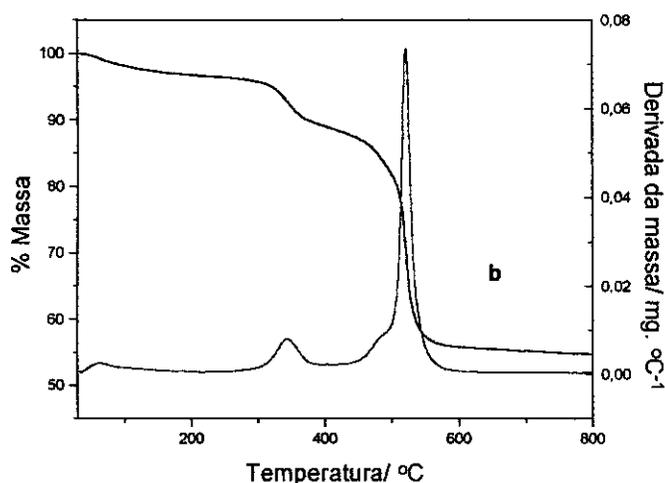


Figura 32b- Termograma e termograma diferencial da amostra 22, preparada a partir de silicato de tetrametilamônio, HF , $\text{CTABr/SiO}_2 = 1,0$, calcinada e submetida à troca iônica com solução alcalina de cloreto de amônio.

A primeira perda, abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$, é atribuída à perda de água presente no material. A segunda perda, correspondente a aproximadamente 4% da massa pesada, ocorre no intervalo de 345 a $361\text{ }^\circ\text{C}$ e é atribuída à decomposição térmica do íon amônio, **Reação 5**, que está compensando carga estrutural em substituição aos íons Na^+ ou TMA^+ . Uma maior perda neste intervalo ocorre para a amostra na **Figura 32b**, onde essa perda de massa corresponde a 8%, indicando uma maior porcentagem de troca. Em torno de $540\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma perda distinta de massa devido às desidroxilações e condensações de rede. Esta perda, correspondente a 3,5% em média, varia de uma amostra para outra, conforme pode ser verificado nos termogramas da **Figura 32**, o que indica diferentes graus de desidroxilação. A exceção é a amostra cujo termograma está representado na **Figura 32b**, onde a referida perda de massa corresponde a quase 22%. Provavelmente, o sólido possui uma maior

quantidade de grupos Si-OH, provenientes da hidrólise das ligações Si-O-Si durante a troca iônica e que se condensam sob alta temperatura.

3.4- Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante ferramenta para o estudo da morfologia e da distribuição de tamanho de partículas em sólidos. Neste trabalho esta técnica foi empregada com o intuito de tentar estabelecer relações entre as condições de síntese adotadas e as características morfológicas mostradas pelos sólidos obtidos. Algumas microscopias típicas estão apresentadas nas **Figuras 33a-c**.

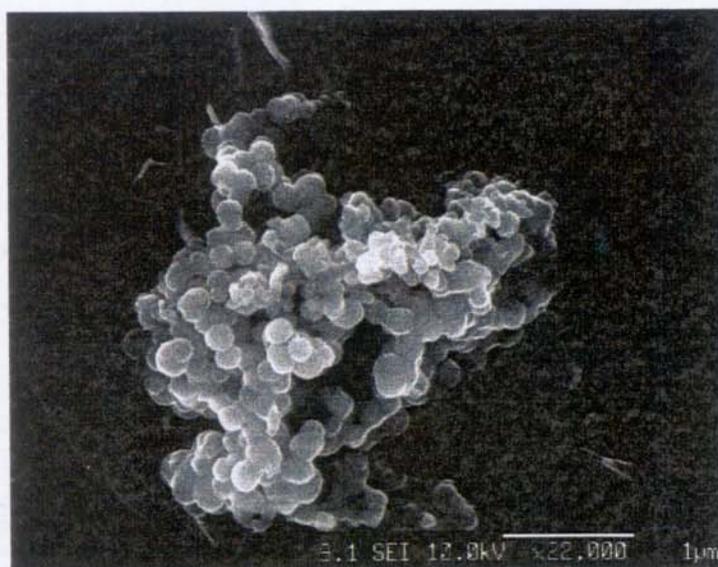


Figura 33a- Microscopia eletrônica de varredura da amostra 21, preparada a partir de silicato de tetrametilamônio, HF, CTABr/SiO₂ = 0,11, calcinada e liofilizada.

O material sintetizado empregando-se uma razão molar CTABr/SiO₂ igual a 0,11, HF e silicato de tetrametilamônio, **Figura 33a**, mostra grãos esféricos e de tamanho uniforme, com diâmetro da ordem de 200 ± 10 nm. À medida que se aumenta a razão molar CTABr/SiO₂ na síntese para 1,0, **Figura 33b**, e 1,5, **Figura 33c**, as partículas são mais aglomeradas, não esféricas e de tamanho menor do que aquelas obtidas na menor razão molar CTABr/SiO₂ igual a 0,11.

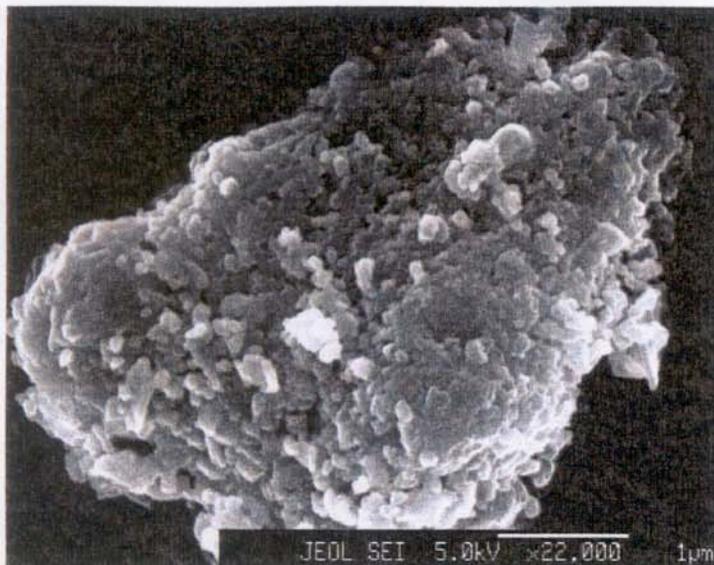


Figura 33b- Microscopia eletrônica de varredura da amostra 22, preparada a partir de silicato de tetrametilamônio, HF, CTABr/SiO₂ = 1,0, calcinada e liofilizada.



Figura 33c- Microscopia eletrônica de varredura da amostra 23, preparada a partir de silicato de tetrametilamônio, HF, CTABr/SiO₂ = 1,5, calcinada e liofilizada.

3.5- Adsorção/dessorção de nitrogênio sobre [Fe]-MCM-41

A **Figura 34** mostra dois conjuntos de isotermas de adsorção de nitrogênio, obtidas para amostras sintetizadas com o silicato de tetrametilamônio, **Figura 34a** e para amostras sintetizadas com silicato de sódio, **Figura 34b**, variando-se a razão molar CTABr/SiO₂. Todas as isotermas obtidas são do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC para materiais mesoporosos [139].

As isotermas obtidas para os materiais mesoporosos hexagonais exibem três estágios bem definidos que podem ser identificados:

1- um lento aumento na adsorção de nitrogênio em baixas pressões relativas, correspondente à adsorção em monocamada-multicamadas nas paredes dos mesoporos.

2- uma região de condensação capilar em mesoporos primários, que são os mesoporos hexagonalmente arranjados. Para os materiais estudados, o perfil da região de condensação capilar das isotermas depende da amostra. Em alguns casos, como aquele descrito pela curva em vermelho na **Figura 34b**, essa região está restrita ao intervalo P/P_0 de 0,3-0,4. Porém, para a maioria das amostras, a condensação capilar está compreendida em um intervalo de P/P_0 mais amplo, isto é, 0,20-0,50. O primeiro caso indica que o material em questão apresenta uma estreita distribuição de tamanho de mesoporos primários, enquanto no segundo caso, esta distribuição não é tão estreita.

A variação de volume de adsorbato, ΔV , envolvida na condensação capilar do primeiro caso, está compreendida no intervalo de 110-130 cm³.g⁻¹ indicando que neste caso, a quantidade de mesoporos organizados é maior do que no segundo caso, onde o ΔV está compreendido no intervalo de 65-90 cm³. g⁻¹.

3- outra região em pressões relativas mais altas, acima de 0,80, está associada com adsorção em multicamadas nas superfícies externa das partículas ou adsorção em mesoporos secundários, que são mesoporos desorganizados.

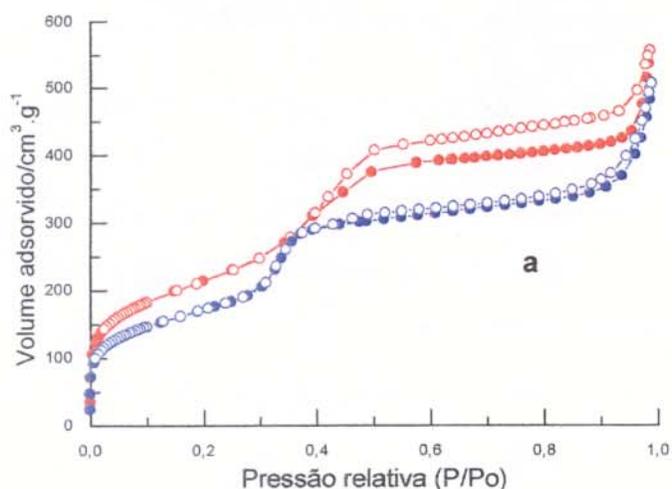


Figura 34a- Isotermas representativas dos ferrissilicatos preparados com silicato de tetrametilamônio e HF, calcinados: amostra 21 (vermelho), amostra 22 (azul), preparadas com razões molares CTA/SiO₂ de 0,11, 1,0, respectivamente. ● - adsorção, ○ - dessorção

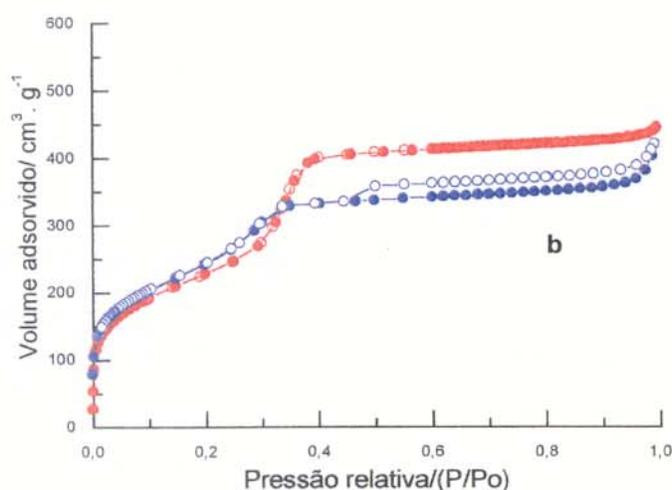


Figura 34b- Isotermas representativas dos ferrissilicatos amostras preparadas com silicato de sódio e HOAc, calcinados: - amostra 5 (vermelho), amostra 6 (azul) preparadas com CTABr/SiO₂ = 0,11 e 1,0, respectivamente. ● - adsorção, ○ - dessorção.

Os mesoporos secundários podem ser formados pela desorganização dos mesoporos primários ou nos vazios entre pequenas partículas, as quais foram confirmadas pela microscopia eletrônica de varredura.

Outro ponto interessante é que 60% das amostras sintetizadas com silicato de sódio apresentaram isotermas reversíveis, **Figura 34b**, enquanto 100% daquelas sintetizadas com silicato de tetrametilamônio, **Figura 34a**, apresentaram isotermas irreversíveis.

Nas isotermas irreversíveis, os *loops* de histerese não são idênticos, mas o perfil da maioria deles se aproxima do tipo H1, indicando que os mesoporos numa mesma amostra possuem variações geométricas [139]. Em todos os casos, o início do *loop* está

em torno de P/P_0 igual a 0,42 e o fechamento do mesmo só ocorre na pressão de saturação, **Figuras 35a-d**, indicando a presença de mesoporos secundários nas amostras em questão.

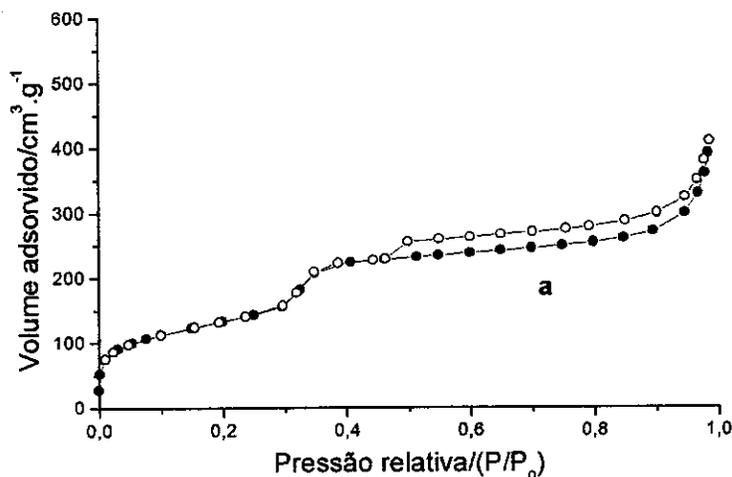


Figura 35a- Isoterma da amostra 9, preparada com silicato de sódio, HCl, $CTABr/SiO_2 = 0,11$, calcinada —•— adsorção, ○ - dessorção.

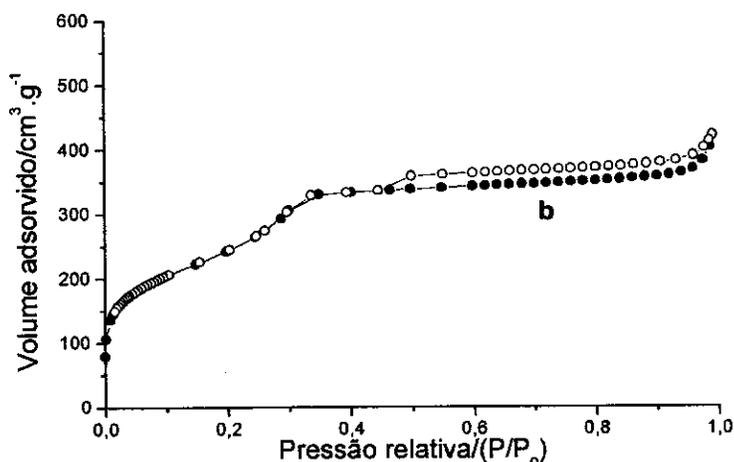


Figura 35b- Isoterma da amostra 6, preparada com silicato de sódio, HOAc, $CTABr/SiO_2 = 1,0$, calcinada —•— adsorção, ○ - dessorção.

Esses mesoporos podem ser poros entre as partículas da fase hexagonalmente arranjada, conforme comentado antes, mas existe, provavelmente, uma fração apreciável de mesoporos secundários localizados dentro dos domínios desordenados formados durante a síntese ou mesmo após a calcinação do sólido. A presença de fases desordenadas nos materiais mesoporosos é indicada não só por loops largos de histerese, **Figuras 35a-d**, mas também por baixas áreas e volumes de mesoporos, conforme se verá mais adiante. Entretanto, a difração de raios-X não fornece uma clara indicação da natureza desordenada das amostras, o que também foi observado por Jaroniec e colaboradores [112].

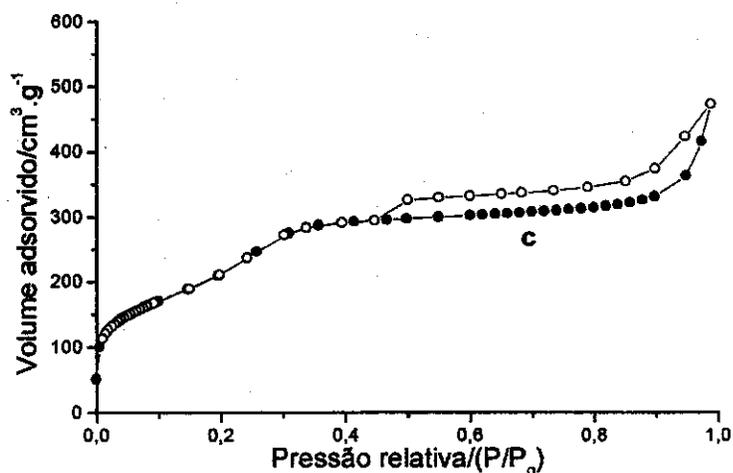


Figura 35c- Isoterma da amostra 33, preparada com silicato de tetrametilamônio, HNO_3 , $\text{CTABr/SiO}_2 = 0,11$, calcinada- • - adsorção, ○ - dessorção.

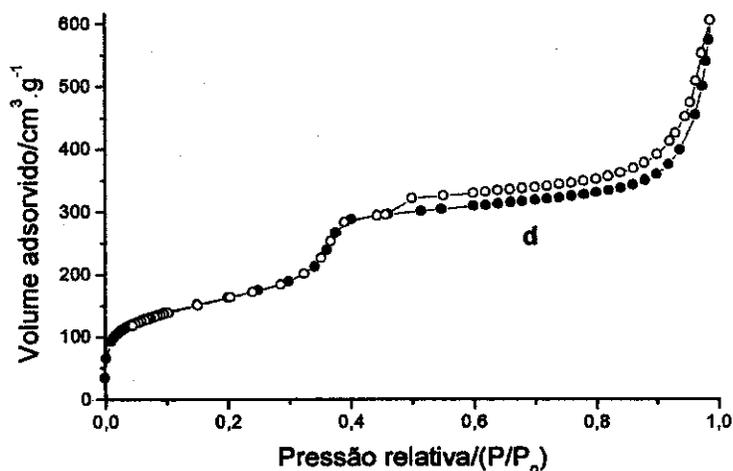


Figura 35d- Isoterma da amostra 37, preparada com silicato de tetrametilamônio, HI, $\text{CTABr/SiO}_2 = 0,11$, calcinada- • - adsorção, ○ - dessorção.

A partir dos dados de adsorção dessas isotermas e da difração de raios-X, foram calculados os valores dos parâmetros texturais para todas as amostras, empregando-se o método comparativo α_s [111] bem como os valores de diâmetro de mesoporos, calculados pelo método geométrico, [112] Tabela XII e XIII. A descrição desses métodos está no Anexo I e de acordo com os mesmos, não foram observadas frações expressivas de microporos nessas amostras.

Tabela XII– Parâmetros texturais das amostras hexagonais preparadas a partir de silicato de tetrametilamônio.

Amostra	W_d	b_d	V_p	V_{sec}	V_t	S_p	S_x	S_t	S_{BET}
F/21	4,18	1,22	0,54	0,29	0,86	600	102	702	768
F/22	3,78	1,58	0,37	0,39	0,78	420	144	564	612
F/23	4,60	1,77	0,39	0,32	0,73	386	103	489	505
OAc/25	3,67	1,02	0,53	0,33	0,89	568	136	704	776
Cl/29	3,61	1,20	0,45	0,22	0,70	609	80	689	753
$NO_3/33$	3,56	1,39	0,40	0,30	0,73	557	101	658	766
I/37	4,08	1,68	0,37	0,55	0,94	369	176	545	585

V_p – Volume de mesoporos primários, V_t – Volume total de mesoporos, V_{sec} – Volume de mesoporos secundários. A unidade de todos os volumes é $cm^3 g^{-1}$, S_x – Área externa, S_t – Área total, S_{BET} – Área BET, S_p – Área de mesoporos primários. A unidade de área é $m^2 g^{-1}$, W_d – diâmetro de mesoporos primários, b_d – espessura de parede de mesoporos primários. A unidade de W_d e b_d , é nm.

A **Figura 36** mostra o comportamento do diâmetro e da espessura de paredes de mesoporos primários, em relação à razão molar CTABr/SiO₂, nos sistemas com silicato de tetrametilamônio e ácido fluorídrico. Nestes gráficos pode ser observado que existe uma concentração crítica de CTABr, onde o diâmetro de mesoporos, W_d , diminui e a espessura de parede, b_d , aumenta, à medida que a concentração de CTABr cresce no meio reacional. Em virtude disso, pode ser observado que ocorre uma redução na área de mesoporos primários, S_p , **Tabela XII**, o que indica uma estrutura menos organizada para estes materiais.

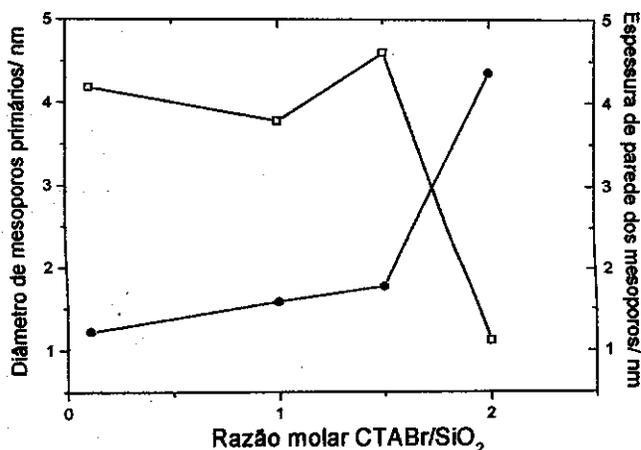


Figura 36- □- Diâmetro de mesoporos primários, • -Espessura de parede de mesoporos em relação à razão molar CTABr/SiO₂ para o sistema silicato de tetrametilamônio-HF. As linhas servem somente de guia para os olhos.

A redução na área de mesoporos primários, S_p , provocada pelo aumento da razão molar CTABr/SiO₂, aumenta a quantidade de mesoporos secundários, V_{sec} , no material, o que tem como consequência um aumento na área externa, S_x , **Figura 37**. Esses materiais também apresentam variações na morfologia e no tamanho das partículas, conforme já foi mostrado pela microscopia eletrônica de varredura, **Figura 33**.

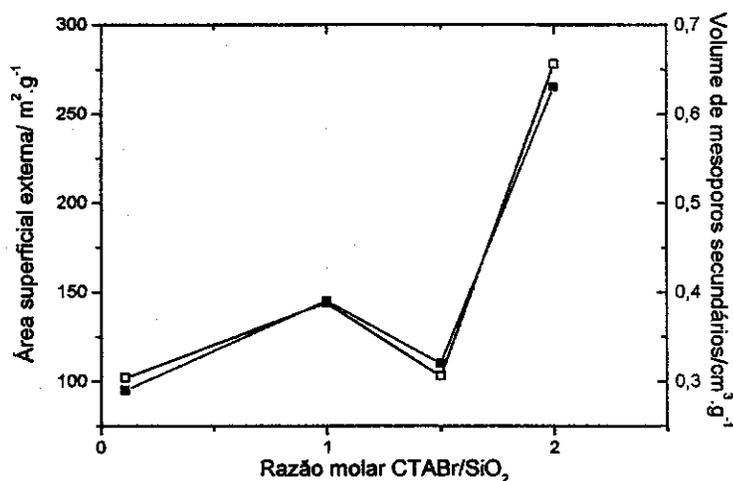


Figura 37- □- Área superficial externa, ■- Volume de mesoporos secundários, em relação à razão molar CTABr/SiO₂ para o sistema silicato de tetrametilamônio-HF. As linhas servem somente de guia para os olhos.

Comparativamente, as amostras sintetizadas com razões molares CTABr/SiO₂ de 0,11 e silicato de tetrametilamônio apresentam uma tendência a ter paredes de mesoporos mais espessas à medida que aumenta o valor da constante de especificidade. Entretanto, esse parâmetro não se relaciona diretamente com o diâmetro de mesoporos, W_d , como seria esperado. Dessa forma, paredes de mesoporos mais finas são observadas para o F⁻, OAc⁻ e Cl⁻, enquanto com o NO₃⁻ e I⁻, as paredes são mais espessas, **Figura 38**. Este resultado indica que ânions capazes de fazer ligações efetivas com o CTA⁺, como o NO₃⁻ e o I⁻, não impedem a polimerização dos silicatos em todas as direções. Ao ocuparem posições específicas nas cabeças polares do CTA⁺, esses ânions podem impedir a polimerização paralela à interface, mas não são capazes de impedir o crescimento perpendicular da rede inorgânica.

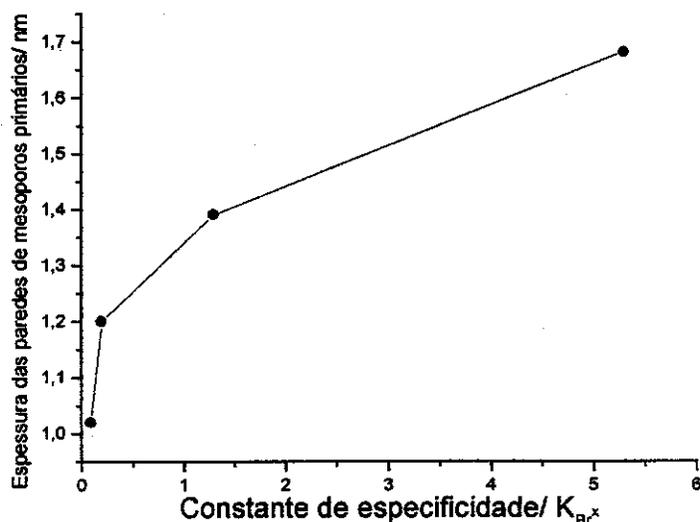


Figura 38- Gráfico de espessura de parede de mesoporos primários, bd , em função da constante de especificidade, K_{Br}^X , para o sistema silicato tetrametilamônio, $CTABr/SiO_2=0,11$. As linhas servem somente de guia para os olhos.

O espessamento das paredes dos mesoporos, juntamente com a cristalização das paredes entre poros é muito interessante, uma vez que paredes muito finas, em torno de 1,0 nm, são sensíveis às condições hidrotérmicas. A maioria dos valores de espessura de paredes de mesoporos observada para estas amostras é maior do que aqueles mencionados na literatura para aluminossilicatos e calculados pelo mesmo método, [140-143] mas infelizmente, não existem dados comparáveis para ferrissilicatos. Para os materiais sintetizados neste trabalho, foi observado que os mesoporos se mantêm íntegros, mesmo nas severas condições da calcinação, o que indica uma alta resistência estrutural devido às paredes espessas desses mesoporos.

As amostras preparadas com F^- , OAc^- e Cl^- , apresentam também os maiores volumes de mesoporos primários, observados para este grupo de materiais. Entretanto, as amostras preparadas com NO_3^- e I^- , apesar de apresentarem as paredes de mesoporos mais espessas, conforme Tabela XII e Figura 38, possuem volumes de mesoporos primários menores. Com isso, pode ser verificada uma ordem inversa entre o volume de mesoporos primários, V_p , e a constante de especificidade, K_{Br}^X , Figura 39. Na mesma figura também pode ser observado que, com exceção do I^- , o aumento da habilidade de troca do ânion produz menores diâmetros de mesoporos. Como a razão molar $CTABr/SiO_2$ é a mesma, admite-se que o ânion impeça o acesso dos silicatos às cabeças polares do CTA^+ , limitando o crescimento do aglomerado.

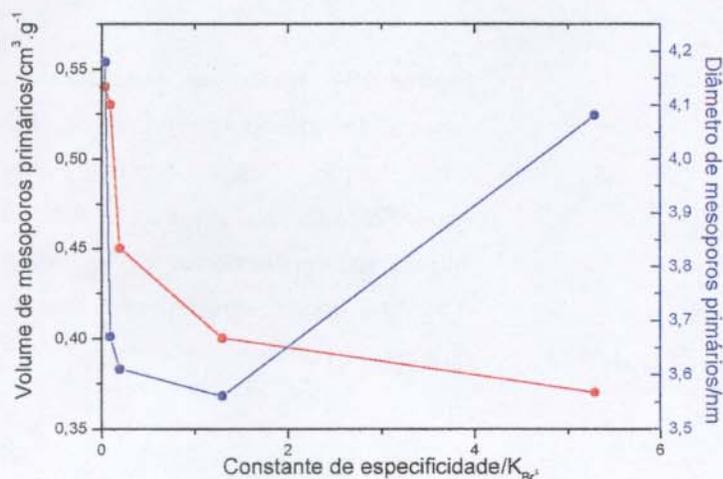


Figura 39– Gráfico de volume (•) e diâmetro (•) de mesoporos primários em função da constante de especificidade, K_{Br^+} , para o sistema silicato tetrametilamônio e $CTABr/SiO_2 = 0,11$. As linhas servem somente de guia para os olhos.

Os resultados observados indicam que a presença do ânion I^- não impede uma polimerização capaz de produzir paredes de mesoporos mais espessas e poros grandes, conforme pôde ser verificado anteriormente. Entretanto, os materiais produzidos apresentam baixos valores de mesoporos primários, V_p , e altos valores de volumes de mesoporos secundários, V_{sec} , o que está associado a áreas externas consideráveis, **Tabela XII**, e pequenas partículas. Esses parâmetros são indicativos da existência de grandes domínios desorganizados na estrutura. Uma possibilidade é que esses ânions bloqueiem apenas posições destinadas às espécies de silicatos menores, e como a quantidade de CTA^+ , nesta razão molar $CTABr/SiO_2$ de 0,11, é bem menor do que aquela de silicato, as espécies oligoméricas são capazes de popular a maioria das cabeças polares do CTA^+ .

Com a adição do I^- , este desloca Br^- , mas não os oligômeros silicatos, presentes no silicato de tetrametilamônio. Como a ligação $CTA-I$ é bastante efetiva, os silicatos que vão polimerizando, à medida que baixa o pH e/ou se altera a temperatura do meio reacional, não conseguem recuperar o CTA^+ do I^- e a estes resta apenas a possibilidade de se ligarem às cabeças polares do CTA^+ , continuamente capturadas e liberadas pelo Br^- . Desta forma, os silicatos, ocupando as cabeças polares do CTA^+ , garantem a formação de uma estrutura regular com paredes e diâmetro de mesoporos consideráveis, mas com regiões de polimerização incompleta devido à presença do ânion. Essas regiões onde não houve uma polimerização extensiva podem ser mais desorganizadas do que outra onde não houve interferência do ânion.

Os materiais sintetizados com silicato de tetrametilamônio, Tabela XII, apresentaram áreas superficiais específicas BET no intervalo de 505 a 776 m². g⁻¹, abaixo do relatado na literatura para outros materiais ferrissilicatos mesoporosos [136-138, 140-143]. Os menores valores de área foram observados para materiais sintetizados com razões molares CTABr/SiO₂ maiores do que 0,11 ou para materiais sintetizados com iodeto, Tabela XII.

A áreas superficiais também foram calculadas pelo método α_s , através do qual pode-se obter tanto a área específica interna de mesoporos primários, S_p , quanto a área externa, S_{ex} , que inclui os poros desorganizados. A soma de S_p mais S_{ex} fornece o valor da área específica total do material, S_t , que para os casos estudados é cerca de 10% menor do que os valores de área obtidos pelo método BET. A razão para esta diferença ainda não é bem compreendida, mas pode estar relacionada à rugosidade da superfície ou, muito provavelmente, à superestimativa da área superficial específica devido a uma avaliação incorreta da monocamada de nitrogênio sobre a superfície do silicato. Este erro no cálculo da monocamada é inerente do modelo BET, que faz aproximações como superfície homogênea e planaridade de superfície [144]. Esses materiais mesoporosos, no entanto, contêm grupos silanol e grupos siloxano, os quais exibem uma ampla faixa de energia de interação com as moléculas de nitrogênio [145]. Uma outra fonte de erro provável é a superestimativa da área da secção transversal para as moléculas de nitrogênio sobre a superfície [145].

A partir dos valores de área mostrados na Tabela XII, pode ser observado que os materiais estudados apresentam áreas superficiais externas, S_{ex} , da ordem de 12 a 32% da área total, S_t , o que conseqüentemente leva a menores valores de área interna de mesoporos primários, S_p , nas amostras que possuem valores altos de área externa; como é o caso daqueles materiais sintetizados com altas razões molares CTAB/SiO₂ ou com I⁻.

Os valores calculados pelo mesmo método para os materiais sintetizados com silicato de sódio estão representados na Tabela XIII.

As amostras preparadas com o silicato de sódio apresentaram valores de diâmetro de mesoporos no intervalo de 3,66 - 4,13 nm, que assim como os valores de espessura de parede de mesoporos, estão de acordo com os valores normalmente

apresentados na literatura para materiais mesoporosos sintetizados empregando-se CTABr como direcionador [140-143].

Tabela XIII- Parâmetros texturais das amostras hexagonais preparadas a partir de silicato de sódio.

Amostra	W_d	b_d	V_p	V_{sec}	V_t	S_p	S_x	S_t	S_{BET}
F/1	3,66	1,14	0,51	0,10	0,61	743	42	787	849
F/4	4,03	0,89	0,71	0,07	0,81	750	53	803	869
OAc/5	4,13	0,81	0,60	0,07	0,69	736	52	788	824
OAc/6	3,74	1,21	0,49	0,12	0,65	674	64	738	873
Cl/9	3,57	1,89	0,29	0,34	0,63	325	116	441	483

V_p — Volume de mesoporos primários, V_t —Volume total de mesoporos, V_{sec} — Volume de mesoporos secundários. A unidade de todos os volumes é $cm^3 g^{-1}$, S_x — Área externa, S_t — Área total, S_{BET} — Área BET, S_p — Área de mesoporos primários. A unidade de área é $m^2 .g^{-1}$, W_d — diâmetro de mesoporos primários, b_d — espessura de parede de mesoporos primários. A unidade de W_d e b_d , é nm.

A amostra sintetizada com Cl^- e razão molar CTABr/SiO₂ de 0,11, no entanto, discorda do grupo por apresentar mesoporos com paredes mais espessas, quantidades expressivas de mesoporos secundários e maior área superficial externa (amostra 9, Tabela XIII). Esses resultados indicam que o cloreto pode estar exercendo alguma influência sobre o arranjo micelar do CTA⁺, atrapalhando a polimerização e levando à formação de um material mais desorganizado. Esta interação foi anteriormente verificada na análise elementar que mostrou quantidades apreciáveis de CTACl no sólido recém sintetizado. Os ânions F⁻ e OAc⁻, no entanto, têm pouca interação com os arranjos de CTA⁺, não havendo nenhum bloqueio na polimerização dos silicatos.

Comparando-se as demais amostras obtidas com silicato de sódio àquelas preparadas nas mesmas condições, mas empregando-se silicato de tetrametilamônio, Tabela XII, observa-se que as primeiras apresentam menores espessuras de paredes e maiores volumes de mesoporos primários, bem como uma quantidade inexpressiva de mesoporos secundários, Tabela XIII, a única exceção é a amostra preparada com Cl^- , (amostra 9), que apresenta uma estrutura com 31 e 35% mais de área superficial externa e de mesoporos secundários, respectivamente do que a mesma amostra preparada com silicato de tetrametilamônio, (Tabela XII, amostra 29). Além disso, o

volume de mesoporo primário, V_p , da amostra 9 é 36% menor. Portanto, parece que a fonte de sílica, por fornecer espécies de silicato com diferentes habilidades de competição com o Cl^- , proporciona materiais de qualidade diferente. A amostra preparada com silicato de tetrametilamônio e Cl^- , (Tabela XII, amostra 29), apresenta uma estrutura mais organizada do que aquela preparada com silicato de sódio (Tabela XIII, amostra 9) provavelmente porque a primeira fonte de silicato possui espécies maiores e com maior densidade de carga que podem interagir fortemente com as micelas não permitindo a interferência do ânion Cl^- , conforme discutido antes.

Os valores de áreas superficiais específicas BET das amostras preparadas com silicato de sódio são, em média, 9% maiores do que os valores de área total, S_t , calculados pelo método α_s [111] e as áreas externas, S_{ex} , correspondem a cerca de 7% da área total, exceção para a amostra preparada com Cl^- (Tabela XIII, amostra 9), que apresenta 26% de área externa, o que mostra a existência de grandes domínios desordenados no material [112, 141]. É importante verificar que estes valores são menores do que aqueles observados para as amostras sintetizadas com silicato de tetrametilamônio, e que mesmo quando a amostra não apresenta quantidades grandes de mesoporos secundários, existe uma área externa significativa, o que tem sido notado como uma característica dos materiais mesoporosos.

4.0- Identificação dos sítios de Fe(III) nas peneiras moleculares mesoporosas [Fe]-MCM-41

4.1- Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Uma das maiores dificuldades encontradas nos trabalhos de incorporação de Fe(III) é a confirmação de que a substituição isomórfica ocorreu. Assim, uma combinação de várias técnicas é necessária para que se obtenham informações mais confiáveis. Comumente, são empregados métodos que forneçam informações sobre a situação geométrica do Fe(III), como a ressonância paramagnética eletrônica e a espectroscopia de absorção no UV-Visível.

As Figuras 40a e 40b apresentam espectros típicos de ressonância paramagnética eletrônica dos ferrissilicatos mesoporosos sintetizados, que apresentam

peelo menos 5 sinais de ressonância, identificados através dos seguintes valores de g : 2,0; 2,6; 4,3; 6,0 e 7,6. Os sítios em $g \cong 2,0$ e 2,6 são atribuídos aos sítios octaédricos de Fe(III) que não apresentam distorção da simetria cúbica, isto é, o íon Fe(III) está em um ambiente simétrico. O sinal em $g \cong 4,3$ é mais comumente relacionado aos sítios estruturais (tetraédricos), $[\text{FeO}_4]$, que apresentam distorção da simetria cúbica [89-91, 146-148] ou aos sítios de troca iônica [149]. Sítios em $g \cong 6,0$ e 7,6, comumente negligenciados, e portanto, relatados com uma frequência menor, também são atribuídos às espécies tetraédricas com maior grau de distorção do que o sítio em $g \cong 4,3$ [148, 150]. Normalmente, estas atribuições dos valores de g são qualitativas e feitas por mera observação espectral.

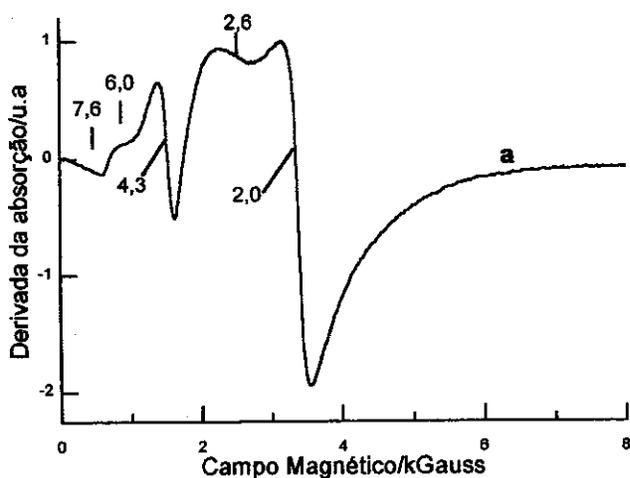


Figura 40a- Espectro de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 21, preparada com silicato de tetrametilamônio, HF, CTABr/SiO₂ = 0,11, recém sintetizada.

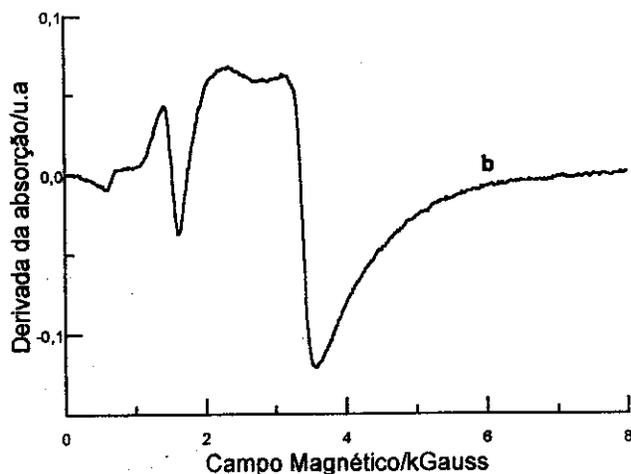


Figura 40b- Espectro de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 9, preparada com silicato de sódio, HCl, CTABr/SiO₂ = 0,11, recém sintetizada.

Uma forma de se prever os valores do fator g , ou seja, identificar os sítios paramagnéticos e o grau de distorção da simetria cúbica dos mesmos, é através da

solução matemática (diagonalização) da equação hamiltoniana de spin do estado fundamental, **Equação 1**, que descreve esses sítios. Para o Fe(III), este estado fundamental é ${}^6S_{5/2}$.

$$H = g\beta H \cdot S + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + D[S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + \text{termos de maior ordem}$$

Equação 1: Hamiltoniana de spin do estado fundamental

O primeiro termo da **Equação 1** corresponde à interação do momento magnético do spin com o campo magnético externo, isto é, a interação de Zeeman. Neste termo, g é o fator de Landé, β é o magneto de Bohr, H é a intensidade do campo magnético externo, S é o operador do spin eletrônico, S_x , S_y e S_z são as componentes do vetor do spin eletrônico nas direções x , y e z do campo cristalino.

O segundo termo corresponde à simetria cúbica do campo cristalino, sendo B_4 uma constante que depende da parte radial do íon e O_4^0 e O_4^4 são operadores de Stevens [151].

O terceiro termo corresponde à distorção axial da simetria cúbica do campo cristalino, sendo D o parâmetro de distorção axial [151,152].

O quarto termo corresponde à distorção rômbrica da simetria cúbica do campo cristalino, sendo E o parâmetro de distorção rômbrica [151,152].

A diagonalização da matriz da hamiltoniana de spin fornece os valores do fator g como função da distorção D/E . Entretanto, este não é um processo trivial e exige muitos cálculos e aproximações. Para o sistema em questão, parte desses cálculos foi realizada e está descrita no **Anexo II** juntamente com algumas considerações sobre a técnica de ressonância paramagnética eletrônica.

4.1.1- Simulações de espectros de ressonância paramagnética eletrônica

Alternativamente, foram realizadas simulações de espectros de RPE que permitissem a comparação com os espectros experimentais, obtidos em temperatura ambiente. Ao contrário dos resultados obtidos através da diagonalização da matriz da hamiltoniana de spin, onde os valores são calculados; nas simulações feitas neste

trabalho, os valores de g , normalmente descritos na literatura para os sítios de Fe(III) em materiais microporosos, foram fixados para todas as amostras.

As Figuras 41a, 42a e 43a mostram exemplos de espectros simulados em conjunto com os espectros experimentais e as Figuras 41b, 42b e 43b indicam as várias componentes de cada espectro simulado.

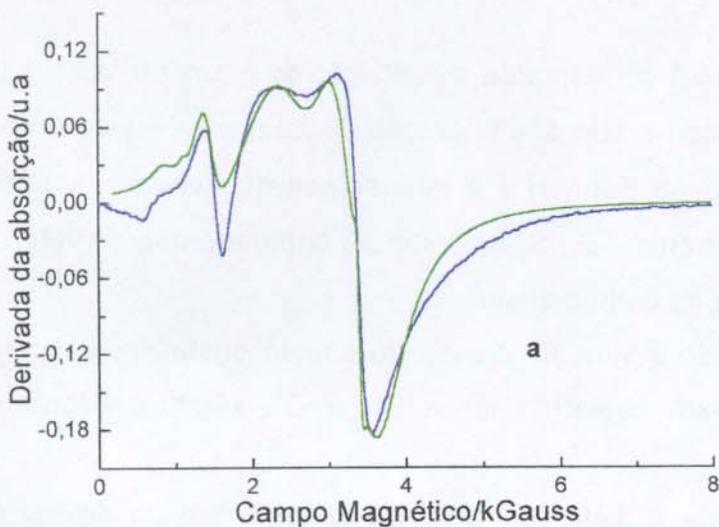


Figura 41a- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 22, recém sintetizada: em azul-espectro experimental, em verde- espectro simulado.

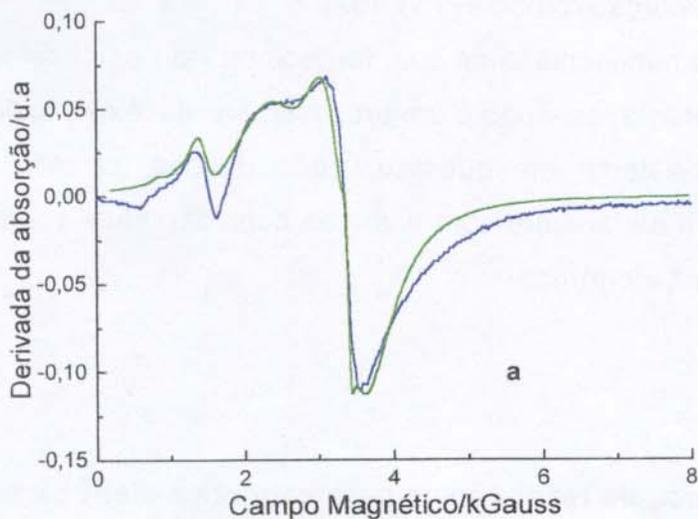


Figura 42a- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 22 extraída: em azul-espectro experimental, em verde- espectro simulado.

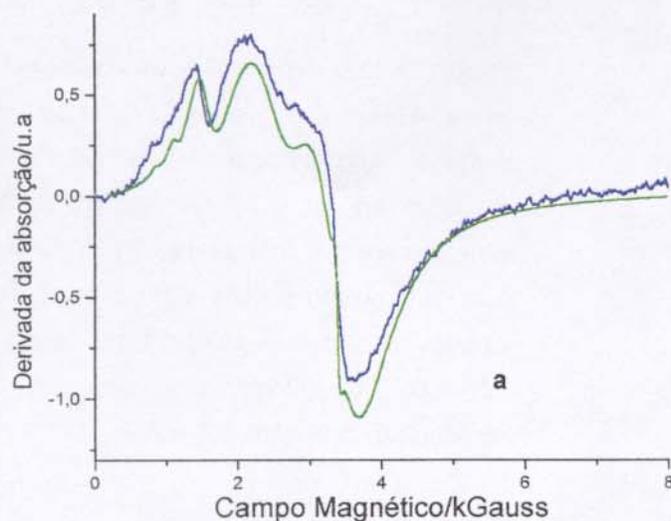


Figura 43a- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 22 calcinada: em azul-espectro experimental, em verde- espectro simulado

De acordo com os resultados da simulação, **Figuras 41b-43b**, os espectros de RPE experimentais, **Figuras 41a-43a**, são compostos por pelo menos três espectros de p^2 , atribuídos aos sítios substitucionais (tetraédricos) de Fe(III) e de dois espectros que descrevem sítios simétricos (octaédricos) de Fe(III).

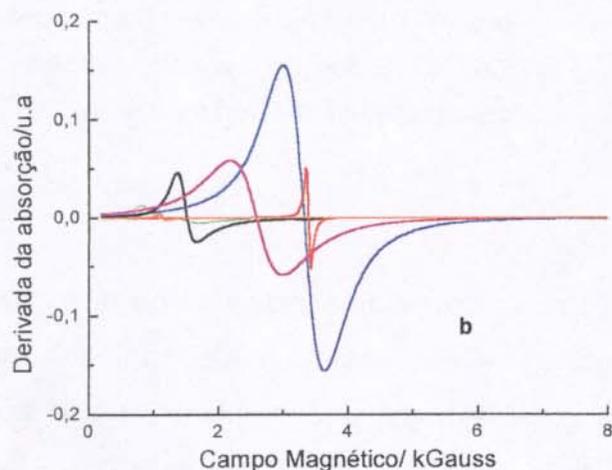


Figura 41b- Espectros componentes do espectro simulado para a amostra 22 recém sintetizada, onde: linhas azul e vermelha³ - sítio simétrico em $g = 2,0$, linha rosa- sítio simétrico em $2,6$, linha preta- espectro de pó com contribuição em $g = 4,3$; $4,3$ e $2,0$ - linha laranja- espectro de pó com contribuição em $7,6$; $4,3$; $1,8$ - linha verde- espectro com contribuição em $g=6,0$; $6,0$ e $2,0$.

² Espectros de pó são espectros de spins aleatoriamente orientados no campo magnético estacionário e são típicos das amostras sólidas policristalinas como as peneiras moleculares.

³ Espectro em vermelho atribuído à contribuição da ressonância de radicais livres originários, provavelmente, do direcionador CTABr.

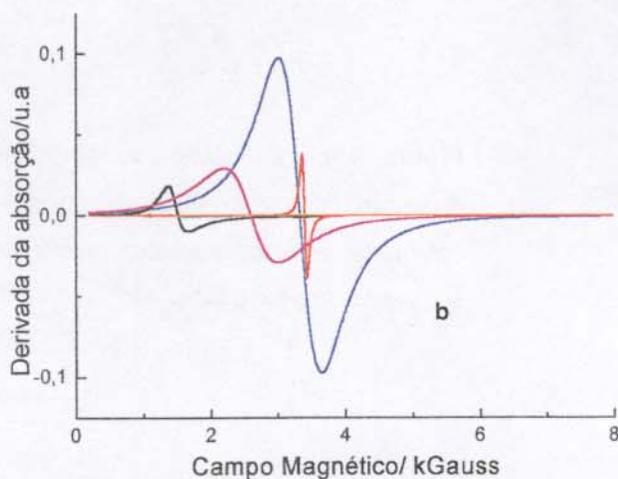


Figura 42b- Espectros componentes do espectro simulado para a amostra 22 extraída, onde: linhas azul e vermelha³ - sítio simétrico em $g = 2,0$, linha rosa - sítio simétrico em $2,6$, linha preta - espectro de pó com contribuição em $g = 4,3; 4,3$ e $2,0$ - linha laranja - espectro de pó com contribuição em $7,6; 4,3; 1,8$ - linha verde- espectro com contribuição em $g=6,0; 6,0$ e $2,0$.

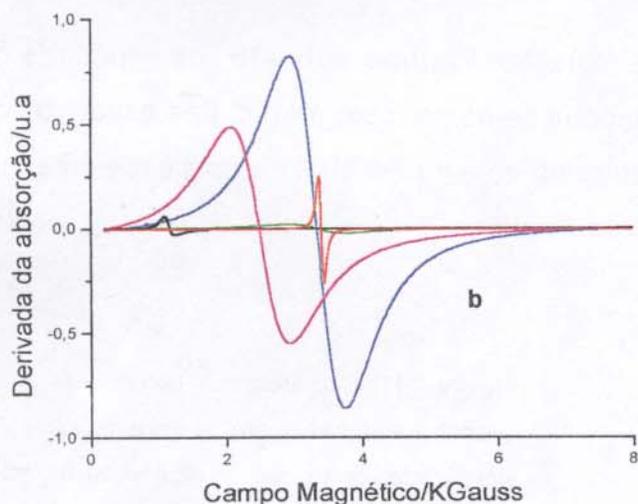


Figura 43b- Espectros componentes do espectro simulado para a amostra 22 calcinada, onde: linhas azul e vermelha³ - sítio simétrico em $g = 2,0$, linha rosa- sítio simétrico em $2,6$, linha preta- espectro de pó com contribuição em $g = 4,3; 4,3$ e $2,0$ - linha laranja- espectro de pó com contribuição em $7,6; 4,3; 1,8$ - linha verde- espectro com contribuição em $g=6,0; 6,0$ e $2,0$.

Cada espectro de pó, devido à anisotropia do sistema policristalino, é formado por três componentes, descritas como g_x , g_y e g_z . Assim, o sítio anteriormente designado como $g \cong 4,3$, é escrito como $g_x = 4,3$, $g_y = 4,3$ e $g_z = 2,0$ e o outro designado como $g \cong 6,0$ deve ser escrito como $g_x = 6,0$, $g_y = 6,0$ e $g_z = 2,0$. Esses fatores g , portanto, descrevem sítios de Fe(III) tetraédricos com distorção axial da simetria cúbica. O sinal em $g \cong 7,6$, por sua vez, deve ser escrito como $g_x = 7,6$, $g_y = 4,3$ e $g_z = 1,8$, ou seja, este é um sítio tetraédrico com distorção rômica da simetria cúbica. Os sítios simétricos são descritos por um único valor de g , ou seja, $g_x = g_y = g_z = 2,0$ e $g_x = g_y = g_z = 2,6$. A presença desses dois sinais distintos indica que existem

pelo menos dois sítios diferentes de Fe(III) simétrico nos materiais preparados. Um segundo sinal em $g=2,0$ é atribuído a um sítio simétrico de radical orgânico.

As áreas de todas as componentes dos espectros simulados foram calculadas por dupla integração e são apresentadas na **Tabela XIV**.

Nas amostras recém sintetizadas, exemplificadas nas **Figuras 41a e 41b**, o sítio substitucional mais importante é descrito por $g_x = g_y = 4,3$ e $g_z = 2,0$. Muitas investigações de EPR mostraram que este sinal, relativo a Fe(III) tetraedricamente coordenado, é visível apenas na temperatura do nitrogênio líquido, porém de acordo com nossa experiência e de outros pesquisadores, [96, 97] ele aparece também em temperatura ambiente. Nos materiais sintetizados, embora este seja o sítio substitucional mais importante, ele corresponde a menos do que 1% do total de sítios paramagnéticos, **Tabela XIV**. A distorção da simetria cúbica deste sítio resulta da presença de um grupo hidroxila em ponte que compensa a carga estrutural inserida pelo Fe(III) [91, 150]. Os outros dois sinais em $g_x = 7,6$, $g_y = 4,3$ e $g_z = 1,8$ e $g_x = g_y = 6,0$ e $g_z = 2,0$, também correspondentes ao Fe(III) tetraédrico estrutural com distorção rômica e axial, respectivamente, são insignificantes.

A partir dos espectros componentes, **Figura 41b**, e da **Tabela XIV**, pode ser verificado que o sítio simétrico mais importante é aquele em $g = 2,0$, embora o sinal de ressonância do sítio em $g = 2,6$ também seja largo e intenso. A presença desses dois sinais nos permite prever a existência de espécies octaédricas já no material recém sintetizado.

O processo de extração ácida do direcionador mantém os sítios substitucionais para a maioria das amostras, independentemente se elas foram sintetizadas com silicato de sódio ou silicato de tetrametilamônio, **Figuras 42a e 42b**, embora, segundo a **Tabela XIV**, ocorra uma redução relativa na população de todos eles, principalmente dos sítios substitucionais com maior distorção da simetria cúbica e que aparecem em campo magnético mais baixo, ou seja, $g_x = 7,6$, $g_y = 4,3$ e $g_z = 1,8$ e $g_x = g_y = 6,0$ e $g_z = 2,0$. Essa redução no número de sítios substitucionais pode ser devido à acidez da mistura de extração ($\text{pH} \sim 1,0$), através da qual parte do Fe(III) é retirada da rede e dos canais, provavelmente como FeCl_3 .

Tabela XIV- Áreas dos espectros de RPE obtidas por integração

Amostra	%7,6; 4,3; 1,8	%6,0; 6,0; 2,0	%4,3; 4,3; 2,0	%2,6	%2,0
21.00	0,04	0,09	0,47	24,4	75,0
21.01	0,01	0,20	0,49	54,2	45,1
21.02h	0,01	0,00	0,64	79,5	19,8
21.02d	0,00	0,00	0,00	29,0	71,0
22.00	0,29	0,01	1,40	53,3	45,0
22.01	0,25	0,01	0,24	45,2	54,3
22.02h	0,00	0,01	0,59	71,7	27,7
22.02d	0,00	0,00	0,50	75,4	24,1
23.00	0,01	0,01	0,48	52,8	46,7
23.01	0,01	0,01	0,28	36,8	62,9
23.02h	0,09	0,01	0,40	85,6	13,9
23.02d	0,01	0,00	0,39	99,4	0,20
25.00	0,03	0,05	0,62	33,3	66,0
25.01	0,02	0,02	0,06	31,9	68,0
25.02h	0,01	0,00	1,80	30,5	67,6
25.02d	0,00	0,05	0,05	8,20	91,7
33.00	0,01	0,03	0,66	55,3	44,0
33.01	0,01	0,00	0,39	61,3	38,3
33.02h	0,01	0,01	0,28	26,5	73,2
33.02d	0,05	0,03	0,27	99,6	0,05

00- amostra recém-sintetizada, 01- amostra extraída, 02h- amostra calcinada e hidratada, 02d- amostra calcinada e desidratada. Somente as amostras calcinadas hidratada e desidratada podem ser comparadas entre si, as demais possuem massas diferentes.

A maioria das amostras que passaram pelo processo de extração, assim como as amostras calcinadas, apresentaram espectros de ressonância paramagnética eletrônica onde o sítio mais importante é aquele de ressonância em $g = 2,0$, que é relativo ao Fe(III) octaédrico, conforme pode ser observado na Figura 41b e na Tabela XIV.

É importante observar que com a extração, nenhum sinal novo relativo ao Fe(III) foi observado nas condições de medida; no entanto, os espectros experimentais apresentam um desdobramento em sexteto do sinal em $g = 2,0$. Este grupo de sinais foi atribuído às impurezas de Mn(II), [153] originárias, possivelmente dos solventes de extração, uma vez que os espectros das amostras recém sintetizadas não apresentam estas ressonâncias, que não serão discutidas aqui.

A **Tabela XIV** mostra que os materiais calcinados apresentam menos do que 1% do Fe(III) em sítios substitucionais. A baixa incorporação isomórfica nos materiais mesoporosos tem sido relatada desde as primeiras sínteses [96-97]. A **Figura 43b** mostra as diferenças de intensidade entre os sítios simétricos e distorcidos. Os espectros simétricos, $g = 2,0$ e $g = 2,6$, mostram o quanto esses sinais de ressonância são intensos, indicando uma maior população de Fe(III) nesses sítios e a largura desses sinais indica proximidade entre as espécies de Fe(III). Uma relação das amplitudes (intensidades) dos sinais de ressonância dos sítios octaédricos e dos sinais de sítios tetraédricos, Fe_{oh}/Fe_{td} , para uma amostra calcinada e hidratada, fornece uma razão de 23328, mostrando que a quantidade de sítios octaédricos é realmente muitas vezes maior do que aquela de sítios tetraédricos.

Em alguns casos, o processo de calcinação provoca o completo desaparecimento dos sinais sítios isomórficos (substitucionais), **Figura 44**. Isto indica que, sob altas temperaturas, o Fe(III) substitucional migra da rede inorgânica para os canais do material, formando, muito provavelmente óxido de ferro ou *clusters*, $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$.

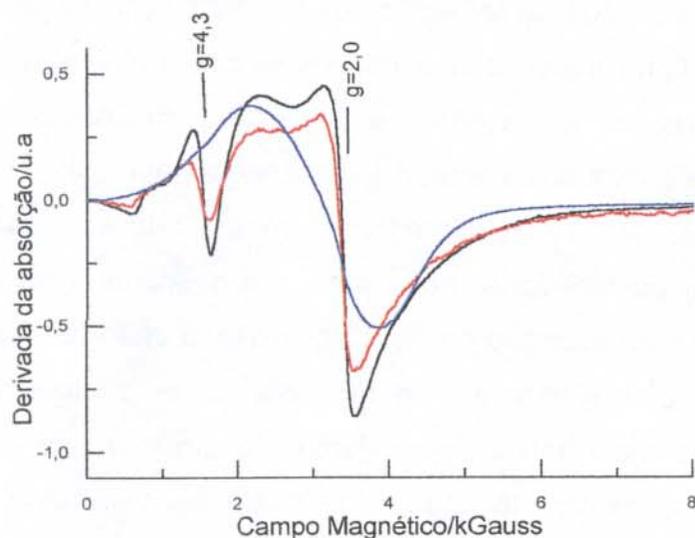


Figura 44- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 29: (em preto)- amostra recém sintetizada, (em vermelho) – amostra extraída, (em azul) – amostra calcinada hidratada.

A observação dos espectros da **Figura 44** mostra que a perda dos sítios de Fe(III) substitucional é gradativa, mas a maior perda de Fe(III) tetraédrico (substitucional) ocorre durante a calcinação, conforme pode ser observado no espectro em azul. A perda dos sítios substitucionais leva ao aumento na população de espécies

octaédricas (simétricas) e devido à provável proximidade entre elas, ocorre um alargamento do sinal de ressonância em $g = 2,0$, que se sobrepõem àquele de $g = 2,6$.

Embora a calcinação promova a redução dos sítios substitucionais, ou algumas vezes, a perda total dos mesmos, ela não desestrutura o arranjo hexagonal de silicatos em nenhum dos casos, conforme foi observado nos difratogramas de raios-X. Dessa forma, pode-se inferir que as ligações Fe-O-Si formadas pela inserção de Fe(III) na estrutura são hidrotermicamente mais fracas do que as ligações Si-O-Si.

O fato dos sítios simétricos serem mais abundantes torna a identificação das espécies responsáveis pelos sinais de ressonância muito importante, porque a partir desse conhecimento pode-se sugerir uma nova aplicação para o material. A Tabela XIV indica que para algumas amostras calcinadas e hidratadas, o sítio simétrico mais importante é o de $g = 2,6$ enquanto para outras, é aquele em $g = 2,0$.

4.1.2- Efeito da hidratação sobre os sítios de Fe(III)

A discussão mais difícil nos espectros de ferrissilicatos é a atribuição do sinal de $g = 2,0$, que é quase sempre a linha mais intensa nos espectros das amostras hidratadas em estudo, sejam elas recém sintetizadas, extraídas ou calcinadas. A atribuição mais comum para este sinal é para sítios octaédricos, embora haja relatos de atribuições para sítios substitucionais, onde o Fe(III) estaria em um tetraedro sem nenhum tipo de distorção [151]. Esta possibilidade, no entanto, foi descartada neste caso porque a carga negativa gerada pela inserção do Fe(III) provocaria distorção nas ligações Fe-O e nos ângulos Fe-O-Si do tetraedro, o que deslocaria o sinal de ressonância para campos magnéticos mais baixos, onde fatores g em torno de 4,3 seriam obtidos [91, 150, 154]. Assim, de acordo com estas observações e com o suporte de uma vasta literatura, a atribuição do sítio $g = 2,0$ aos sítios octaédricos parece mais plausível [89-91, 146-148, 150, 154-156].

Supondo que este sinal seja devido aos sítios octaédricos, foram realizados estudos de desidratação/hidratação dos materiais calcinados e os espectros são apresentados na **Figura 45**.

A **Figura 45a** mostra os espectros espectrais comparativos da amostra 22 hidratada e desidratada. Observa-se que com a desidratação, o perfil do espectro se mantém, (espectro vermelho), mas a intensidade do sinal de $g = 2,0$ diminui sensivelmente em relação aos demais, e por isso, o sinal de $g_x = g_y = 6,0$ e $g_z = 2,0$, atribuído a um sítio tetraédrico com distorção axial da simetria cúbica, torna-se mais evidente. Muito significativa também é a manutenção do perfil do sinal de $g = 2,6$, relativo aos óxidos, indicando que a desidratação não proporciona o aparecimento de nenhum sinal extra nesta região do espectro.

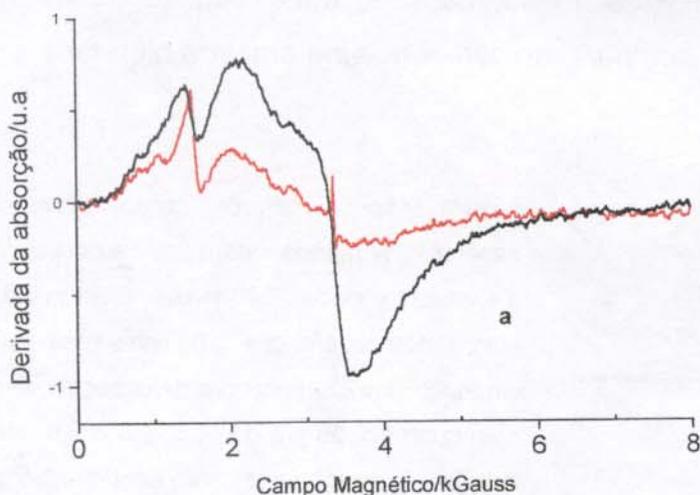


Figura 45a- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica experimentais da amostra 22 calcinada: em preto-amostra hidratada, em vermelho-amostra desidratada.

Para efeito de comparação, o perfil do espectro experimental foi simulado e está representado na **Figura 45b**.

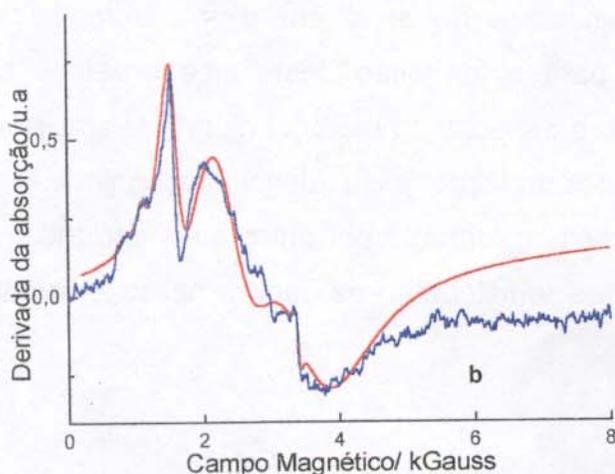


Figura 45b- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 22 calcinada e desidratada: azul-espectro experimental, vermelho-espectro simulado.

Os espectros componentes do espectro simulado para a amostra 22 desidratada estão apresentados na **Figura 45c**, onde é possível verificar que o sítio substitucional $g_x = g_y = 4,3$ e $g_z = 2,0$ é o sítio tetraédrico mais importante, (espectro em preto). A decomposição do espectro da amostra desidratada mostrou, no entanto, que os sítios simétricos em $g = 2,6$, (espectro rosa) e $g = 2,0$, (espectro azul) também são expressivos na amostra. A grande intensidade e a largura dos sinais indicam uma maior população de espécies de Fe(III) nestes ambientes, além de uma certa proximidade entre elas. A amostra desidratada apresenta uma razão de amplitude entre os sítios octaédricos e tetraédricos (Fe_{oh}/Fe_{Td}) de 13744, ou seja, uma redução de 41% na população de sítios octaédricos, em comparação com a mesma amostra hidratada.

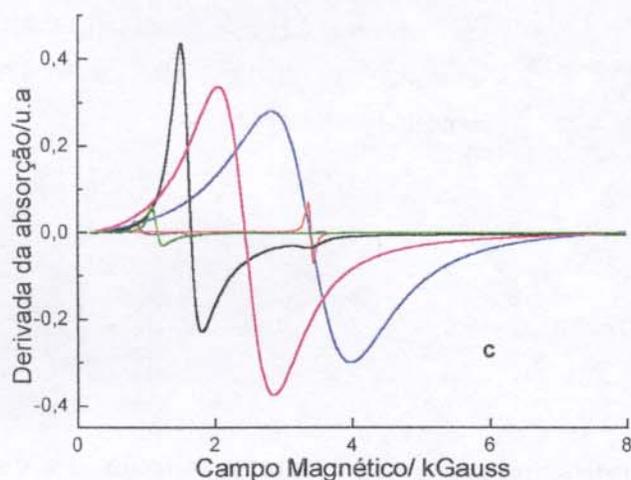
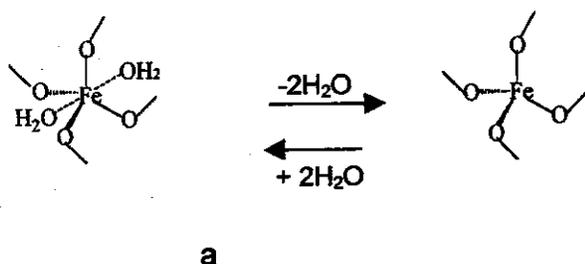


Figura 45c- Espectros componentes do espectro simulado para a amostra 22 desidratada, onde: linhas azul e vermelha³ - sítio simétrico em $g = 2,0$, linha rosa- sítio simétrico em 2,6, linha preta- espectro de pó com contribuição em $g = 4,3$; 4,3 e 2,0- linha laranja- espectro de pó com contribuição em 7,6; 4,3; 1,8 - linha verde- espectro com contribuição em $g=6,0$; 6,0 e 2,0.

Para explicar a redução de intensidade do sinal em $g = 2,0$ mediante a desidratação, pode ser assumido que para a formação deste sítio simétrico há a participação de moléculas de água. Como o espectro do material hidratado apresenta o sinal em $g \sim 2,0$ bastante intenso e com a desidratação, essa intensidade diminui, **Figura 45a**, foi proposto um modelo de sítio simétrico formado por sítios substitucionais com duas moléculas de água coordenadas que redistribuem as cargas nesse ambiente e aumentam a simetria do sítio, **Reação 9**.



Reação 9- Estruturas representativas dos sítios de Fe(III) influenciados pela coordenação de moléculas de água. a- Sítio estrutural hidratado, b- sítio estrutural desidratado.

Com a desidratação, os sítios substitucionais perdem essas moléculas de água, a intensidade do sinal $g = 2,0$ diminui e os sinais dos sítios tetraédricos distorcidos (substitucionais) tornam-se mais evidentes, estrutura b, **Reação 9**. A exposição das amostras desidratadas ao ambiente leva à recuperação do espectro hidratado original, (**Figura 45a**, espectro preto), indicando que os sítios substitucionais de Fe(III) não são alterados durante a desidratação, estrutura a, **Reação 9**, e que nenhuma espécie nova de Fe(III) é formada no mesmo processo.

Conforme observado anteriormente, a desidratação reduz cerca de 41% a relação de intensidade entre os sítios de Fe(III) octaédrico e Fe(III) tetraédrico na amostra. Porém, em alguns casos, o espectro da amostra desidratada apresenta uma redução muito menos acentuada na intensidade do sinal de $g = 2,0$, indicando que, nestes casos, os sítios tetraédricos simetrizados por moléculas de água são menos abundantes do que na amostra 22, **Figura 46a**. Assim, o sinal em $g = 2,0$ não pode ser exclusivamente atribuído ao sítio de Fe(III) tetraédrico que é simetrizado por moléculas de água. Possivelmente, uma outra espécie de Fe(III) simétrica, diferente daquela responsável pelo sinal em $g = 2,6$, contribui para este sinal de ressonância.

A partir do espectro da amostra desidratada, (**Figura 46a**, espectro vermelho), é possível notar a distinção do sítio tetraédrico com distorção axial em $g_x = g_y = 6,0$ e $g_z = 2,0$, que não era visível no espectro da amostra hidratada, (espectro preto), além de uma nítida redução na intensidade do sinal em $g_x = g_y = 4,3$ e $g_z = 2,0$. Entretanto, para a amostra da **Figura 46b**, os sinais de sítios substitucionais não aparecem com a desidratação, uma vez que foram removidos durante o processo de calcinação, conforme mostrado anteriormente na **Figura 44**. Também neste caso, a redução na intensidade do sinal em $g = 2,0$, com a desidratação da amostra, não é completa.

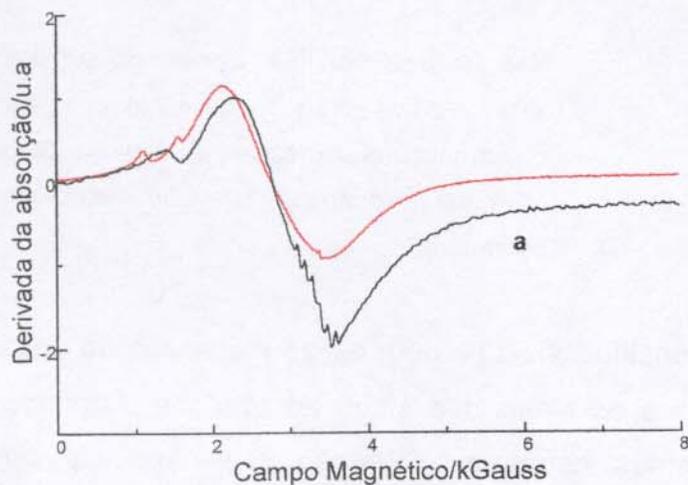


Figura 46a- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 25 calcinada: em preto- espectro experimental para amostra hidratada, em vermelho- espectro experimental para amostra desidratada.

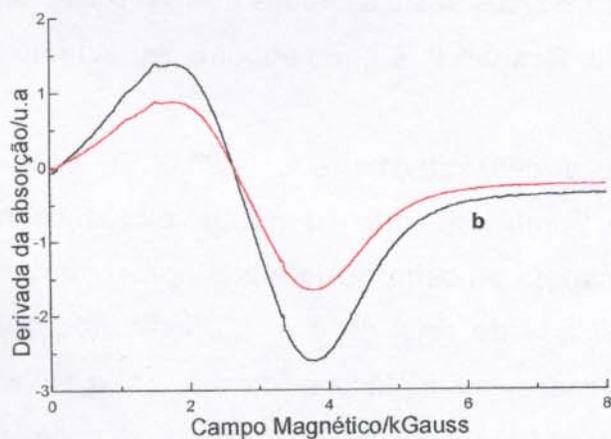


Figura 46b- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica da amostra 29 calcinada: em preto- espectro experimental para amostra hidratada, em vermelho- espectro experimental para amostra desidratada.

A simulação do espectro experimental obtido para a amostra 25 desidratada, cujo espectro foi apresentado na **Figura 46a**, está apresentado na **Figura 46c**.

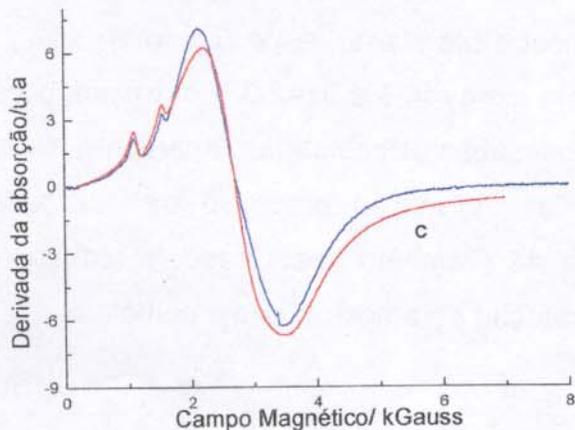


Figura 46c- Espectros de ressonância paramagnética eletrônica para a amostra 25 desidratada: azul- espectro experimental, vermelho- espectro simulado.

O espectro simulado para a amostra desidratada foi deconvoluído e suas componentes estão apresentados na **Figura 46d**. Os espectros indicam que o sinal largo observado no espectro da **Figura 46a** é formado pela sobreposição de dois sinais de ressonância, referentes aos sítios simétricos em 2,0 e 2,6, **Figura 46d**, espectros azul e rosa, respectivamente. No entanto, o sítio em $g = 2,0$ é bem menos importante do que o sítio em $g = 2,6$. Devido a esta sobreposição e a uma maior contribuição do sinal em 2,6, atribuído aos óxidos e pequenos *clusters* superparamagnéticos em diferentes ambientes simétricos, [155] não é observada uma redução muito acentuada da intensidade dessa região do espectro, uma vez que as moléculas de água causam modificações somente nas espécies de Fe(III) tetraédricas.

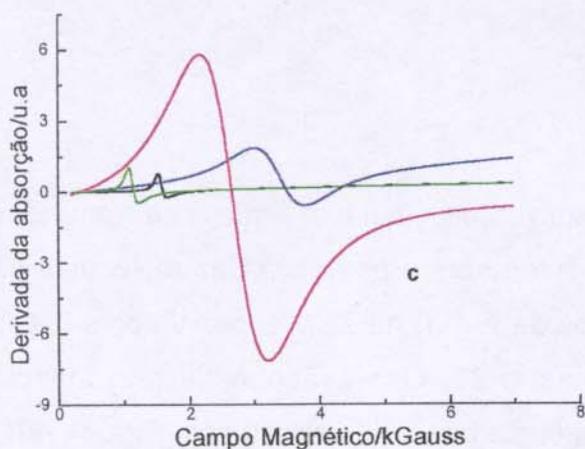


Figura 46d- Espectros componentes do espectro simulado para a amostra 25 desidratada, onde: linhas azul- sítio simétrico em $g = 2,0$, linha rosa- sítio simétrico em 2,6, linha preta - espectro de pó com contribuição em $g = 4,3$; 4,3 e 2,0- linha verde- espectro com contribuição em $g = 6,0$; 6,0 e 2,0.

4.1.3 – Efeito do oxigênio sobre os sítios de Fe(III)

As amostras calcinadas e desidratadas foram submetidas à oxigenação para verificar o efeito da interação das moléculas de oxigênio com os sítios tetraédricos. Os espectros obtidos estão representados nas **Figuras 47 e 48**.

O espectro da amostra 25 calcinada e desidratada, **Figura 47a**, apresenta três sinais de sítios de Fe(III) tetraédricos, isto é, os sítios axialmente distorcidos $g_x = g_y = 4,3$ e $g_z = 2,0$ e $g_x = g_y = 6,0$ e $g_z = 2,0$ e aquele com distorção rômbrica em $g_x = 7,6$, $g_y = 4,3$ e $g_z = 1,8$.

O efeito das moléculas de oxigênio sobre esses sítios é rapidamente verificada por inspeção direta do espectro **b** na **Figura 47**. Da mesma forma que as moléculas de água, as moléculas de oxigênio devem se coordenar aos sítios estruturais tetraédricos em $g_x = g_y = 4,3$ e $g_z = 2,0$ e $g_x = g_y = 6,0$ e $g_z = 2,0$, $g_x = 7,6$, $g_y = 4,3$ e $g_z = 1,8$,

conferindo maior simetria local a esses sítios, e em virtude disso, uma maior intensidade é observada para a linha de $g = 2,0$, atribuída aos sítios de Fe(III) simétricos.

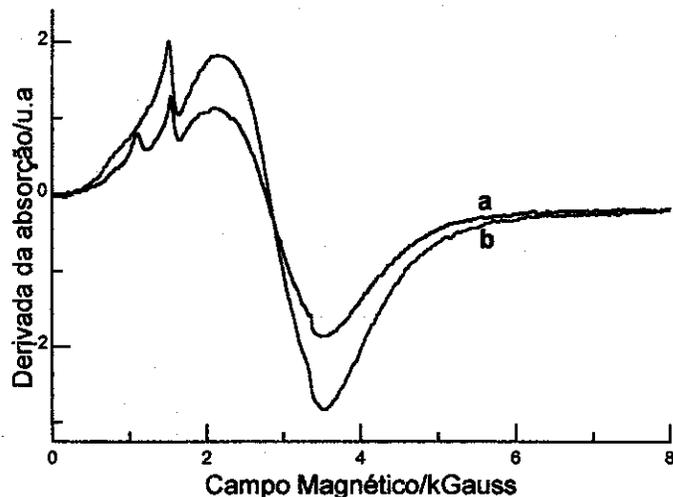


Figura 47- Espectros experimentais de ressonância paramagnética eletrônica obtidos para a amostra 25: espectro a- amostra desidratada, espectro b-amostra após a adição de oxigênio seco (70 mmHg).

As espécies octaédricas de Fe(III) extra rede, (óxidos), que são formadas durante a síntese ou calcinação, devem ser indiferentes à presença das moléculas de oxigênio, conforme foi observado para os sítios de Fe(III) na ZSM-5 por Volodin [148]. Entretanto, isto não foi observado para a amostra 29, cujo espectro de ressonância paramagnética eletrônica indica apenas a existência dos sítios simétricos, **Figura 48a**, cuja intensidade do sinal é aumentada pela adição do oxigênio, **Figura 48b**. Possivelmente, esse sinal pode ter a contribuição de outros sítios menos simétricos que sentem a presença do oxigênio gasoso, como os *clusters* de Fe(III).

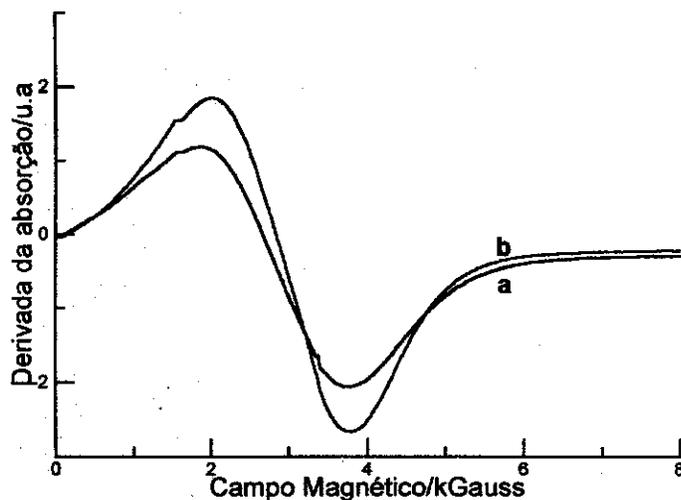


Figura 48- Espectros experimentais de ressonância paramagnética eletrônica obtidos para a amostra 29: espectro a- amostra desidratada, espectro b-amostra após a adição de oxigênio seco (70 mmHg).

4.1.4- Efeito da temperatura sobre os sítios de Fe(III)

Para investigar o comportamento das espécies de Fe(III) com a temperatura, foram medidos espectros de ressonância paramagnética em temperaturas criogênicas. Quando se baixa a temperatura, as interações magnéticas existentes entre os sítios são privilegiadas. Se a relação é paramagnética, deve-se esperar um aumento de amplitude (magnetização) sem alteração na largura e na posição dos sinais. Se a relação é ferromagnética esperam-se alterações na largura e na posição. Como as interações magnéticas dependem da distância entre os íons (momentos magnéticos), uma variação na largura com a temperatura pode representar sítios mais próximos [152]. Os espectros obtidos em baixa temperatura estão apresentados nas Figuras 49 e 50.

Os espectros de uma amostra recém sintetizada, obtidos em três temperaturas distintas, indicam uma alteração monotônica na intensidade dos sinais com a variação da temperatura de acordo com a lei de Curie, [146, 148, 150, 152, 154], ou seja, ocorre um aumento na intensidade dos sinais com a redução na temperatura, Figura 49. Este comportamento mostra que existe uma relação paramagnética entre os sítios de Fe(III). O alargamento do sinal na região dos sítios simétricos, $g = 2,0$, indica que estes sítios estão próximos uns dos outros.

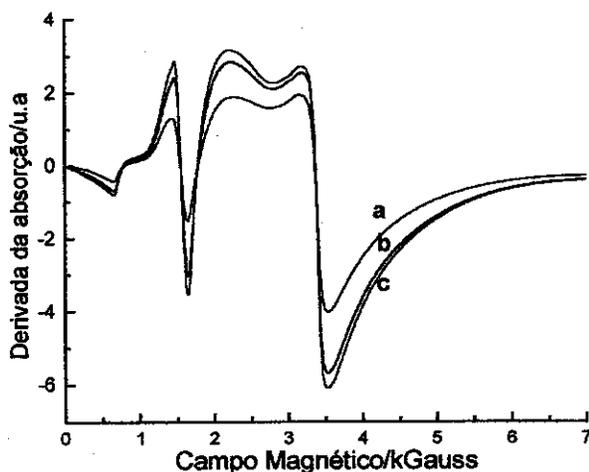


Figura 49- Espectros experimentais de ressonância paramagnética eletrônica obtidos em diferentes temperaturas para a amostra 25 recém-sintetizada: a- (25°C), b- (-93°C), c- (-190°C).

A presença de Fe(II) foi excluída nas amostras recém-sintetizadas de acordo com argumentos químicos, isto é, o cátion metálico foi introduzido na forma férrica (Fe(III)) e as condições de síntese não levam à redução.

A Figura 50 apresenta os espectros de EPR para a amostra 25 calcinada, em temperatura ambiente e a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os sítios de Fe(III) também apresentam obediência

à lei de Curie, isto é, a intensidade dos sinais é inversamente proporcional à temperatura [146, 148, 150, 152, 154] e da mesma maneira que a amostra 25 recém sintetizada, **Figura 49**, a ressonância em $g = 2,0$, referente às espécies de Fe(III) com alta simetria, é o sinal mais intenso do espectro. Esta amostra, no entanto, apresenta um espectro com melhor distinção de sinal entre 3,2-3,0 kGauss, o que corresponde a valores de g no intervalo de 2,1 a 2,3, atribuídos a *clusters* Fe-O-Fe dentro dos mesoporos (estruturas superparamagnéticas) [155]. Os espectros indicam que essas ressonâncias não ocorrem na amostra recém sintetizada, **Figura 49**, portanto, esses *clusters* são formados durante o processo de calcinação.

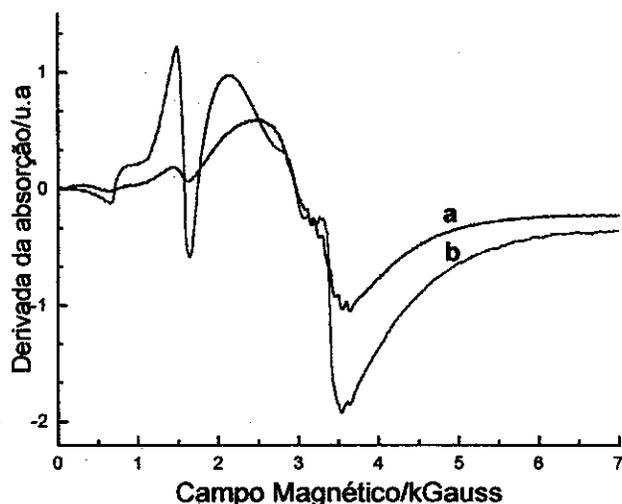


Figura 50- Espectros experimentais de ressonância paramagnética eletrônica obtidos em diferentes temperaturas para a amostra 25 calcinada: **a**- temperatura ambiente, **b**-190 ° C.

A formação dessas estruturas superparamagnéticas, onde átomos de Fe(III) devem estar próximos, parece pouco provável em materiais que contêm pequenas quantidades de Fe(III), como é o caso aqui, onde a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ inicial foi de 160. No entanto, no procedimento seguido, o Fe(III) é adicionado ainda durante a síntese dos sólidos, em um pH onde não há uma polimerização extensiva dos silicatos; e portanto, observa-se uma prévia incorporação do Fe(III) às espécies de silicatos antes da completa polimerização. Este fato foi anteriormente mostrado por experimentos de ressonância magnética nuclear e por ressonância paramagnética eletrônica. As espécies de ferrissilicatos podem ocupar posições na interface organo-inorgânico antecedendo uma polimerização mais extensiva das espécies de silicatos. De acordo com este raciocínio, os átomos de Fe(III) têm maior probabilidade de ficarem próximos um do outro, facilitando a formação de *clusters* durante a calcinação.

4.2- Espectroscopia de absorção no UV-Visível

Na caracterização de ferrissilicatos, os dados obtidos por ressonância paramagnética eletrônica foram suportados por espectroscopia no UV-Visível por reflectância difusa. A **Figura 51** exibe espectros de absorção no UV-Visível para os materiais sintetizados.

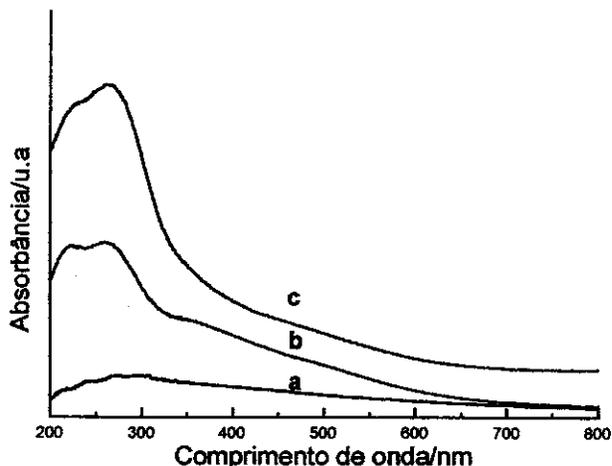


Figura 51- Espectros de absorção no UV-Visível obtidos por reflectância difusa para amostras hexagonais calcinadas. a- espectro de um silicato mesoporoso, SiO₂-MCM-41, b- espectro da amostra 1, c- espectro da amostra 29.

Sólidos mesoporosos puramente silícicos, Si-MCM-41, apresentam fracas absorções relativas na região de absorção UV-Visível empregando-se a reflectância difusa, **Figura 51a**. Amostras com Fe(III) incorporado à matriz, no entanto, apresentam bandas de absorção em torno de 220 e 260 nm [146, 150-151,155] Essas intensas absorções são atribuídas às bandas de transferência de carga do oxigênio para o ferro tetraédrico na espécie [FeO₄]⁻ que faz parte da rede. No entanto, a ocorrência dessas bandas é apenas uma indicação do sítio substitucional de Fe(III), uma vez que nanopartículas de óxido de Fe(III) nos canais da MCM-41 também fornecem uma banda de absorção em aproximadamente 250 nm [155]. No caso dos materiais sintetizados aqui, os dados obtidos por ressonância paramagnética eletrônica ($g = 2,0$ e $2,6$) confirmam que as bandas observadas nesta região também podem ser devidas ao Fe(III) dos óxidos, isto é, Fe(III) octaédrico.

Alguns espectros mostram uma absorção fraca em torno de 350 nm que pode ser atribuída às transições d-d, proibidas por spin, das espécies tetraédricas, **Figura 51b**. Nos materiais com paredes cristalinas, que possuem sítios de substituição cristalograficamente bem definidos, o sinal em torno de 350 nm é comumente acompanhado de outras três absorções na região de 415-480 nm [146, 150-151].

Atribui-se a ausência destas bandas nos espectros da [Fe]-MCM-41 ao caráter amorfo das paredes desses materiais mesoporosos [150, 156].

Conforme verificado por ressonância paramagnética eletrônica, a espectroscopia de absorção no UV-Visível também indica que os sítios de Fe(III) nas amostras sofrem alterações à medida que a amostra passa por sucessivos tratamentos, **Figura 52 e Figura 53**.

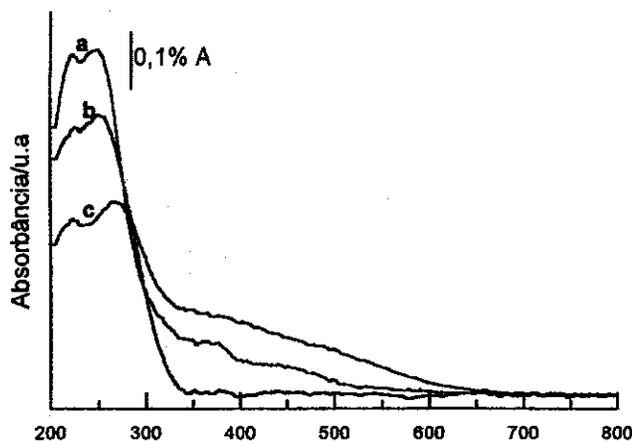


Figura 52- Espectros de absorção no UV-Visível obtidos por reflectância difusa para amostra 1. a- espectro da amostra recém sintetizada, b- espectro da amostra extraída, c- espectro da amostra calcinada.

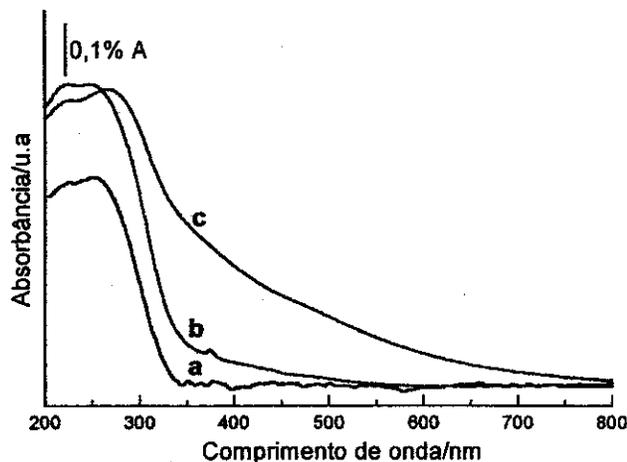


Figura 53- Espectros de absorção no UV-Visível obtidos por reflectância difusa para amostra 21. a- espectro da amostra recém sintetizada, b- espectro da amostra extraída, c- espectro da amostra calcinada.

Os espectros das amostras recém sintetizadas, **Figura 52a e Figura 53a**, mostram as duas bandas referentes às transferências de carga Fe-O, porém elas possuem máximos mais definidos na amostra 1, **Figura 52**, do que na amostra 21, **Figura 53**, que também apresenta a banda em torno de 350 nm e absorções que podem ser diretamente relacionadas com a presença de óxidos. Com a extração, provavelmente parte desses óxidos é lixiviado do sólido, uma vez que as bandas na região de 400 a 500 nm diminuem de intensidade, **Figuras 52b e 53b**.

Quando as amostras são submetidas à calcinação, passam a apresentar uma coloração marrom, cor típica da presença dos óxidos de ferro (III). Os espectros dessas amostras calcinadas, além de mostrar um visível alargamento da banda em 260 nm em relação ao espectro da amostra extraída, mostram também uma banda larga e de baixa intensidade na região de 350-500 nm, **Figuras 52c e 53c**. Levando-se em conta as observações de Selvam e colaboradores [155], não pode ser excluída a possibilidade de formação de partículas de óxido de ferro(III) na superfície externa da peneira molecular mesoporosa, durante a calcinação. A largura dessas bandas está relacionada com a dispersão dessas partículas de ferro no material e varia de uma amostra para outra.

4.3- Adsorção química de piridina

Nos ferrissilicatos obtidos é importante identificar a força e a estabilidade térmica dos sítios ácidos formados. Esse tipo de identificação é o estudo preliminar da performance catalítica do material. Entre as técnicas sugeridas para este tipo de determinação está a análise espectroscópica por infravermelho de moléculas básicas adsorvidas (moléculas-sonda), que apresenta duas vantagens: as condições de medidas são bastante próximas àquelas da aplicação catalítica e os sítios de Lewis podem ser facilmente distintos dos sítios de Brönsted, uma vez que a molécula-sonda interage diferentemente com os dois sítios [157-160].

A **Figura 54** exhibe os espectros no infravermelho de uma amostra de ferrissilicato mesoporoso antes e depois da adição de piridina. O espectro 1 mostra o intervalo de absorção das hidroxilas ($3800-3400\text{ cm}^{-1}$) e o espectro 2 exhibe o intervalo de absorção das moléculas de piridina nos diversos sítios.

O espectro 1, obtido após a ativação da amostra a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, consiste de uma banda intensa em 3740 cm^{-1} , atribuída aos grupos silanol terminais [158-160] e de uma banda larga na região de $3600-3500\text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuída às ligações de hidrogênio entre os grupos $-\text{OH}$ próximos [159]. Nenhuma banda de absorção referente às hidroxilas dos sítios ácidos $\text{Si}(\text{OH})\text{Fe}$ foi observada nos espectros de absorção no infravermelho. Jentys e colaboradores [159] também não observaram qualquer banda correspondente aos sítios ácidos de Brönsted em aluminossilicatos

mesoporosos. Para os ferrissilicatos microporosos cristalinos, normalmente, esta é uma banda fina, que aparece na região de $3600\text{-}3680\text{ cm}^{-1}$, [160] e sua intensidade é proporcional à quantidade de Fe(III) incorporado à estrutura.

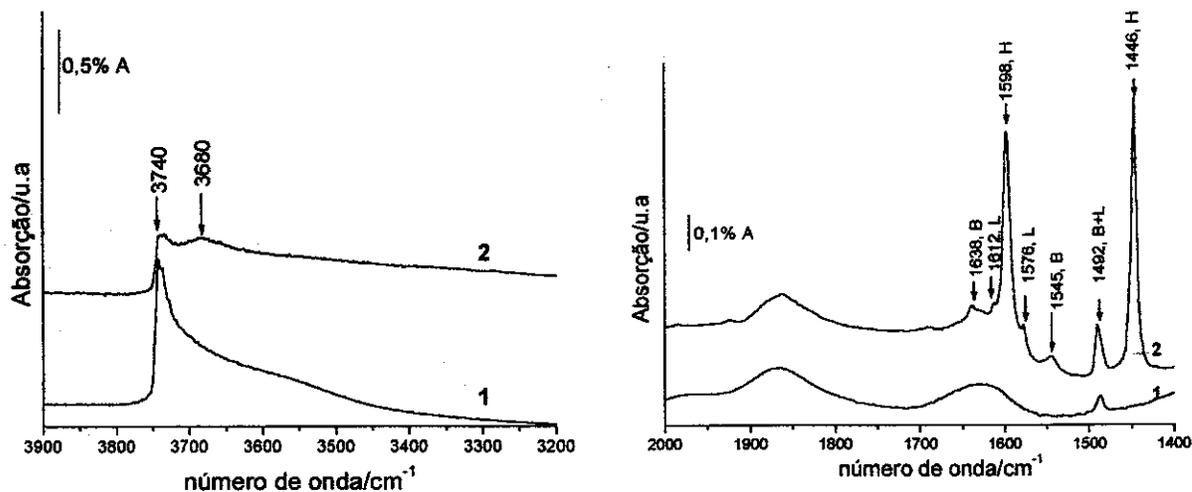


Figura 54- Espectros de infravermelho da amostra 22: 1- amostra calcinada e ativada, 2- amostra após adsorção de piridina. B= Brönsted, L= Lewis

O perfil do espectro 1, **Figura 54**, é completamente modificado após a adição de piridina. A região de absorção das hidroxilas mostra que a intensidade da banda em 3740 cm^{-1} diminuiu enquanto uma banda em 3680 cm^{-1} ficou mais evidente. Isto indica a ocorrência de interação, através de ponte de hidrogênio, entre as moléculas de piridina e os grupos Si-OH terminais, fracamente ácidos.

A região de absorção da piridina, $1650\text{ a }1440\text{ cm}^{-1}$, espectro 2, **Figura 54**, exibe bandas de absorção em 1446 e 1598 cm^{-1} que também podem ser atribuídas às ligações de hidrogênio entre os grupos silanol e as moléculas de piridina; assim, tanto os materiais ferrissilicatos quanto aqueles puramente silícicos, em contato com vapor de piridina, exibem estas bandas intensas, indicando que a superfície desses materiais é rica em grupos silanol [158,159].

As moléculas de piridina, coordenadas aos sítios de Lewis, normalmente mostram bandas de absorção em torno de 1578 e 1450 cm^{-1} . Entretanto, somente a banda em 1578 cm^{-1} foi observada nos materiais analisados. Este sítio fraco origina-se do Fe(III) octaédrico não estrutural que, de acordo com dados de ressonância paramagnética eletrônica, é a forma mais abundante de Fe(III) nestes materiais. Uma

outra possibilidade para este sítio é a coordenação de moléculas de piridina ao Fe(III) estrutural, **Figura 55a**.

É possível que a banda de absorção em 1450 cm^{-1} , relacionada à vibração da piridina coordenada ao sítio de Lewis forte, esteja encoberta pela banda larga de absorção de 1446 cm^{-1} , que é atribuída às ligações de hidrogênio entre grupos silanol e moléculas de piridina. Este sítio de Lewis, se existir, é formado por íons Fe(III) trivalentes que ocorrem em terminações da cadeia inorgânica. Este sítio é gerado, possivelmente, durante a calcinação ou mesmo durante a desidratação da amostra para adsorção de piridina, **Figura 55b**.

No espectro 2, **Figura 54**, foram observadas bandas fracas em 1545 e 1638 cm^{-1} que se originam da vibração do íon piridínio, formado pela protonação da molécula de piridina no sítio ácido de Brønsted Si(OH)Fe, **Figura 55c**. Uma banda em 1492 cm^{-1} também indica a existência de sítios de Brønsted e Lewis [157-161].

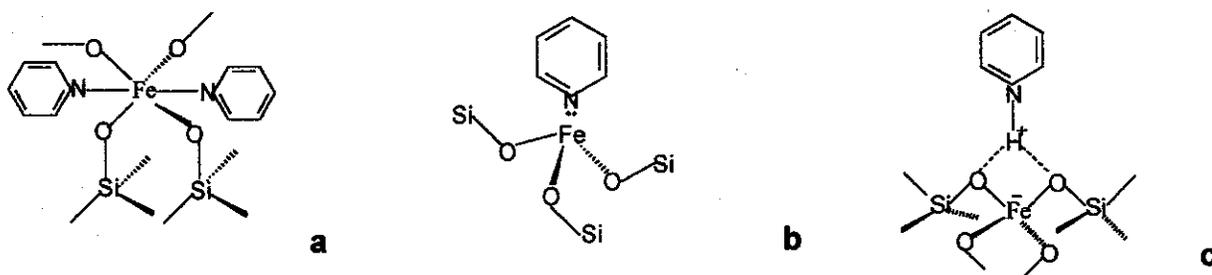


Figura 55- Estruturas possíveis para os sítios ácidos nos ferrissilicatos mesoporosos. a. e b. sítios de Lewis, c. sítios de Brønsted.

Nos estudos de verificação de acidez de sólidos, portanto, a banda em 1545 cm^{-1} , juntamente com as bandas auxiliares em 1638 e 1492 cm^{-1} são indicativas de acidez protônica (Brønsted). Barrow [157] verificou que para o aparecimento da banda em 1545 cm^{-1} , a ligação $\text{N}^+\text{-H}$ necessariamente deve existir. No entanto, se ocorrerem ligações de hidrogênio, esta banda torna-se larga demais para ser observada, ou ainda, o sítio ácido de Brønsted pode não ter força suficiente para reagir com a piridina.

Para muitas amostras analisadas, além dos sítios ácidos de Lewis fracos em aproximadamente 1576 cm^{-1} , apenas as bandas em 1638 e 1492 cm^{-1} , referentes à acidez de Brønsted, foram observadas. As outras bandas apresentadas pelo espectro são devidas à ligação de hidrogênio entre a piridina e os grupos silanol, **Figura 56**.

Nestes casos, a ausência da banda em 1545 cm^{-1} foi atribuída à fraca acidez de Brönsted.

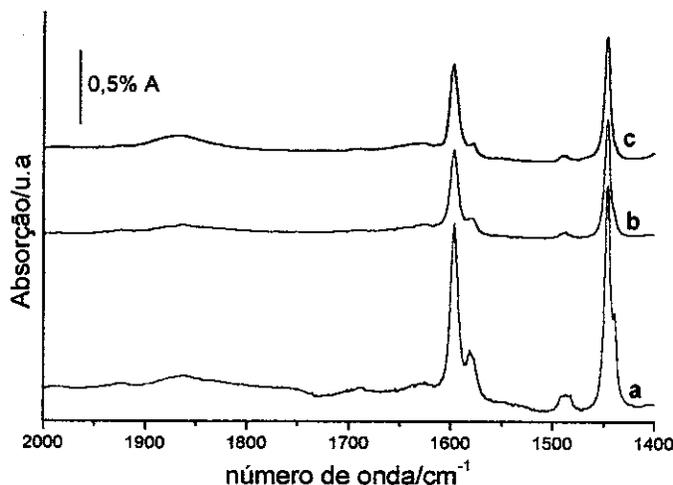


Figura 56- Espectros de absorção no infravermelho das amostras de ferrissilicatos hexagonais após a adsorção de piridina: espectro a- amostra 23, espectro b- amostra 37, espectro c- amostra 21.

A baixa intensidade das bandas dos sítios ácidos, observada em todas as amostras de ferrissilicato mesoporoso, é notável e indica uma baixa densidade desses sítios, o que está associado à baixa razão molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ empregada nas sínteses e também aos processos de extração e calcinação dos sólidos que removem Fe(III) da estrutura, conforme foi indicado anteriormente por ressonância paramagnética eletrônica e por espectroscopia de absorção no UV-Visível.

4.3.1- Dessorção térmica de piridina

A **Figura 57** apresenta o conjunto de espectros de infravermelho obtido para a amostra 22, onde a dessorção térmica da piridina pode ser acompanhada.

Observa-se que a $50\text{ }^\circ\text{C}$, **Figura 57b**, ocorre extensa redução na intensidade das bandas referentes à piridina ligada aos grupos silanol, que são sítios ácidos muito fracos. Na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, espectro c, todos os sítios permanecem, mas pode ser observado um desdobramento da banda em 1446 cm^{-1} , atribuída às ligações de hidrogênio entre piridina e silanol. Neste espectro pode ser verificado um ombro em aproximadamente 1450 cm^{-1} , que é atribuído ao sítio de Lewis forte. Aumentando-se a temperatura para $150\text{ }^\circ\text{C}$, espectro d, ocorre severa redução na intensidade das bandas atribuídas às ligações de hidrogênio e a banda em 1450 cm^{-1} fica mais evidente. O sítio de Brönsted ainda permanece. A $200\text{ }^\circ\text{C}$, espectro e, restam apenas as bandas

referentes aos sítios de Lewis em 1450 e 1612 cm^{-1} e a banda referente aos sítios de Brönsted e Lewis em 1492 cm^{-1} .

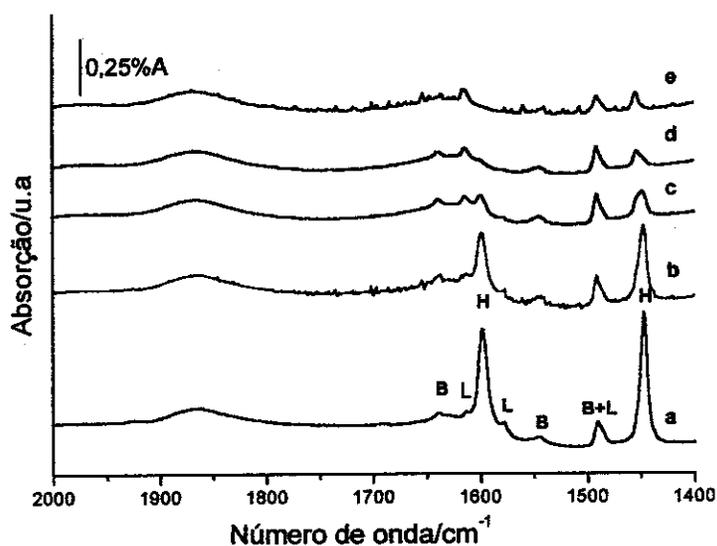


Figura 57- Espectros de absorção no infravermelho da amostra 22 H-[Fe]-MCM-41: a- amostra após adsorção de piridina, b- dessorção a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, c- dessorção a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, d- dessorção a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, e- dessorção a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A piridina foi dessorvida durante 30 minutos em cada temperatura.

Na dessorção térmica da amostra 21, **Figura 58**, representativa para as amostras que não apresentam o sítio de Brönsted em 1545 cm^{-1} , os sítios mostram o mesmo comportamento, isto é, a 200°C , apenas as bandas referentes aos sítios de Lewis ainda estão presentes.

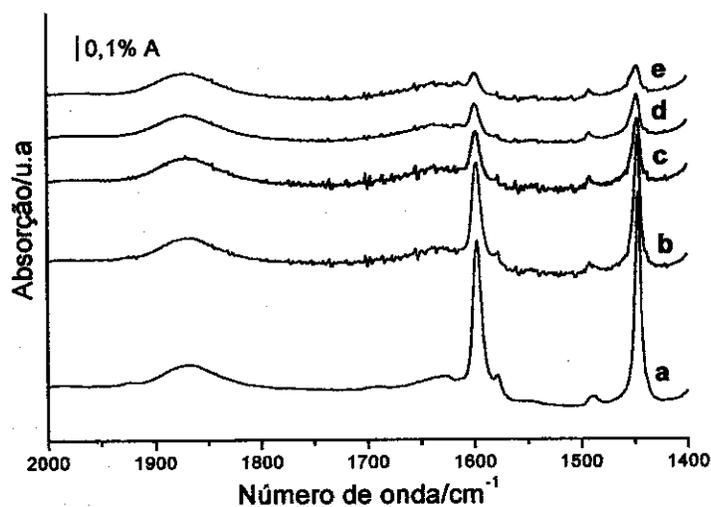


Figura 58- Espectros de absorção no infravermelho da amostra 21 H-[Fe]-MCM-41: a- amostra após adsorção de piridina, b- dessorção a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, c- dessorção a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, d- dessorção a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, e- dessorção a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A piridina foi dessorvida durante 30 minutos em cada temperatura.

Os resultados de dessorção indicam a existência de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis nos ferrissilicatos mesoporosos, o que está de acordo com alguns poucos estudos relatados sobre estes materiais. No caso dos sítios ácidos de Brönsted, a fraca força ácida observada é inerente do Fe(III) como elemento substituinte que, por ser um

ácido de Lewis fraco, atrai com menor intensidade o par eletrônico do oxigênio, e por isso, o próton não é liberado com facilidade, constituindo mais propriamente um silanol perturbado pela presença do ferro, **Figura 59**. Porém, a baixa acidez também pode ser atribuída à baixa densidade de sítios estruturais.

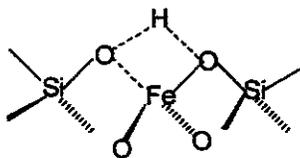


Figura 59- Estrutura do sítio ácido de Brønsted.

Conforme dados de dessorção, os sítios de Brønsted são mais fracos do que os de Lewis, **Figuras 57 e 58**. Assim, um sítio de Lewis forte parece existir nas amostras preparadas. Entretanto, sítios fracos de Lewis, onde o Fe(III) está fora da estrutura ou coordenado à piridina, **Figura 55a**, não podem ser descartados.

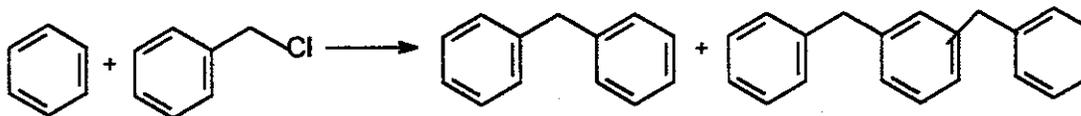
5.0- Atividade catalítica dos ferrissilicatos mesoporosos

O primeiro teste catalítico realizado com os ferrissilicatos mesoporosos foi o desproporcionamento do etilbenzeno, uma reação que ocorre necessariamente na presença de um catalisador ácido e é empregada como modelo para a caracterização de acidez de Brønsted de zeólitos de poros grandes [162]. No entanto, os materiais sintetizados neste trabalho mostraram atividade muito baixa neste teste, mesmo quando a reação foi conduzida a 400 °C, o que confirmou a presença de sítios ácidos de Brønsted muito fracos, conforme foi observado pelo método de adsorção de piridina.

Devido a fraca acidez de Brønsted observada para os materiais sintetizados, empregou-se a reação de alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com cloreto de benzila para verificar possíveis sítios de Lewis.

5.1- Alquilação de Friedel-Crafts

A reação de alquilação do benzeno com o cloreto de benzila tem como produtos o difenilmetano e difenilmetanos substituídos, **Reação 10**, os quais são importantes intermediários nas indústrias de química fina e farmacêutica [114].



Reação 10 : Alquilação do benzeno pelo cloreto de benzila

A inserção de uma cadeia lateral alquílica no benzeno aumenta a susceptibilidade do anel aos subseqüentes ataques. Por isso, devem ser tomadas medidas que limitem a reação à monoalquilação, ou seja, deve-se evitar a ocorrência de reação de alquilação que produz difenilmetano substituído. À semelhança da halogenação dos alcanos, trabalha-se com excesso da molécula que será alquilada. Desse modo, um carbocátion alquílico tem maior probabilidade de encontrar um anel ainda não substituído do que um anel já substituído [163]. Nesta reação, o benzeno cumpre a dupla função de reagente e de solvente.

O cloreto de benzila é um eletrófilo fraco demais para reagir com o benzeno. Dessa forma, empregou-se [Fe]-MCM-41 como catalisador para aumentar essa eletrofilicidade. Os dados de atividade, e as quantidades de Fe (III) para cada amostra analisada, estão expressos na **Tabela XV**.

Tabela XV- Alquilação do benzeno pelo cloreto de benzila a 60°C, 100 mg de catalisador.

Amostra	% Fe	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ *	%Fe _{oh} **	%conversão de cloreto de benzila	%difenilmetano	% isômeros
22	0,69	264	75,0	73,0	69,0	4,00
23	1,18	163	99,4	86,0	82,0	4,00
25	2,06	93	92,0	87,0	83,0	4,00
33	2,11	89	99,6	92,0	86,0	6,00

* razão molar SiO₂/Fe₂O₃ determinada por ICP-AES na amostra calcinada

**% Fe(III) octaédrico, presente como óxido, determinado por integração do espectro de ressonância paramagnética eletrônica.

Observando-se os gráficos da **Figura 60**, nota-se que todas as amostras apresentam altas conversões do cloreto de benzila com meia hora de reação. O comportamento dos catalisadores pode ser dividido em dois grupos: um grupo formado pelas amostras 23 e 33, onde uma conversão de aproximadamente 90% foi observada, e outro grupo formado pelas amostras 22 e 25, onde uma conversão de cerca de 70% foi alcançada, **Tabela XV**.

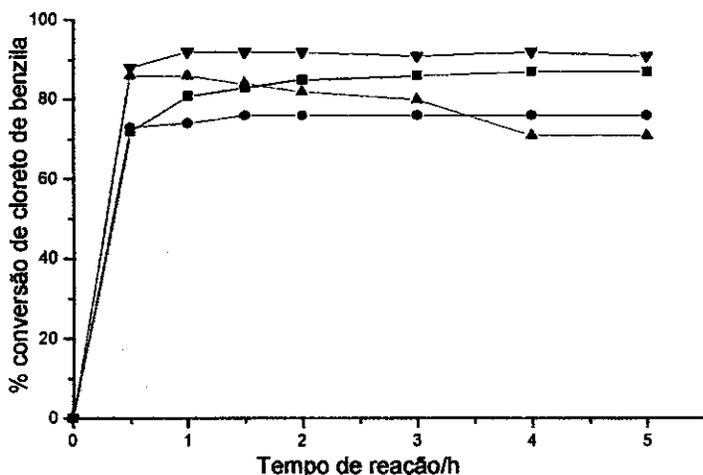


Figura 60: Gráfico comparativo da conversão do cloreto de benzila a difenilmetano sobre as amostras: ● amostra 22, ▲ amostra 23, ■ amostra 25, ▼- amostra 33.

No primeiro grupo, a amostra 23 apresenta 1,18% de Fe(III), **Tabela XV**, sendo 99,4% como óxido, ou seja, quase 100% de todo o ferro da amostra. Neste caso, após meia hora de reação, a conversão do cloreto de benzila começa a diminuir, **Figura 60**. A outra componente do grupo, a amostra 33, apresenta 2,11% de Fe(III), quase 2 vezes mais que a amostra 23, porém, a quantidade de ferro na forma de óxido é praticamente a mesma para ambas as amostras. Apesar de apresentar um rendimento similar à amostra 23 com meia hora, a amostra 33 apresenta maiores rendimentos nos demais tempos dos testes, **Figura 60**.

No segundo grupo, a amostra 22 apresenta apenas 0,69% de Fe(III), sendo que 75% está na forma de óxido, **Tabela XV**. A amostra 25, a outra componente, apresenta 2,06% de Fe(III) total, sendo 92% desse Fe(III) na forma de óxido, **Tabela XV**. Depois de meia hora, o rendimento se mantém constante para a amostra 22, enquanto para a amostra 25, o rendimento máximo só é alcançado com duas horas de reação, **Figura 60**. Conversões de 100% do cloreto de benzila somente foram observadas quando a massa do catalisador utilizada no teste foi dobrada para 200 mg.

Dentre os dois grupos, a menor porcentagem de conversão do cloreto de benzila é observada para amostra 22, que apresenta a menor quantidade de Fe(III) na forma de óxido; e a maior conversão é observada para a amostra 33 que apresenta a maior quantidade de Fe(III) na forma de óxido, Tabela XV. Assim, a alta porcentagem de conversão do cloreto de benzila pode ser atribuída à atividade catalítica do óxido de ferro.

Além da alta atividade, um outro ponto interessante nesses dados é a alta seletividade das amostras para o difenilmetano, o produto monoalquilado, em detrimento de outros produtos, Figura 61, mesmo para aquelas amostras que possuem as mais baixas quantidades de Fe(III) como a 22 e 23, Tabela XV. A alta seletividade deste tipo de reação é observada sempre que se empregam altas razões molares de benzeno/cloreto de benzila, condição que beneficia a alquilação [163].

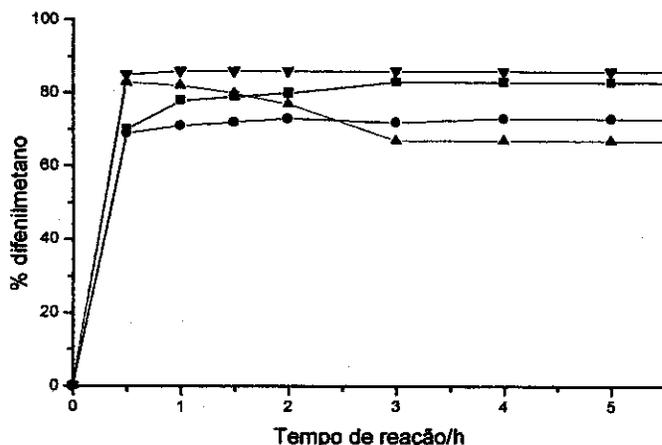


Figura 61: Gráfico comparativo da produção de difenilmetano em função do tempo: ● - amostra 22, ▲ - amostra 23, ■ - amostra 25, ▼ - amostra 33.

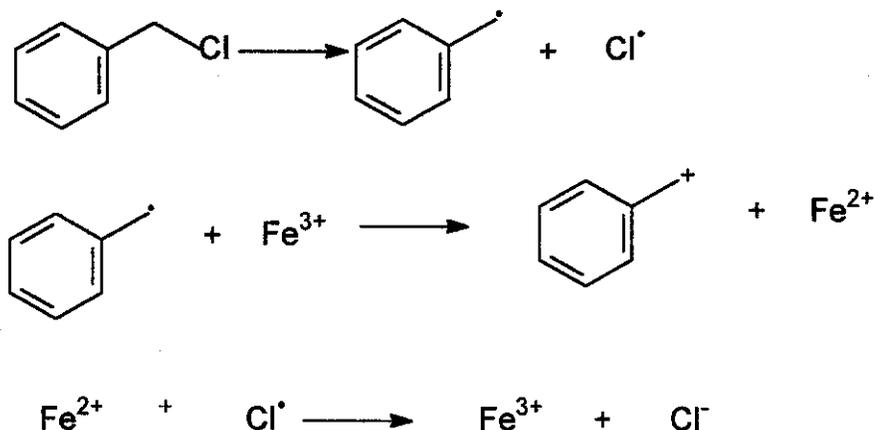
Embora os resultados observados concordem com aqueles obtidos por He e colaboradores [107], que empregaram como catalisador a peneira molecular mesoporosa Fe-MCM-41, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 31, no mesmo tipo de reação, e obtiveram conversão de 100 % do cloreto de benzila com 100% de seletividade para o difenilmetano em apenas 30 minutos de reação a 60 °C, os estudos de adsorção de piridina, mostrados no ítem 7.3, confirmaram a presença de sítios ácidos de Lewis, que são os catalisadores usuais da alquilação de Friedel-Crafts. Desta forma, a possível atividade desses centros ácidos na alquilação não pode ser descartada.

5.1.1- Mecanismos propostos para a alquilação

5.1.1a- Mecanismo redox

Os catalisadores sintetizados neste trabalho, segundo dados de ressonância paramagnética eletrônica, **Tabela XV**, apresentavam a maior parte do Fe(III) em sítios octaédricos, dispersos pelos canais da estrutura da MCM-41; sendo que estas espécies são altamente redutíveis. Desta forma, a alta atividade observada sugere que estas espécies poderiam ser os sítios cataliticamente ativos e de acordo com dados conhecidos para o zeólito [Fe]-ZSM-5, os nanoclusters são mais ativos em reações de oxidação do que entidades isoladas de Fe(III) [160].

O fato dessas espécies superficiais serem altamente redutíveis levou Choudary e colaboradores a proporem um mecanismo redox para estas reações, **Reação 11** [114]. Entretanto, é consenso que as reações de alquilação de Friedel-Crafts ocorrem através da formação de carbocátions [163]. Também é conhecido que radicais são poderosos redutores e que poderiam ser rapidamente oxidados a carbocátions na presença de íons metálicos redutíveis tais como Fe(III) [114]. De acordo com estas observações, a alta atividade observada com estes catalisadores poderia ser explicada por uma reação de alquilação de Friedel-Crafts, na qual os passos iniciais de formação do carbocátion envolveriam a redução do Fe(III) a Fe(II) e a quebra homolítica da ligação C-Cl seria o passo determinante da velocidade de reação, **Reação 11**.



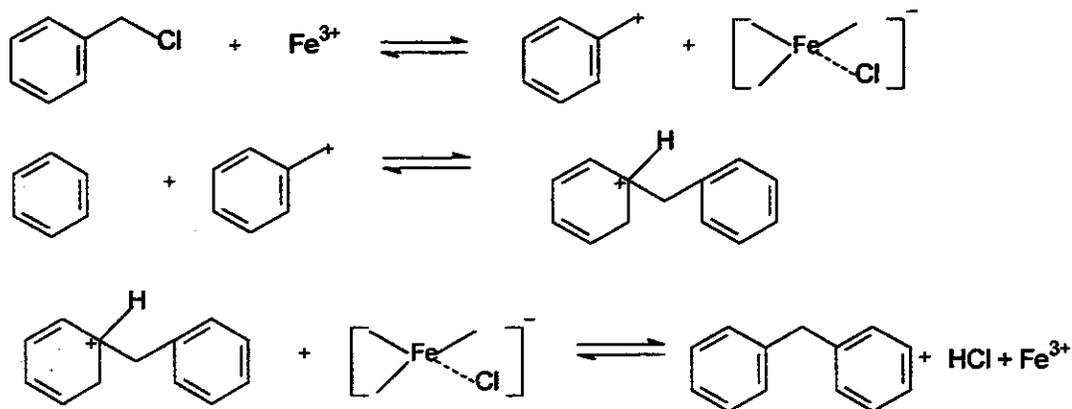
Reação 11- Passos iniciais de formação do carbocátion durante a alquilação de Friedel-Crafts do benzeno sobre Fe(III) [114].

A partir da formação do carbocátion, o mecanismo de alquilação do benzeno, sugerido na **Reação 11**, segue as etapas conhecidas da alquilação de Friedel-Crafts que ocorrem na presença de sítios de Lewis fortes.

5.1.1b- Mecanismo ácido-base de Lewis

A participação de centros de Fe(III) como ácido de Lewis seria uma outra possibilidade mecanística para a reação discutida neste trabalho, uma vez que a dessorção térmica de piridina revelou a presença de sítios de Lewis, conforme pode ser verificado na **Figura 57**, espectro e.

Nesta rota mecanística, o sítio de Fe(III) deve ser um ácido de Lewis capaz de promover a quebra heterolítica da ligação C-Cl do cloreto de benzila para a formação do carbocátion, que atua como um eletrófilo em relação ao benzeno, **Reação 12**. Nos catalisadores sintetizados, foram apresentadas duas possibilidades estruturais para estes sítios de Lewis: um sítio de Lewis estrutural onde o Fe(III) é tetraédrico, **Figura 55a** e outro sítio, também estrutural, **Figura 55b**, onde o Fe(III) está tricoordenado, participando de terminações da rede inorgânica. Em termos de força, o sítio ácido mostrado na **figura 55b** deve coordenar o Cl⁻ com mais facilidade, promovendo a cisão heterolítica da ligação C-Cl, e de acordo com os altos rendimentos das reações de alquilação, mostrados na **Tabela XV**, o sítio ativo de Fe(III) parece ser um ácido de Lewis forte. Assim, a estrutura da **Figura 55b** parece representá-lo adequadamente. No entanto, essa hipótese não exclui a possibilidade de participação do sítio tetraédrico, **Figura 55a**, no processo de cisão heterolítica da ligação C-Cl do cloreto de benzila.



Reação 12: Alquilação de Friedel-Crafts do benzeno catalisada pelo ácido de Lewis Fe(III) [163].

Conclusões e perspectivas

Este trabalho mostrou que a partir do procedimento de síntese alcalina empregado, é possível preparar somente ferrissilicatos mesoporosos hexagonais.

Os estudos de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado líquido, dos estágios iniciais da reação, mostraram que no pH inicial de trabalho, a formação de oligômeros de silicato é privilegiada. Também foi possível concluir que durante as sínteses dos ferrissilicatos mesoporosos existe um compromisso entre a basicidade e a densidade de carga dos precursores nos processos de organização e polimerização das espécies inorgânicas na interface, de forma que o CTA^+ se associa preferencialmente com espécies oligoméricas, D3R e D4R, com maior densidade de carga. Assim, nas condições estudadas, a população da interface pelos silicatos ocorre mais rapidamente quando:

- ✓ a fonte de silicato é o silicato de tetrametilamônio,
- ✓ após a adição do cátion metálico, que reage preferencialmente com as espécies maiores e com maior densidade de carga,
- ✓ a razão molar $\text{CTABr}/\text{SiO}_2$ é alta,
- ✓ nenhum ânion, diferente dos silicatos, se associe ao arranjo de CTA^+ .

Os ânions presentes no meio, a depender da força de interação com o arranjo micelar, podem bloquear a população da interface organo-inorgânico pelos silicatos, e conseqüentemente, a polimerização. É possível concluir que a força diretora para a formação da estrutura mesoporosa é a associação de carga entre o silicato e os arranjos de CTA^+ .

A partir dessas observações, pode-se supor que o mecanismo de formação desses materiais deve incluir pelo menos dois passos:

- ✓ ligação do ânion à micela do CTA^+ ,
- ✓ polimerização preferencial de espécies de silicato na interface organo-inorgânico devido à interação de cargas.

Portanto, a distinção dessas duas etapas adequa o mecanismo de formação dos ferrissilicatos mesoporosos, nas condições estudadas, ao mecanismo cooperativo.

As melhores composições reacionais para sintetizar ferrissilicatos mesoporos são aquelas que envolvem silicato de tetrametilamônio e HF a 150 °C por 66 horas. As mais inadequadas envolvem ácidos cujos ânion possui uma alta afinidade pela cabeça polar do CTA⁺, como os ácidos HI e HNO₃.

O fato de diferentes estruturas terem sido observadas em diferentes tempos e temperaturas, indica que a polimerização desses ferrissilicatos pode ser controlada através da modificação desses parâmetros, o que abre a possibilidade de futuros estudos cinéticos sobre a formação desses materiais.

Os resultados obtidos, com a maioria dos ânions estudados, são semelhantes entre si, muito provavelmente devido à proximidade dos valores das constantes de troca. Um trabalho futuro, onde o efeito de ânions monovalentes com constantes de troca entre 1,3 e 5,4 pudesse ser estudado, seria interessante.

A difração de raios-X mostrou que os materiais hexagonais, obtidos em qualquer uma das composições estudadas a 150 °C, apresentam uma matriz inorgânica estável mediante processos de extração e calcinação. Isto denota que as condições de síntese empregadas favoreceram polimerização adequada para os silicatos.

A análise elementar revelou que a quantidade global de Fe(III) na maioria das amostras calcinadas está em torno de 2%, o que está relacionado à baixa razão molar SiO₂/Fe₂O₃ empregada no gel de síntese e à perda gradual de Fe(III) durante os procedimentos de extração e calcinação. Sínteses futuras com maiores quantidades de Fe(III) serão necessárias para determinar o limite de incorporação desse metal de transição nas estruturas mesoporosas, uma informação ainda desconhecida.

A ressonância paramagnética eletrônica e a absorção no UV-Visível indicaram que o Fe(III) ocupa posições isomórficas ao silício na matriz inorgânica, (Fe(III) estrutural), e posições extraestruturais. Também foi observado que, embora a matriz de sílica seja estável, a mesma perde Fe(III) estrutural durante os processos de extração e

calcinação, o que indica que o procedimento de síntese empregado não é eficiente para a formação de ligações Si-O-Fe muito estáveis.

A adsorção de piridina mostrou a presença de sítios fortes de Lewis e sítios fracos de Brønsted e de Lewis nos materiais calcinados.

Os sítios ácidos de Brønsted não apresentaram atividade na catálise ácida devido, não só à fraca acidez dos sítios de Brønsted formados pelo Fe(III), mas também devido à baixa quantidade desses centros.

Os materiais sintetizados mostraram-se bastante ativos na reação de Friedel-Crafts de alquilação do benzeno. No entanto, não foi possível concluir se esta atividade catalítica está relacionada à presença de altas quantidades de óxido de ferro, disperso pelos canais da MCM-41, ou aos sítios fortes de Lewis. Testes catalíticos com um material mesoporoso, contendo apenas óxido de ferro ou sítios de Lewis ainda serão necessários para identificar o sítio catalítico de Fe(III).

Embora não tenha sido empreendido nenhum estudo a respeito, o material sintetizado, como todos os sólidos mesoporos, poderia ser utilizado como adsorvente ou suporte para sítios catalíticos, uma vez que apresentam alta área superficial específica.

Referências bibliográficas

- 1- D. E. W. Vaughan, *Molecular Sieves Zeolites: A Historical Perspective*. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; G. Albert, T. Bein., ed., Elsevier Science Ltd., UK, 7, 1996, 379.
- 2- H. Kessler, *Synthesis of Molecular Sieves*. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; G. Albert, T. Bein., ed., Elsevier Science Ltd., UK, 7, 1996, 425.
- 3- L. B. McCusker, *Structural Aspects of Molecular Sieves*. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; G. Albert, T. Bein., ed., Elsevier Science Ltd., UK, 7, 1996, 393.
- 4- G. P. Gianetto, *Zeólitos, Características e Aplicaciones Industriales*. Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 1990, 3.
- 5- J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pemicone, J. D. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure Appl. Chem.* 66, 1994, 1739.
- 6- M. M. Helmkamp, M. E. Davis, Synthesis of Porous Silicates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 25, 1995, 165.
- 7- H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Daric, The Opportunities of the Fluoride Route in the Synthesis of Microporous Materials, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85, 1994, 75.
- 8- T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartli, O. M. Yaghi, Tailored Porous Materials, *Chem. Mater.* 11, 1999, 2633.
- 9- J. H. Clark, D. J. MacQuarrie, Catalysis of Liquid Phase Organics Reactions Using Chemically Modified Mesoporous Inorganic Solids, *Chem. Commun.* 1998, 853.
- 10- K. Wilson, J. H. Clark, Solids Acids and Their Use as Environmentally Friendly Catalysts in Organic Synthesis, *Pure Appl. Chem.* 72, 2000, 1313.
- 11- K. Tanabe, W. Holderich, Industrial Application of Solid Acid-Base Catalysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 181, 1999, 399.
- 12- C. Plank, *Heterogeneous Catalysis: Selected American Histories*; American Chemical Society: Washington, DC, 1983, 253.
- 13- H. Ghobarkar, O. Schäf, U. Guth, Zeolites – From Kitchen to Space, *Prog. Solid. St. Chem.* 27, 1999, 29.

- 14- P. Behrens, G. D. Stucky, Novel Material Based on Zeolites, In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; G. Albert, T. Bein., ed., Elsevier Science Ltd., UK, 7, 1996, 721.
- 15- P. Behrens, Mesoporous Inorganic Solids, *Adv. Mater.* 5, 1993, 127.
- 16- M. E. Davis, C. Montes, J. Garcés, Synthesis of VPI-5, In *Zeolite Synthesis*, M. Ocelli, H. Robson, eds., American Chemical Society, Los Angeles, 1989, 291.
- 17- T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, *Bull. Chem. Soc. Japan* 63, 1990, 988.
- 18- S. Iganaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials From a Layered Polysilicate, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 8, 1993, 680.
- 19- M. Estermann, L. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, A Synthetic Gallophosphate Molecular-Sieve With a 20-Tetrahedral-Atom Pore Opening, *Nature* 352, 1991, 320.
- 20- J. L. Casci, The Preparation and Potencial Applications of Ultra-Large pore Molecular Sieves. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85, 1994, 329.
- 21- C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Ordered Mesoporous Molecular Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature* 359, 1992, 710.
- 22- J. S. Beck, Method for Synthesizing Mesoporous Material U.S Patent 5057, 1991, 296.
- 23- J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials, *Angew. Chem., Inter. Ed.* 38, 1999, 56.
- 24- K. J. Edler, J. W. White, Further Improvements in the Long-Range Order of MCM-41 Materials, *Chem. Mater.* 9, 1997, 1226.
- 25- J. S. Beck, J. C. Vartuli, Recent Advances in the Synthesis, Characterization and Application of the Mesoporous Molecular Sieves, *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* 1, 1996, 76.
- 26- M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Influence of Hydrothermal Restructuring Conditions on Structural Properties of Mesoporous Molecular Sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* 27, 1999, 217.

- 27- A. Sayari, Periodic Mesoporous Materials: Synthesis, Characterization and Potencial Applications. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 102, 1996, 1.
- 28- V. Alfredsson, M. Anderson, Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.* 8, 1996, 1141.
- 29- M. L. Peña, Q. Kan, A. Corma, F. Rey, Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Materials From the System SiO₂: CTAOH/Br:H₂O, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45, 2001.
- 30- J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, Development of a Formation Mechanism for M41S. In Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art; J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Höderick, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1994.
- 31- S. Biz, M. L. Occelli, Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials, *Catal. Rev.-ci. Eng.*, 40, 1998, 329.
- 32- E. Terres-Rojas, J. M. Domingos, M. A. Leyva, R. P. Salas, In Synthesis of Porous Materials: Zeolites Clays and Nanostructures, M. Occelli, H. Kessler, eds; Marcel Dekker, Inc. New York, 1997, 567.
- 33- J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. D. Lutner, E. W. Sheppard, American Chemical Society Meeting in Anaheim, C. A. 1995.
- 34- J. S. Beck, J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, J. B. Higgins, C. T. -W. Chu, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared With Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1992, 10834.
- 35 -S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, Preparation of Highly Ordered MCM-41 With Docosyltrimethylammonium Chloride C₂₂TMACl as a Template and Fine Control of Its Pore Size, *Stud Surf. Sci. Catal.* 117, 1998, 257.
- 36- H. P. Lin, C. Y. Mou, Studies on Mesoporous Self-Organizing Aluminosilica, *J. Clusters Sci.* 10, 1999, 271.
- 37- J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, 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.* 6, 1994, 2317.

38- R. Ryoo, J. M. Kim, Structural Order in MCM-41 Controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 7, 1995, 711.

39- F. H. P. Silva, H. O. Pastore, The Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves in Fluoride Medium, *Chem. Commun.* 7, 1996, 833.

40- A. Corma, Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use Catalysis, *Chem. Rev.* 97, 1997, 2373.

41- A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec, Characterization of Large-Pore MCM-41 Molecular Sieves Obtained Via Hydrothermal Restructuring, *Chem. Mater.* 9, 1997, 2499.

42- M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, P. P. Newcomer, Surfactant-Templated Silica Mesoporphases Formed in Water: Cosolvent Mixtures, *Chem. Mater.* 10, 1998, 311

43- G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcker, Synthesis and Characterization of Siliceous and Aluminium Containing Mesoporous Materials from Different Surfactant Solutions, *Microporous Mesoporous Mater.* 27, 1999, 171.

44- G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240, 1994, 187.

45- K. A. Koyano, T. Tatsumi, Synthesis of Titanium Containing Mesoporous Molecular Sieves With a Cubic Structure, *Chem. Commun.* 145, 1996.

46- N. Ulagappan, C. N. R. Rao, Evidence for Supramolecular Organization of Alkane and Surfactant Molecules in the Process of Forming Mesoporous Silica, *Chem. Commun.*, 1996, 2759.

47- D. Zhao, D. Goldfarb, Synthesis of Mesoporous Manganosilicates Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L, *J. Chem. Mater. Chem. Commun.*, 1996, 875.

48- X. S. Zhao, G. Q. Lu, G. J. Miller, Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1996, 2075.

49- Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials, *Chem. Mater.* 8, 1996, 1147.

- 50- S. T. Hyde, Interfacial Architecture in Surfactant Water Mixtures; Beyond Spheres, Cylinders and Planes, *Pure Appl. Chem.* **64**, 1992, 1617.
- 51- J. Marra, Effects of Counterion Specificity on the Interactions Between Quaternary Ammonium Surfactants in Monolayers and Bilayers, *J. Phys. Chem.* **90**, 1986, 2145.
- 52- L. Sepúlveda, J. Cortes, Ionization Degrees and Critical Micelle Concentrations of Hexadecyltrimethylammonium and Tetradecyltrimethylammonium Micelles With Different Counterions, *J. Phys. Chem.* **89**, 1985, 5322.
- 53- D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepúlveda, Association of Anions to Cationic Micelles, *J. Phys. Chem.* **84**, 1980, 272.
- 54- R. E. Lamont, W. A. Ducker, Surface Induced Transformations for Surfactant Aggregates, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1998, 7602.
- 55- H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. A. Aksay, Surface Micellization Patterns of Quaternary Ammonium Surfactants in Mica, *Langmuir* **15**, 1999, 1685.
- 56- H. O. Pastore, M. Munsignatti, M. M. Rippel, D. Bittencourt, Study of the Influence of Inorganic Anions on Mesoporous Molecular Sieves formation, *Microporous Mesoporous Mater.* **131**, 1999, 131.
- 57- J. D. Morgan, D. H. Napper, G. G. Warr, S. K. Nicol, Measurement of the Selective Adsorption of Ions at Air/Surfactant Solutions Interfaces, *Langmuir* **10**, 1994, 797.
- 58- A. R. Badiei, S. Cantournet, M. Morin, L. Bonneviot, Anion Effect on Surface of Silanolate Groups in As-Synthesized Mesoporous Silicas, *Langmuir* **14**, 1998, 7089.
- 59- B. Echchahed, M. Morin, S. Blais, A-R. Badiei, G. Berhault, L. Bonneviot, Ion Mediation and Surface Charge Density in Phase of Micelle Templated Silica, *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45**, 2001, 53.
- 60- G. D. Stucky, Q. Huo, A. Firouzi, B. F. Chmelka, S. Schacht, I. G. Voigt-Martin, F. Schuth, Direct Synthesis of Organic/Inorganic Composite Structures, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105**, 1997, 69.
- 61- V. Luzzali, F. Reiss-Husson, 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.* **68**, 1964, 3504.
- 62- C. Y. Chen, S. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, Studies on Mesoporous Materials II. Synthesis Mechanism of MCM-41, *Microporous Mater.*, **2**, 1993, 27.

- 63- G. Øye J. Sjöblom, M. Stöcker, **Synthesis, Characterization and Potencial Applications of New Materials in the Mesoporous Range**, *Adv. Colloid. Interf. Sci.* **89-90**, **2001**, 439.
- 64- G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Gölmér, **Liquid-Crystalline Phases as Templates for the Synthesis of Mesoporous Silica**, *Nature* **378**, **1995**, 366.
- 65- R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, **1979**, 181.
- 66- V. Alfredsson, M. Keung, A. Monnier, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, **High Resolution Transmission Electron Microscopy of Mesoporous MCM-41 Type Materials**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **8**, **1994**, 921.
- 67- M. E. Davis, H-X. Li, C-Y. Chen, **Studies on Mesoporous Materials. II Synthesis mechanism of MCM-41**, *Microporous Mater.* **2**, **1993**, 27.
- 68- A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, **Alkaline Lyotropic Silicate-Surfatant Liquid Crystals**, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, **1997**, 3596.
- 69- A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. stucky, B. F. Chmelka, **Cooperative Organization of Inorganic-Surfactant and Biomimetic Assemblies**, *Science* **267**, **1995**, 1138.
- 70- Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, **Organization of Organic Molecules With Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphasic Arrays**, *Chem. Mater.* **6**, **1994**, 1176.
- 71- P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, **A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves**, *Science* **267**, **1995**, 865.
- 72- C. A. Fyfe, G. Y. Fu, **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.* **117**, **1995**, 9709.
- 73- J. Zhang, D. Goldfarb, **In Situ Investigations of the Formation Mechanism of Mesoporous Materials Via the Dynamics and Ordering of Spin-probes-pH and Si/Surfactant Effect**, *Micropor. Mesopor. Mater.* **48**, **2001**, 143.
- 74- P. Ågren, M. Lindén, J. B. Rosenholm, R. Schwarzenbacher, F. Schüth, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, P. Laggner, J. Blanchard, **Kinetics of Cosurfactant-**

- Surfactant-Silicate Phase Behavior. 1. Short Chain Alcohols, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1999, 5943.
- 75- J. Frasc, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, R. Zana, In situ Investigations on Cetyltrimethylammonium Surfactant/Silicate Systems, Precursors of Organized Mesoporous MCM-41-Type Siliceous Materials, *Langmuir* **16**, 2000, 9049.
- 76- A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, 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.
- 77- A. Sakthivel, S. K. Badamali, P. Selvam, Para-Selective *t*-Butylation of Phenol over Mesoporous H-*Al*MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* **39**, 2000, 457.
- 78- A. Corma, V. Fornes, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates. *J. Catal.* **148**, 1994, 569.
- 79- U. Junges, W. Jacobs, I. Giogt-Martin, B. Krutzsch, F. Schüth, MCM-41 as Support for Small Platinum Particles: A catalyst for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 2283.
- 80- K. R. Kloestra, M. van Laren, M. van Bekkum, Binary Caesium-Lanthanum Oxide Supported on MCM-41: A New Stable Heterogeneous Basic Catalyst. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 1997, 1211.
- 81- Z. Luan, C-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, Mesopore Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminum, *J. Phys. Chem.* **99**, 1995, 1018.
- 82- X. Feng, J. S. Lee, J. W. Lee, J. Y. Lee, D. Wei, G. L. Haller, Effect of Pore Size of Mesoporous Molecular Sieves (MCM-41) on Al Stability and Acidity, *Chem. Eng. J.* **64**, 1996, 255.
- 83- R. Ryoo, C. K. Ko, R. F. Howe, Imaging the Distribution of Framework Aluminum in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Chem. Mater.* **9**, 1997, 1607.
- 84- A. Sayari, C. Danumah, I. L. Moudrakovski, Boron-Modified MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves, *Chem. Mater.* **7**, 1995, 813.
- 85- A. Tuel, Modification of Mesoporous Silicas by Incorporation of Heteroelements in the Framework, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 1999, 151.
- 86- Y. Kuang, N. He, J. Wang, P. Xiao, C. Yuan, Z. Lu, Investigation the State of Fe and La in MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve Materials, *Colloids and Surf. A: Physicochemical and Eng. Aspects* **179**, 2001, 177.

- 87- Z-Y. Yuan, S. H. Liu, T. H. Chen, J. z. Wang, H. X. Li, Synthesis of Iron-Containing MCM-41, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1995**, 973.
- 88- A. Tuel, S. Gontier, Synthesis and Characterization of Trivalent Metal Containing Mesoporous Silicas Obtained by a Neutral Templating Route, *Chem. Mater.* **8**, **1996**, 114.
- 89- R. Szostak, V. Nair, T. Thomas, Incorporation and Stability of Iron in Molecular-Sieve Structures Ferrisilicate Analogues of Zeolite ZSM-5, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, **1987**, 487.
- 90- P. N. Joshi, S. V. Awate, V. P. Shiralkar, Partial Isomorphous Substitution of Fe³⁺ in the LTI Framework, *J. Phys. Chem.* **97**, **1993**, 9749.
- 91- D. H. Lin, G. Coudurier, J. C. Vendirne, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, P. A. Jacobs, R. A. van Santen (eds), **1989**, 1431.
- 92- R. Roque-Malherbe, C. Díaz-Aguila, E. Reguera-Ruíz, J. Fundora-Llitas, I. López-Colado, M. Hernández-Vélez, The State of Iron in Natural Zeolites: A Mössbauer Study. *Zeolites* **10**, **1990**, 685.
- 93- Y-H. Yeom, S-S. Nam, S-B. Kim, K-W. Lee, The pH Effect on the Preparation of MFI Type Ferrisilicate Zeolites, *Bull. Korean Chem. Soc.* **20**, **1999**, 781.
- 94- N-Y. He, J-M. Cao, S-L. Bao, Q-H. Xu, Room-Temperature Synthesis of an Fe-Containing Mesoporous Molecular Sieves, *Materials Letters* **31**, **1997**, 133.
- 95- S. K. Badamali, P. Salvam, Synthesis and Characterization of Mesoporous Ferrisilicate (FeMCM-41) molecular Sieves, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **113**, **1998**, 749.
- 96- H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke Physico-Chemical and Catalytic Properties of Al-, Ga- and Fe-Substituted Mesoporous Materials Related to MCM-41, *Microporous Mater.* **9**, **1997**, 13.
- 97- H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parfity, W. Storek, R. Fricke Acidity and Catalytic of Substituted MCM-48, *J. Catal.* **176**, **1998**, 102.
- 98- L. Pasqua, F. Testa, R. Aiello, F. Di Renzo, F. Fajula, Influence of pH and Nature of the Anion on the Synthesis of Pure and Iron-Containing Mesoporous Silica, *Microporous Mesoporous Mater.* **44-45**, **2001**, 111.
- 99- C. Chu, C. Chang, Isomorphous Substitution in Zeolite Frameworks 1- Acidity of Surface Hydroxyls in [B], [Fe], [Ga]-, and [Al]-ZSM-5, *J. Phys. Chem.* **89**, **1985**, 1569.

- 100- H. Kosslick, G. Lischke, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, Acidity and Active Sites of Al-MCM-41, *Appl. Catal. A: Gen.* **184**, 1999, 49.
- 101- E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. García, M. T. Navarro, Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 as a Convenient Acid Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of a Bulky Aromatic Compound With Cinnamyl Alcohol, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 519.
- 102- H. García, E. Armengol, A. Corma, J. Primo, Acid Zeolites as Catalysts in Organic Reactions. *Tert*-butylation of Anthracene, Naphthalene and Thianthrene, *Appl. Catal. A: Gen* **149**, 1997, 411.
- 103- J. Aguado, D. P. Serrano, M. D. Romero, J. M. Escola, Catalytic Conversion of Polyethylene into Fuels Over Mesoporous MCM-41, *Chem. Commun.* **1996**, 725.
- 104- R. Mokaya, W. Jones, Z. H. Luan, M. D. Alba, J. Klinowski, Acidity and Catalytic of the Mesoporous Aluminosilicate Sieve MCM-41, *Catal. Lett.* **37**, 1996, 113.
- 105- A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J. B. Monton, Hydrocracking of Vacuum Gasoil On the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst, *J. Catal.* **153**, 1995, 25.
- 106- S. K. Badamali, A. Sakthivel, P. Selvam, Tertiary butylation of Phenol Over Mesoporous H-FeMCM-41, *Catal. Lett.* **65**, 2000, 153.
- 107- N. He, S. Bao, Q. Xu, Fe-Containing Mesoporous Molecular Sieves Materials: Very Active Friedel-Crafts Alkylation Catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* **169**, 1998, 29.
- 108- R. J. Plaisted, N. H. Ray, The Constitution of Aqueous Silicate Solution, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 475.
- 109- W. C. Fernelius, *Inorganic Synthesis*, I, McGraw-Hill, New York, 1946, 36.
- 110- H. D. Axelrod, J. E. Bonnelly, J. P. Lodge, Fluorimetric Determination of Trace Nitrates, *Anal. Chim. Acta* **51**, 1970, 21.
- 111- A. Lecloux, J. P. Pirard, The importance of Standard Isotherms in the Analysis of Adsorption Isotherms for Determining the Porous Texture of Solids, *J. colloid. Inter. Sci.* **70**, 1979, 2.
- 112- M. Kruk, M. Jaroniec, A Sayari, Relations Between Pore Structures Parameters and Their Implications for Characterization of MCM-41 Using Gas Adsorption and X-ray Diffraction, *Chem. Mater*, **11**, 1999, 492.

- 113-T. Morita, R. M. V. Assumpção, *Manual de Soluções Reagentes e Solventes-Padronização e Purificação*, 1968, 477, Editora Edgar Blücher.
- 114- B. M. Choudary, M. L. Kantam, M. Sateesh, K. K. Rao, P. L. Santhi, Iron Pillared Clays- Efficient Catalysts for Friedel-Crafts Reactions, *Appl. Catal. A: Gen* 149, 1997, 257.
- 115- X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, I. Rico, A. Lattes, X-ray Diffraction Study of Mesophases of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water, Formamide and Glycerol, *J. Phys. Chem.* 93, 1989, 7458.
- 116- D. Longevin, Structure and Dynamic Properties of Surfactants Systems. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117, 1998, 129.
- 117 - G. Porter, Y. Poggi, J. Appeli, G. Maret, Large Micelles in Concentrated Solutions. The Second Critical Micellar Concentration. *J. Phys. Chem.* 88, 1984, 5713.
- 118- R. K. Harris, E. K. F. Kahlmann, K. Metcalfe, E. G. Smith, Quantitative Silicon-29 NMR Investigations of Highly Concentrated High-Ratio Sodium Silicate Solutions, *Magn. Reson. Chem.* 31, 1993, 743.
- 119- D. Hoebbel, G. Garzó, G. Engelhardt, A. Vargha, Über die Konstitution und Verteilung der Silicatanionen in Wäßrigen Tetramethylammonium-Silicatlösungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 31, 1982, 494.
- 120- S. D. Kinrade, C. T. Knight, D. L. Polo, R. T. Syvitski, Silicon 29-NMR Studies of Tetramethylammonium Silicate Solutions. 1. Equilibria, ^{29}Si Chemical Shifts, and ^{29}Si Relaxation, *Inorg. Chem.* 37, 1998, 4272.
- 121- A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radka, Application of ^{29}Si and ^{27}Al NMR to Determine the Distribution of Anions in Sodium Silicate and Sodium Alumino-Silicate Solutions, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28, 1986, 247.
- 122- Y. S. Lee, D. Surjadi, J. F. Rathman Compositional Effects and Hydrothermal Reorganization of Mesoporous Silicates Synthesized in Surfactant Solutions, *Langmuir* 16, 2000, 195.
- 123- D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Lanford in *Inorganic Chemistry*, 46, Oxford University Press, 1995
- 124- S. J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, M. Delsanti, Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence of Potassium Bromide, *Langmuir* 5, 1989, 1225.

- 125- G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, Y. Kiyozumi, Synthesis and Characterization of a Ferrierite Made by Recrystallization of an Aluminum-Containing Hydrated Magadiite, *Microporous Mesoporous Mater.* 22, 1998, 57.
- 126- F. A. Mumpton, W. C. Ormsby in *Natural Zeolites – Occurrence, Properties and Uses*, L. B. Sand, F. A. Mumpton, eds.; Pergamon Press, Oxford, 113, 1978.
- 127- J. Perez- Pariente, J. A. Martens, J. A. Jacobs, Factors Affecting the Synthesis Efficiency of Zeolite BETA From Aluminosilicate Gels Containing Alkali and Tetraethylammonium Ions, *Zeolites* 8, 1988, 46.
- 128- S. Schacht, M. Janicke, F. Schüth, Modeling X-Ray Patterns and TEM Images of MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 22, 1998, 485.
- 129- H.O. Pastore, M. Munsignatti, A. J. S. Mascarenhas, One-step Synthesis of Alkyltrimethylammonium-Intercalated Magadiite, *Clays Clay Miner.* 48, 2000, 224.
- 130- C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature*, 359, 1992, 710.
- 131- J. M. Kim, R. Ryoo, Desintegration of Mesoporous Structures of MCM-41 and MCM-48 in Water, *Bull.Korean Chem. Soc.* 17, 1996, 66.
- 132- S.-C. Shen, S. Kawi, Understanding of the Effect of Al Substitution on the Hydrothermal Stability of MCM-41, *J. Phys. Chem. B* 103, 1999, 8870.
- 133- C-H. Cheng, D. H. Park, J. Klinowski, Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 1997, 193.
- 134- D. L. Wood, E. M. Rabinovich, Study of Alkoxide Silica Gels by Infrared Spectroscopy *Appl. Spectr.* 43, 1989, 263.
- 135- B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, Iron-Modified MCM-48 Mesoporous Molecular Sieves, *Chem. Mater.* 9, 1997, 1716.
- 136- M. E. Davis, H-X. Li, C-Y. Chen, Studies on Mesoporous Materials. I Synthesis and Characterization of MCM-41, *Microporous Mater.* 2, 1993, 17.
- 137- S. Hitz, R. Prins, Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts, *J. Catal.* 168, 1997, 194.

- 138- X-Y. Chen, L-M. Huang, Q-Z. Li, Hydrothermal Transformation and Characterization of Porous Silica Templated by Surfactants, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1997, 8460.
- 139- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haule, L. Moscou, R. A. Peerotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems- With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* **54**, 1982, 2201.
- 140- U. Ciesla, F. Schüth, Ordered Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 1999, 131.
- 141- M. Kruk, M. Jaroniec, Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions From Argon Adsorption Data at 87 K Developed Using Model MCM-41 Materials. *Chem. Mater.* **12**, 2000, 222.
- 142- W. W. Jr. Luckens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G. D. Stucky, Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-de Boer Methodology, *Langmuir* **15**, 1999, 5403.
- 143- H. P. Lin, Y. R. Cheng, C. R. Lin, F. Y. Li, C. L. Chen, S. T. Wong, S. F. Cheng, S. B. Liu, B. Z. Wan, C. Y. Mou, C. Y. Tang, C. Y. Lin, The Synthesis and Applications of the Mesoporous Molecular Sieves MCM-41 – A Review, *J. Chin. Chem. Soc.* **46**, 1999, 495.
- 144- S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1938, 309.
- 145- M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Surface Heterogeneity Analysis of MCM-41 Metallosilicates by Using Nitrogen Adsorption Data, *Langmuir* **15**, 1999, 5683.
- 146- S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchinina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tazzola, G. Vlaic, Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods, *J. Catal.* **158**, 1996, 486.
- 147- T. Castner, G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter, Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass, *J. Chem. Phys* **32**, 1960, 668.
- 148- A. M. Volodin, V. I. Sobolev, G. M. Zhidomirov, The in Situ ESR Study of the State of Iron Ions in Fe-ZSM-5 Zeolites, *Kinetics and Catalysis* **39**, 1998, 775.

- 149- A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, Introduction Fe(III) Ions in Cationic Positions of HZSM-5 by a Solid State Reaction, Fe(III) Cations in HZSM-5, and Fe(III) Lattice Ions in Ferrisilicate, *Zeolites* 8, 1988, 110.
- 150- A. Tuel, J. Arcon, J. M. M. Millet, Investigation of Structural Iron Species in Fe-Mesoporous Silicas by Spectroscopic Techniques, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94, 1998, 3501.
- 151- D. Goldfarb, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, H. Thomann, Characterization of Iron in Zeolites by X-band and Q-band ESR, Pulsed ESR, and UV-Visible Spectroscopies, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 1994, 6344.
- 152- C. P. Poole, Electron Spin Resonance – A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, 2ª edição, 1983, 319, A Wiley-Interscience Publication – John Wiley & Sons, New York.
- 153- B. Wichterlová P. Jirú, ESR Study of Fe³⁺-Zeolites, *React. Kinet. Catal. Lett.* 13, 1980, 197.
- 154- B. Wichterlová, J. Novakova, L. Kubelkova, P. Mikusík Effect of Hydrothermal Treatment on the Properties of Fe(III)NH₄-Y Zeolites, *Zeolites*, 5, 1985, 21.
- 155- P. Selvam, S. E. Dapurkar, S. K. Badamali, M. Murugasan, H. Kuwano, Coexistence of Paramagnetic and Superparamagnetic Fe(III) in Mesoporous MCM-41 Silicates, *Catal. Today* 68, 2001, 69.
- 156- P. Evmirids Effect of Crystal Structure and Percentage of Ion Exchange on ESR Spectra of Hydrated Fe(III) Ion Exchange Synthetic Zeolites, *Inorg. Chem.* 25, 1986, 4362.
- 157- E. P. Parry, An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity, *J. Catal.* 2, 1963, 371.
- 158- J. N. Kondo, E. Yoda, H. Ishikawa, F. Wakabayashi, K. Domen, Acid Property of Silanol Groups on Zeolites Assessed by Reaction Probe IR Study, *J. Catal.* 191, 2000, 275.
- 159- A. Jentez, N. H. Pham, H. Vinek, Nature of Hydroxy Groups in MCM-41, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 1996, 3287.
- 160- J. Datka, T. Abramowicz, Hydroxy Groups in Ferrisilicates Studied by IR Spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 1994, 24179.

-
- 161- Chakraborty, B. Viswanathan, Surface Acidity of MCM-41 By in Situ IR Studies of Pyridine adsorption, *Catalysis Today* 49, 1999, 253.
- 162- N. Arsenova-Hartel, H. Bludau, W. O. Haag, H. G. Karge, Influence of the Zeolite Pore Structure on the Kinetics of the Disproportionation of Ethylbenzene, *Microporous Mesoporous Mater.* 35-6, 2000, 113.
- 163- R. Morrison, R. Boyd, Química Orgânica, 10^a ed, 1993, 770, Fundação Calouste Gubenkian Lisboa.
- 164- M. Stockenhuber, R. W. Joyner, J. M. Dixon, M. J. Hudson, G. Grubert, Transition Metal Containing Mesoporous Silicas-Redox Properties, Structure and Catalytic Activity, *Microporous Mesoporous Materials* 44-45, 2001, 367.

Métodos de cálculos empregados na determinação dos parâmetros texturais

Nos cálculos de parâmetros texturais: volume de microporos, V_{mi} , volume de mesoporos primários, V_p , área superficial total, S_T , e área superficial externa, S_{ex} , foi empregado o método comparativo α_s [111], o qual se baseia na atribuição de que a adsorção que ocorre nos mesoporos de um adsorvente sob estudo, segue essencialmente o mesmo curso da adsorção em um material de referência não poroso ou macroporoso, que possua propriedades superficiais similares. O material empregado como referência para este método foi a sílica macroporosa certificada CPG-1400Å (Fluka), quimicamente semelhante às amostras estudadas.

No método α_s , a isoterma de adsorção, $v(p)$, do adsorvente que está sob estudo, é expressa como uma função do volume adsorvido no sólido de referência. Uma isoterma fornece a relação necessária entre a pressão e o volume adsorvido neste padrão. A adsorção na referência é escrita como uma adsorção padrão reduzida na forma α_s como:

$$\alpha_s = (v_{ref}(P))/v_{0,4ref} \quad (1)$$

onde $v_{ref}(P)$ e $v_{0,4ref}$ são as quantidades adsorvidas pelo sólido padrão como uma função da pressão e da quantidade adsorvida em $P/P_0 = 0,4$, respectivamente. A **Figura 1** mostra um exemplo de gráfico α_s obtida neste trabalho.

Os dados de adsorção em baixas pressões podem ser empregados para avaliar a área superficial total, S_t e o volume de microporo V_{mi} , de acordo com a seguinte expressão:

$$V = V_{mi} + \eta_1 \alpha_s \quad (2),$$

onde η_1 e V_{mi} são, respectivamente, a inclinação e o intercepto com o eixo y da porção linear do gráfico α_s . O limite inferior dessa região corresponde à pressão relativa na qual possíveis microporos estejam completamente preenchidos pelo adsorbato.

Quando não existem microporos em uma dada amostra, o intercepto ocorre na origem. O limite superior também é imposto para excluir a pressão onde se inicia o processo de condensação capilar nos mesoporos primários, usualmente, α_s de 0,7 é apropriado. O intercepto V_{mi} fornece a quantidade de adsorbato nos microporos e pode ser empregado para calcular o volume de microporos $V_{mi} = V_{mi} C_f$, onde C_f é o fator de conversão de volume entre os estados líquido e gasoso do adsorbato. O coeficiente angular η_1 está relacionado à área da superfície total, S_T , através da expressão:

$$S_T = \eta_1 S_{BET,ref} V_{0,4,ref} \quad (3)$$

onde $S_{BET,ref}$ é a área BET e $V_{0,4,ref}$ é o volume adsorvido na pressão relativa 0,4 para o adsorvente de referência.

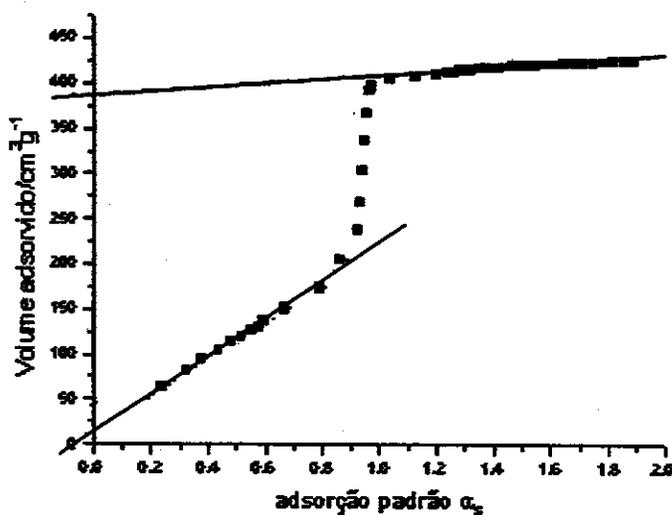


Figura 1- Gráfico α_s representativo das amostras obtidas, onde são observadas as regiões linearizadas em altas e baixas pressões.

A região de pressão mais alta, onde α_s é maior do que 0,7, pode ser empregada para o cálculo do volume de mesoporos primários, V_p , e no cálculo da área superficial externa, S_x , que é a área superficial de mesoporos secundários e macroporos. Esta região pode ser descrita pela expressão:

$$V = V_p + \eta_2 \alpha_s, \quad (4)$$

onde o intercepto V_p é o volume de mesoporos primários ($V_p = V_p \cdot C_f$) e o coeficiente angular é η_2 , o qual está relacionado à área superficial externa S_x , através da relação:

$$S_x = \eta_2 S_{\text{BET, ref}} / V_{0,4, \text{ref}} \quad (5)$$

O volume total de poros, V_T , foi calculado em um único ponto de adsorção, onde a pressão relativa é máxima, considerando-se que o poro estava cheio com o nitrogênio no estado líquido. Neste caso, empregou-se o fator de conversão entre os estados gasoso e líquido do nitrogênio, C_f , a -196°C que tem um valor de $0,0015468\text{ cm}^3$ nas CNTP.

Conhecendo-se o valor total de volume poros, o valor do volume de microporos e o valor de mesoporos primários, ambos calculados pelo método α_s [111], calculou-se o volume de mesoporos secundários, V_{sec} , através da seguinte relação:

$$V_{\text{sec}} = V_T - V_p - V_{\text{mi}} \quad (6)$$

Para o cálculo de diâmetro de mesoporo primário, W_d , foi empregado o modelo geométrico, desenvolvido por Kruk e Jaroniec [112], que propuseram a expressão (6) para se calcular o diâmetro de mesoporos de materiais que possuem uma rede infinita com poros hexagonalmente arranjados, tal qual a MCM-41.

$$W_d = c \cdot d (\rho V_p / 1 + \rho V_p)^{1/2}, \quad (7)$$

onde d é a distância interplanar, obtida pela difração de raios-X, ρ é a densidade das paredes do sólido e c é uma constante, cujo valor pode ser obtido da expressão:

$$c = (8/3^{1/2} \pi)^{1/2} \quad (8)$$

quando se assume um poro com diâmetro circular, a expressão (7) fornece um valor de 1,213.

O parâmetro de cela unitária, a_0 , que é a distância entre dois centros de poros, foi obtida da relação:

$$a_0 = 2d/3^{1/2} \quad (9)$$

Este parâmetro, no caso da MCM-41, relaciona-se com unidades de repetição compostas por organizações de tubos, os quais possuem paredes amorfas.

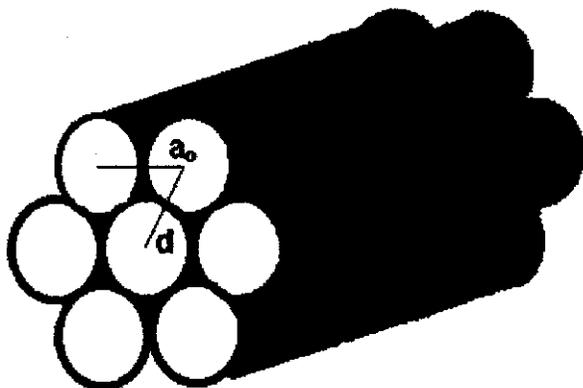


Figura 2- Organização estrutural da MCM-41 onde se observam os tubos hexagonalmente arranjados, o parâmetro da cela a_0 e a distância interplanar d .

A espessura das paredes dos mesoporos primários, b_d , foi obtida a partir da difração de raios-X e da relação:

$$b_d = a_0 - W_d, \quad (10)$$

isto é, subtraindo-se o diâmetro do poro da constante da cela.

A área interna dos mesoporos primários foi obtida a partir da relação:

$$S_p = S_T - S_x \quad (11)$$

Ressonância Paramagnética Eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é, em essência, a absorção de energia de microondas, por parte de sistemas paramagnéticos submetidos à ação de um campo magnético externo, H . Classicamente, o fenômeno é descrito por um dipolo magnético μ que ao ser colocado em um campo magnético estático \vec{H}_0 , sofre um torque τ que tentará alinhar $\vec{\mu}$ a \vec{H}_0 . Isso provoca alteração do ângulo θ representado na **Figura 1**. Nesta situação, a energia do sistema dipolo campo será dado por:

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = \mu \cdot H_0 \cos\theta$$

A ação do torque variará o momento angular \vec{L} do sistema considerado que passará a precessionar em torno de H_0 com uma frequência angular ω_0 ($\omega_0 = \gamma H_0$), dita frequência de Larmor. γ é a constante giromagnética que dá a proporcionalidade entre $\vec{\mu}$ e \vec{L} .

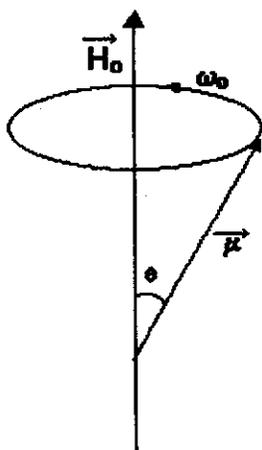


Figura 1- Precessão de um dipolo magnético sobre o eixo de um campo magnético externo (H_0).

Durante a precessão, os componentes do vetor \vec{L} num sistema de eixos perpendiculares a \vec{H}_0 terão valores oscilatórios de forma que se aplicarmos um campo magnético \vec{H}_1 (da radiação de microondas) oscilante e perpendicular a \vec{H}_0 , o dipolo magnético absorverá energia, provocando variações no ângulo θ , de θ para $-\theta$, **Figura**

2. Essa absorção será máxima quando a frequência de oscilação de H_1 coincidir com a frequência de precessão do dipolo. Esta condição é denominada condição de ressonância.

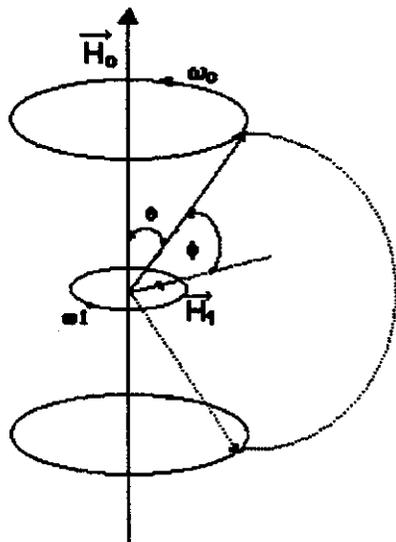


Figura 2- Diagrama vetorial para a precessão de um dipolo magnético sob influência de um campo magnético estático \vec{H}_0 e um campo magnético girante H_1 .

A equação de movimento de Bloch para este sistema é:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H}$$

onde: \vec{M} = momento de dipolo magnético por unidade de volume.

\vec{H} = campo instantâneo resultante da composição dos vetores \vec{H}_0 e \vec{H}_1 .

Resolvendo esta equação obtém-se:

$$X = X' + iX''$$

onde: X = susceptibilidade magnética.

X' = componente dispersivo de X e é importante somente para materiais metálicos.

X'' = componente absorptivo de X .

Nos casos das amostras estudadas aqui, somente X'' é importante:

$$X'' = 1/2 [X_0 \omega T_2 / (1 + (\omega_1 - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1 T_1 T_2)]$$

onde $X_0 = M_0/H_0$ susceptibilidade magnética para o caso estático.

T_1 = tempo de relaxação spin-rede.

T_2 = tempo de relaxação spin-spin.

ω_1 = frequência de oscilação de \vec{H}_1 .

$H_1 =$ amplitude de \vec{H}_1 .

A equação para X'' em função de H_0 é representada pela Figura 3.

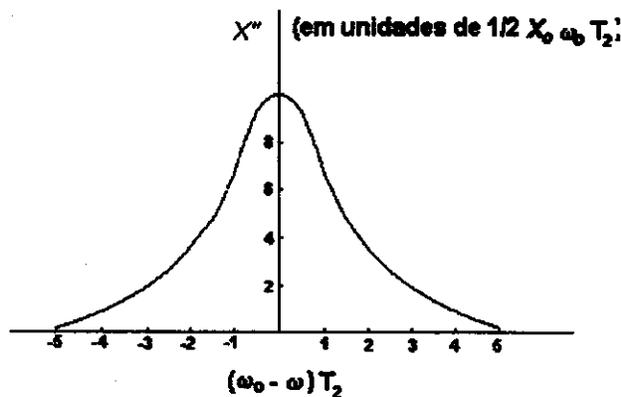


Figura 3- Curva que representa a componente absorptiva da susceptibilidade magnética.

Nas medidas de EPR obtém-se essa curva em função de \vec{H}_0 porque o arranjo experimental é construído de modo a manter fixa a frequência ω_1 , variando-se o módulo de \vec{H}_0 . Além disso, o campo \vec{H}_0 é modulado por um campo alternado \vec{H}_m , a fim de melhorar a qualidade de detecção. Desta forma obtém-se a derivada da curva de absorção de microondas como mostrado na Figura 4.

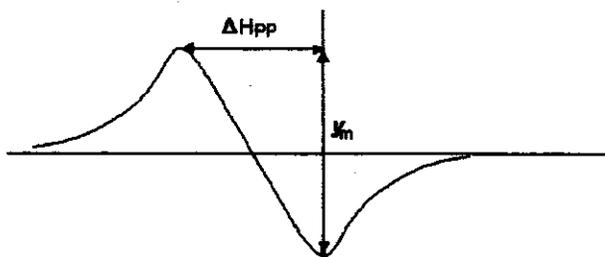


Figura 4- Derivada da absorção em função de H_0 , com ω_1 fixo.

Obtém-se uma linha com largura finita, H_{pp} , devido à variabilidade dos valores dos campos magnéticos locais por:

- não homogeneidade do campo estático \vec{H}_0 .
- interação entre os sistemas de spins ou entre as vizinhanças.

Do ponto de vista quântico, os dipolos magnéticos ou spins, ao absorverem energia, assumirão um número finito de orientações (θ), caracterizando as regras de seleção do sistema.

As regras de seleção podem ser descritas em unidades de M_s e M_l , números quânticos magnéticos eletrônicos e nucleares, respectivamente. Seus possíveis valores são $\Delta M_s = \pm 1$ e $\Delta M_l = 0$.

Sendo $\Delta M_s = \pm 1$, a absorção de energia provoca uma mudança na magnetização do spin. Considerando ainda que a regra de seleção para a transição de dipolo magnético ($\Delta M_s = \pm 1$) exige que a radiação incidente seja polarizada, podemos fazer $H_1 \perp H_0$ para maximizar a transição.

No caso simples onde não há interação do spin do elétron com o do núcleo, a energia do sistema spin-campo magnético fica:

$$E = -g \beta H_0 M_s, \text{ onde:}$$

g = fator g de Landé

β = magneton de Bohr

M_s = números quânticos magnéticos eletrônicos

Nos sólidos, os elétrons desemparelhados, causadores de ressonância, sofrem interações com outros elétrons e com o núcleo. Na presença de um campo magnético, estas interações, que contribuem para a energia total do íon, podem ser descritas pela hamiltoniana geral:

$$H = H^0 + H_{DE} + H_{L-S} + H_{S-S} + H_z + H_{hf} + H_Q + H_n + H_e$$

H^0 = energia coulombiana (10^5 cm^{-1}).

H_{DE} = energia eletrostática devido ao campo cristalino (10^4 cm^{-1}).

H_{L-S} = energia de interação spin-órbita ($10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

H_{S-S} = energia de interação spin-spin (1 cm^{-1}).

H_z = energia Zeeman, energia de interação do elétron com o campo magnético externo ($0,3$ a $1,0 \text{ cm}^{-1}$).

H_{hf} = energia de interação dipolo-dipolo devido ao acoplamento entre o elétron e os momentos elétrico e magnético do núcleo (10^{-1} a 10^{-3} cm^{-1}).

H_Q = energia de quadrupolo elétrico ou maior interação eletrostática entre o elétron e o núcleo.

H_n = energia de Zeeman nuclear, interação do núcleo com o campo magnético externo (10^{-4} cm^{-1}).

H_e = energia de efeito de troca entre dois tipos de elétrons.

No experimento de ressonância paramagnética eletrônica a energia incidente é da ordem de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Portanto, os termos desta hamiltoniana considerados nesta espectroscopia são:

H_{S-S}, H_z, H_{hf}

Os metalossilicatos preparados neste trabalho constituem-se de átomos de Fe^{3+} dispersos em uma matriz de sílica, portanto a interação spin-spin, H_{S-S} é desprezível. Nestes casos, a interação hiperfina, H_{hf} , não existe (Fe^{3+} , $I=0$). Entretanto, estes íons estão localizados em sítios onde o campo elétrico local é significativo e apresenta distorções da simetria cúbica. Deste modo, a hamiltoniana para esses sistemas é:

$$H = H_z + H_{DE} \text{ onde } H_z = g_{ij}\beta H_i S_i$$

H_z = hamiltoniano do termo Zeeman

β = magneton de Bohr

g_{ij} = tensor giroscópico

H_i = vetor campo magnético estático

S_i = vetor de spin eletrônico e,

$$H_{DE} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + D[S_z^2 - (S/3)(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

O primeiro termo refere-se à simetria cúbica, B_4 é uma constante que depende da parte radial do íon e O_4^0 e O_4^4 são operadores de Stevens. O segundo termo envolve a distorção axial e o último termo, a distorção rômica da simetria cúbica. As constantes D e E são parâmetros de distorção axial e rômica da simetria cúbica, respectivamente.

O íon Fe(III) é $3d^5$ e como estes são subníveis incompletos e externos, sofrem grande influência do campo cristalino imposto pelos ligantes, assim, a hamiltoniana expressa por:

$H = H_{DE} + H_z$ descreve adequadamente estes sistemas.

Se D e E são desprezíveis, ressonância com g isotrópico e com valores próximos de 2 são esperados. Porém, nos casos estudados as distorções não são desprezíveis, são comparáveis aos termos de Zeeman. A aplicação da teoria do campo ligante mostra que a energia de Zeeman remove a degenerescência dos termos do estado fundamental 2T_2 . A aplicação do hamiltoniano às funções de onda destes íons fornece valores de g e espaçamentos entre níveis de energia dependentes da razão D/E, para o campo magnético paralelo às direções x, y e z.

Para o Fe(III), a aplicação do operador hamiltoniano leva a três dubletos, conhecidos como dubletos de Kramer e representados por DK na Figura 5.

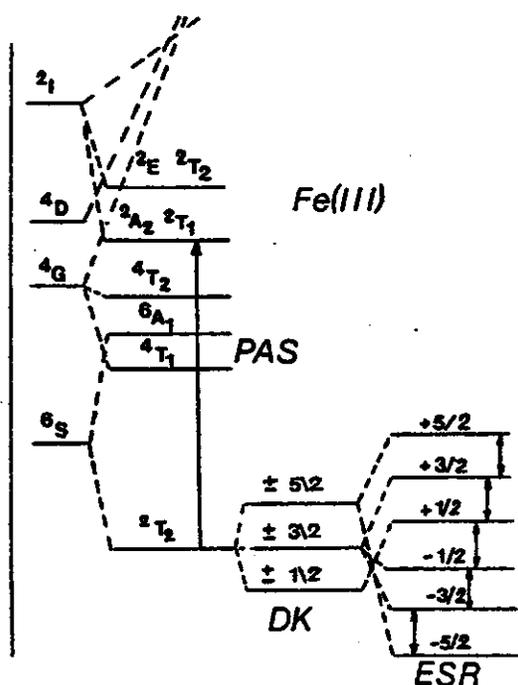


Figura 5- Desdobramento do termo fundamental 2T_2 do Fe(III) por influência do campo cristalino e da interação de Zeeman.

1.0- Obtenção do fator giromagnético de Landé (g) através da resolução (diagonalização) da matriz hamiltoniana de spin.

1.1- Situação de campo cristalino forte e spin alto

Supondo que o íon Fe(III) esteja num campo cristalino cúbico, ou seja, sem perturbação, o sistema pode ser descrito por uma equação hamiltoniana do tipo:

$$H = H_z + H_{DE} \quad (1)$$

onde:

- H_z é o termo da interação de Zeeman
- H_{DE} é o termo que descreve o campo cristalino, sendo D e E, respectivamente, os parâmetros de distorção axial e rômbrica da simetria cúbica:

$$H_{DE} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + D(S_z^2 - 1/3S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

É importante lembrar que os termos de interação com o momento angular orbital não aparecem porque, neste caso, $L^2 = 0$, o que implica que o termo de simetria cúbica regular e a interação spin-órbita não afetam os níveis de energia. Portanto, para o sistema em questão o hamiltoniano a ser resolvido reduz-se a :

$$H_{DE} = D(S_z^2 - 1/3S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Fazendo $X=D/E$, onde $\{X; -\infty, +\infty\}$, e empregando-se considerações de simetria cúbica, este intervalo pode ser reduzido a $\{X; 3, -\infty\}$. Ainda redefinindo, temos $X=D/E = X_0/1 - |X_0|$ e os limites ficam $\{X_0; 0,75, 1\}$

Aplicando-se o operador hamiltoniano de distorção nos autoestados de $j = 5/2$, obtém-se três dubletos (D_x) cujos autoestados e autovalores dependem de X_0 , como mostra a **Figura 6**.

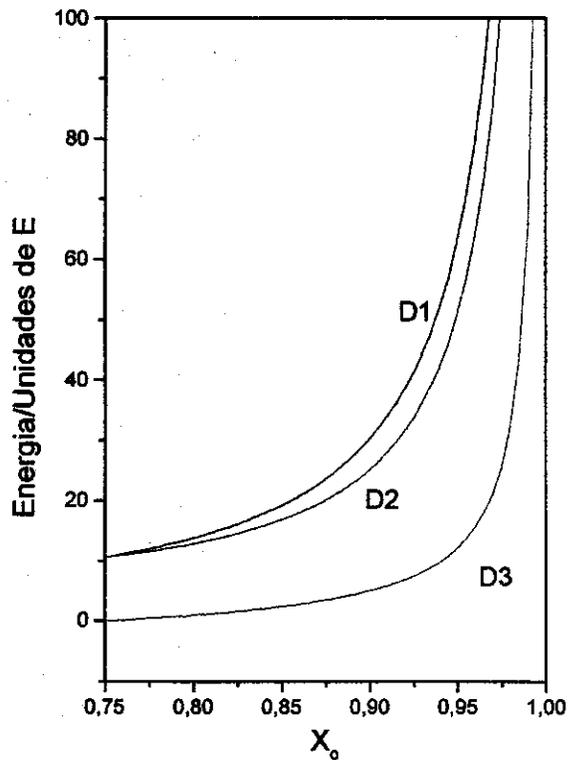


Figura 6- Valores de X_0 para os três dubletos de Kramer.

Obtidos os três dubletos, pode-se aplicar o hamiltoniano de interação Zeeman, H_z , como perturbação sobre cada um deles individualmente.

Em cada dubleto, aplica-se a interação de Zeeman escolhendo somente as direções espaciais (x,y,z), então o hamiltoniano de interação ficará representado como:

$$H_x = (\beta g_e \vec{H} \cdot \vec{S})_x = \beta H(S_+ + S_-)$$

$$H_y = (\beta g_e \vec{H} \cdot \vec{S})_y = \beta H(S_+ + S_-)$$

$$H_z = (\beta g_e \vec{H} \cdot \vec{S})_z = \beta H S_z$$

em que cada uma das equações descritas anteriormente contribue com um valor de g em cada uma das três direções espaciais.

O cálculo destas equações resultou nos mapas dos valores de g registrados nas Figuras 7a, 7b e 7c, respectivos a cada um dos dubletos resolvidos.

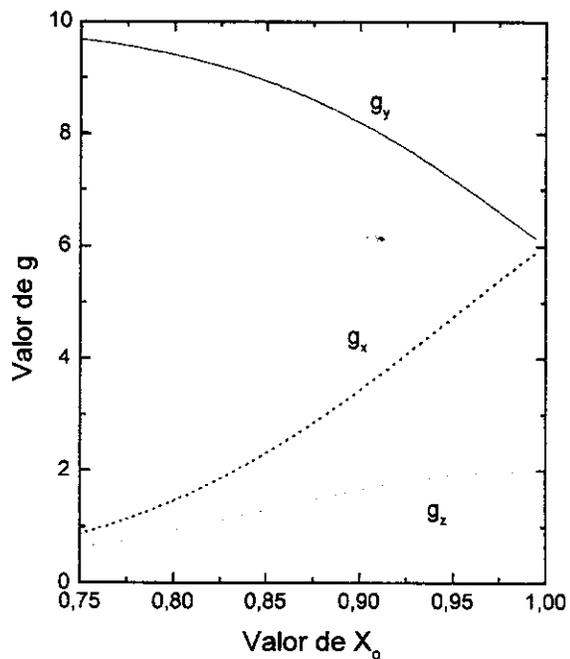


Figura 7a- Valores possíveis de g para o dupletto fundamental (energia mínima).

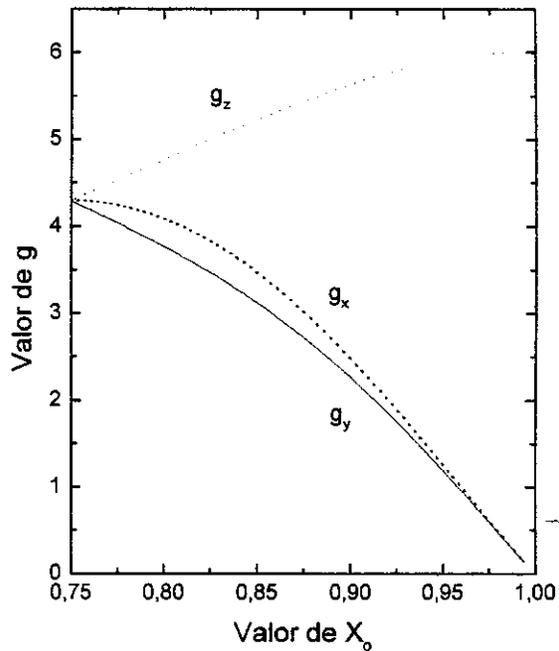


Figura 7b- Valores possíveis de g para o dupletto com energia intermediária.

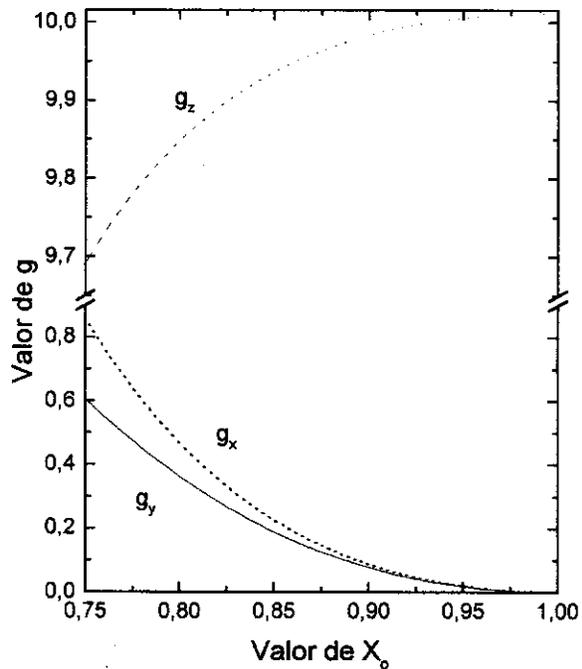


Figura 7c- Valores possíveis de g para o dupletto com energia máxima.

Como exemplo, para $X_0 \approx 0,93$, ou seja, $D \approx 13E$ encontramos que $g_x = 4,3$, $g_y = 7,6$ e $g_z = 2,0$ no dubleto fundamental, **Figura 7a**. Cada valor de X_0 representa uma relação de distorção D/E axial rômica da simetria cúbica nos diversos sítios de Fe^{3+} .