



FRANCISCA SOLÂNEA DE OLIVEIRA RAMOS

**ESTRUTURAS 3D A PARTIR DE ESTRUTURAS 2D:
TRANSFORMAÇÕES HIDROTÉRMICA E TOPOTÁTICA**

**CAMPINAS
2012**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

FRANCISCA SOLÂNEA DE OLIVEIRA RAMOS

**ESTRUTURAS 3D A PARTIR DE ESTRUTURAS 2D:
TRANSFORMAÇÕES HIDROTÉRMICA E TOPOTÁTICA**

ORIENTADORA: PROFA. DRA. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
APRESENTADA AO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR FRANCISCA SOLÂNEA DE OLIVEIRA RAMOS, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE.

Assinatura da Orientadora

Campinas
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

R147e Ramos, Francisca Solânea de Oliveira (1985-).
Estruturas 3D a partir de estruturas 2D:
transformações hidrotérmica e topotática / Francisca
Solânea de Oliveira Ramos. – Campinas, SP: [s.n.],
2012.

Orientadora: Heloíse de Oliveira Pastore.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Silicatos lamelares. 2. Zeólitos. 3. Transformação
hidrotérmica. 4. Transformação topotática. I. Pastore,
Heloíse de Oliveira. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: 3D structures from 2D ones: hydrothermal and topotactic transformation

Palavras-chave em inglês:

Layered silicates
Zeolites
Hydrothermal transformation
Topotactic condensation

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Heloíse de Oliveira Pastore [Orientadora]
Vera Regina Leopoldo Constantino
Ana Flávia Nogueira

Data de defesa: 26/07/2012

Programa de pós-graduação: Química

Dedicatória

À minha querida mãe, Zilma de O. Ramos (*in memoriam*), por todo amor incondicional, dedicação, carinho e ensinamentos.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa concedida.

A Deus, por seu amor, por estar sempre comigo, não me deixando fraquejar diante das dificuldades, e por me permitir alcançar meus objetivos;

Aos meus pais, João e Zilma, pelo amor incondicional, pelo carinho, pelo companheirismo, cumplicidade, pelos valiosos conselhos, pelas lições de vida, por sempre terem acreditado em mim e por nunca, em momento algum, medirem esforços para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Eles são os principais responsáveis por eu ter chegado até aqui;

Aos meus irmãos, Ernesto (o Maninho) e Solange (a Maninha), pelo amor, carinho, grande incentivo, pela grande torcida, respeito e compreensão;

À minha cunhada Aurinete pela dedicação com meu pai após a ausência da minha mãe;

À toda minha família e amigos da família pelo carinho e grande torcida;

À Profa. Dra. Heloíse de O. Pastore, por ser uma orientadora muito presente e dedicada, pela confiança, por sua generosidade, por seus conselhos e puxões de orelha – que contribuem para o meu crescimento profissional e de me fazer uma pessoa mais forte –, pela amizade desenvolvida e bons momentos de descontração;

Aos amigos do Grupo GPM³, Hipássia Moura, Rômulo Vieira, Aline dos Ouros, Jovana Cogo, Karine Oliveira, Filipe Modesto, Eliane Januário, e Flávia Silva, por sermos uma equipe muito unida, pela amizade e companheirismo recíprocos em todos os momentos, principalmente nos momentos de entretenimento, tais como, compras, compras, compras e nossas refeições maravilhosas! Não posso esquecer também as calorosas brigas diárias com Filipe. Vale a pena também lembrar as nossas saudosas Vanessa, Luisa, Leila e Michele que tanto embalam ou já embalaram nossas manhãs e tardes nos fazendo chorar de rir;

À Erica Munsignatti (Pós-Doutoranda do GPM³) pela imensa generosidade e humildade em compartilhar conhecimentos acadêmicos, pelo carinho, atenção, confiança e pela amizade desenvolvida;

Ao Fernando Jr. Quites (Fer) pelas bobagens que conversávamos e que sempre geravam boas risadas e daí ele dizia “ai, gente, a Sol me mata de rir.”;

Ao querido Ricardo (Ric), pela amizade desenvolvida, principalmente no final do Mestrado, alguém que admiro como pessoa e como profissional;

Aos técnicos do Instituto de Química, Raquel (DRX), Anderson (RMN) e Daniel (MEV), sempre muito atenciosos; à Bel da CPG; e a todos os funcionários das oficinas (mecânica, vidraria, de refrigeração, mecânica fina, elétrica, etc.);

Aos amigos (e conterrâneos) Lívia, Pedro e Luelc por tantos momentos de grande descontração aqui em Campinas, como as nossas “reuniões”, onde bolávamos de tanto rir;

Às minhas amigas muito *darling's* Zeine e Glau, por todo carinho que vocês têm comigo;

Ao meu amigo Luiz (com z), que, apesar de chato às vezes, é um grande coração e me faz rir muito, e é um amigo com quem sempre posso contar, principalmente quando saímos pra jantar e eu esqueço a carteira;

Aos amigos Laiane e Benedito pela força, torcida e carinho;

À Gisele (Gi) pela amizade desenvolvida no final do Mestrado e por ser sempre tão carinhosa e estar na torcida pelo meu sucesso profissional e pessoal;

Às amigas Alessandra, Crisiana, Rosilene, Teresinha, Rosinha, e Renata com quem eu pude - e posso ainda contar - em muitos momentos, principalmente quando perdi minha mãe no início do Mestrado. Vocês estão no meu coração;

Aos amigos de infância e adolescência – e que continuam sendo bons amigos, amigos verdadeiros –, Erbesson, Rosimary, Cleidiane, Nilda (Cirrose), Nilda (Garrafinha) e Ariene, por momentos tão bons que já vivemos juntos;

À Vilauba, Socorro, Geovânia, Iran, Graça e Rafael que me acolheram com muito carinho em Fortaleza para que eu pudesse fazer a Graduação;

Aos queridos amigos de Graduação Wellington, Patrícia, Frank, Hellen, Jack e Fernanda pelos bons momentos de estudo, grandes discussões (acadêmicas ou não), pelas caminhadas ao R.U. (em especial Wellington, Patrícia e Hellen), pela compressão diante dos meus momentos de fúria (em especial Wellington e Frank) e pelo carinho, claro;

Aos amigos do Laboratório Langmuir, Narcísio (Narcis/Narcisinho), Rafael, Lima, Tiago, Adriano e Bárbara pela força, carinho e lealdade;

Ao Prof. Dr. Haroldo César Beserra de Paula pela oportunidade de Iniciação Científica;

À Profa. Dra. Adriana Nunes, por ter sido carinhosamente atenciosa comigo e toda a minha Turma de Graduação, em especial quando eu estava no final do Curso. Agradeço também pelo incentivo e apoio para que eu viesse fazer Pós-Graduação na Unicamp, por sua torcida para que sempre dê tudo certo e pelo seu carinho de amiga quando perdi minha mãe.

Ao aluno de pós-doutorado Lucas Ducati pelos cálculos de volume de densidade pelo Monte Carlo.

Ao Dr. Marco A. Fraga do Instituto Nacional de Tecnologia pelas medidas de porosidade

Currículo

Formação Acadêmica

2010-2012: Mestrado em andamento em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

2007 a 2010: Graduação em Química – Bacharelado
Universidade Federal do Ceará, UFC, Brasil.

2003-2006: Graduação em Tecnologia de Alimentos
Faculdade de Tecnologia Centec, Brasil.

Formação complementar

2012: Workshop Redação de Artigos Científicos em Inglês.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

2011: Catálise na Área do Petróleo: Panorama e Desafios.

2008: Extensão universitária em FRANCÊS.
Casa de Cultura Francesa.

Produção bibliográfica

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. F. Solanea O. Ramos; Alcineia C. Oliveira, PhD. Conversão do Glicerol à acroleína sobre peneiras moleculares. In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercossul, 2009, Armações dos Búzios. 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercossul, 2009. p. 433-434.

Resumos publicados em anais de congressos

1. Professor Doutor Haroldo César B. Paula; Luewton Lemos Felício Agostinho; F. Solanea O. Ramos; Rafaela Gonzaga Silva. Produção de anti-evaporantes químicos à base de surfactantes e estudo dos efeitos da sua aplicação no processo evaporativo. In: 8ª Excetec-Exposição Christus de Ciência e Tecnologia, 2008, Fortaleza. Feira de Trabalhos Científicos para alunos de Ensino Médio e do Ensino Tecnológico. Fortaleza: Gráfica e Editora LCR, 2008. p. 29-29.

Apresentações de Trabalho

- F. Solanea O. Ramos; Heloise O. Pastore. Zeólitos a partir de Precursores Lamelares: zeólito Mordenita (MOR) obtido do lamelar Na-RUB-18. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- F. Solanea O. Ramos; Alcineia C. Oliveira, PhD . Conversão Catalítica do Glicerol à Acroleína sobre peneiras moleculares. 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- Fernanda Matoso Sombra; F. Solanea O. Ramos; Rafaela Gonzaga Silva; Luewton Lemos Felício Agostinho . PRODUÇÃO DE ANTIEVAPORANTES QUÍMICOS A BASE DE MATRIZES POLIMÉRICAS REGIONAIS E ESTUDO DOS EFEITOS DA SUA APLICAÇÃO NO PROCESSO EVAPORATIVO. 2009.

Participação em eventos

- 16 Congresso Brasileiro de Catálise. Zeólitos a partir de Precursores Lamelares: zeólito Mordenita (MOR) obtido do lamelar Na-RUB-18. 2011. (Congresso).
- 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercossul. Apresentação em pôster. 2009. (Congresso).
- XXVIII Encontro de Iniciação Científica. Conversão do glicerol à acroleína sobre peneiras moleculares. 2009. (Encontro).

Resumo

A aplicação dos silicatos lamelares como catalisadores apresenta como limitações as baixas área superficial e acidez, porém, esses sólidos têm como principais propriedades a reatividade dos grupos Si-OH e Si-O⁻Na⁺ da superfície de suas lamelas e sua capacidade de troca iônica. Em função disso, esses sólidos podem sofrer uma variedade de modificações em sua superfície e em seu espaço lamelar e até passar de uma estrutura 2D para uma estrutura 3D. As lamelas do silicato lamelar Na-RUB-18, além de serem recobertas por Si-OH e Si-O⁻, são constituídas de cavidades de quatro anéis de cinco membros [5⁴], presentes tanto no RUB-24 quanto na MOR, assim como em outros zeólitos, indicando que tal lamelar seja potencial precursor de estruturas zeolíticas. Por tais motivos, o presente trabalho teve como objetivo estudar e descrever como o Na-RUB-18 se transforma nas estruturas zeolíticas MOR e RUB-24, por processos hidrotérmico e topotático, respectivamente, e como essas estruturas 2D e 3D se relacionam. A gradual aproximação das lamelas do Na-RUB-18 e conseqüente condensação dos grupos Si-OH, ou seja, unidades Q³ ([O₄Si]₃Si-OH), ocasiona a formação de ligações Si-O-Si, unidades Q⁴ ([O₄Si]₄-Si), gerando a estrutura 3D. No caso do zeólito MOR, esse processo é induzido pela adição de uma fonte de alumínio, Al[OCH(CH₃)₂]₃ ou Na₂Al₂O₄. O presente trabalho também investiga a etapa de aproximação das lamelas do Na-RUB-18, ocasionando na sua condensação em RUB-24. A condensação das lamelas do precursor lamelar no RUB-24 via processo topotático é conduzida por um agente direcionador de estrutura, o íon trietilenotetramônio, comprovando que tal processo, como a transformação hidrotérmica, não acontece aleatoriamente.

Abstract

The application of the layered silicates in heterogeneous catalysis has limitations such as low surface area and acidity. However, these solids also have ion exchange capacity and their surfaces can be covalently modified with silylation reagents. As a result, they can undergo a variety of surface changes yielding modifications in interlayer space and in the structure lamellar that may even cause collapse of a 2D structure to a 3D. The framework of layered silicate Na-RUB-18 is composed of four five-membered rings, $[5^4]$ and its surface made of Si-OH and Si-O⁻Na⁺. The $[5^4]$ cage is a building unit also found in zeolitic structures, as RUB-24 and MOR, indicating that the structure of Na-RUB-18 contains important elements of microporous materials structures and should be regarded as a potential precursor structure to the three-dimensional four-connected microporous framework silicates. This work aimed of studying and describing the transformations of the Na-RUB-18 into MOR and RUB-24 by hydrothermal and topotactic process, respectively. The gradual reduction of interlayer distance of the Na-RUB-18 led to the condensation of the Si-OH groups, Q³ units ($[\text{O}_4\text{Si}]_3\text{Si-OH}$), forming Si-O-Si bonds, Q⁴ units ($[\text{O}_4\text{Si}]_4\text{-Si}$), i.e., a 3D structure. In the preparation of MOR zeolite by hydrothermal transformation, the process is conducted through addition of an aluminum source, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ or $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. This work also investigated the formation of RUB-24 through Na-RUB-18 collapsing. The topotactic reaction between Si-OH groups of the lamellar precursor was conducted by a structure-directing agent, triethylenetetrammonium ion, proving that this process, as the hydrothermal transformation, does not occur randomly.

Lista de Figuras

- Figura 1.** Representação das estruturas dos silicatos lamelares (a) kanemita, (b) makatita e (c) CsHSi_3O_73
- Figura 2.** Representação da (a) estrutura do silicato lamelar Na-RUB-18, (b) seu arranjo lamelar e (c) sua microscopia eletrônica de varredura. •Si, •O e •H. Adaptado de Borowski *et al*.....4
- Figura 3.** Representação esquemática da modificação da superfície de um silicato lamelar através da reação de substituição nucleofílica de seus grupos silanóis com agente sililante $(\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (3-aminopropiltripropoxisilano). Adaptado de Takahashi *et al* e Wang *et al*.....6
- Figura 4.** Representação esquemática de troca iônica em um silicato lamelar com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTMA^+Br^-) que pode se orientar de três formas diferentes no espaço interlamelar8
- Figura 5.** Representação esquemática da pilarização de um silicato lamelar com tetraetoxisilano (TEOS)9
- Figura 6.** Representação esquemática de obtenção de um compósito intercalado e esfoliado, utilizando um polímero 10
- Figura 7.** Projeção das estruturas cristalinas do (a) silicato lamelar RUB-39 do (b) zeólito RUB-41 no plano yx 14
- Figura 8.** Representação da cavidade com quatro anéis de cinco membros 14
- Figura 9.** Representação da estrutura cristalina dos zeólitos MFI, MEL, MOR e FER e cavidades de quatro anéis de cinco membros $[5^4]$ em destaque 15

Figura 10. Representação das etapas de (a) funcionalização do silicato lamelar Na-RUB-18 com alquiltriclorosilano (ROSiCl_3 , R=alquil), (b) hidrólise dos grupos Si-Cl e Si-OR e (c) condensação dos grupos Si-OH gerados na etapa de hidrólise para obter um sólido tridimensional. Adaptado de Mochizuki <i>et al.</i>	18
Figura 11. Representação da estrutura do RUB-24.	19
Figura 12. Representação da estrutura de uma rede de um aluminossilicato	23
Figura 13. (a) Algumas unidades secundárias de construção (USC's). As letras C designam ciclos, DxR significam anéis duplos de x membros, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado. (b) Algumas unidades poliédricas de construção. Cavernidade α ; cavernidade β ; cavernidade γ ; e a cavernidade ϵ . Adaptado de Giannetto	24
Figura 14. Ilustração das celas unitárias dos zeólitos Y, A e sodalita e suas unidades de construção D6R e a cavernidade β . Adaptado de Giannetto	25
Figura 15. Representação esquemática de seletividade de forma a moléculas reagentes.	26
Figura 16. Representação esquemática de seletividade de forma a produtos <i>o</i> -, <i>m</i> -, e <i>p</i> -xilenos nos (a) microporos das cavernidades de 10MR do zeólito MCM-22 e (b) nas cavernidades de 12 MR do ITQ-2.....	27
Figura 17. Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis quando átomos de Si são substituídos por átomos de Al: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação de amônia e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis. Adaptado de Brandenberger <i>et al.</i>	28
Figura 18. Autoclave de aço inoxidável e copo de Teflon	30

Figura 19. Representação esquemática das etapas da síntese hidrotérmica de um zeólito, envolvendo a (a) formação da fase amorfa primária, (b) fase amorfa secundária e (c) obtenção da estrutura final. Adaptado de Cundy <i>et al.</i>	31
Figura 20. Representação da cela unitária do zeólito MOR e seus sítios T no plano [001] (a) e a projeção ab, mostrando seus parâmetros de rede e diâmetro de poro (b). Adaptado de http://iza-online.org e Su <i>et al.</i>	35
Figura 21. Representação esquemática das estruturas do MCM (P), MCM-22, MCM-36 e ITQ-2. Adaptado de Díaz <i>et al.</i> e Kim <i>et al.</i>	39
Figura 22. Representação das estruturas do germanossilicato de topologia UTL (IM-12), do silicato lamelar precursor IPC-1P das estruturas obtidas a partir deste: IPC-1SW, IPC-1 e IPC-2. Adaptado de Roth <i>et al.</i>	41
Figura 23. Modos de estiramento simétrico (a) e antissimétrico (b) de vibrações internas dos tetraedros de silício [SiO ₄].	48
Figura 24. Modos de estiramento de vibrações externas sensíveis ao tipo de estrutura zeolítica.	49
Figura 25. Desdobramento de energia. Adaptado de Pople <i>et al.</i>	50
Figura 26. Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno de um campo magnético. Adaptado de Stejskal <i>et al.</i>	50
Figura 27. Isotermas de do tipo I ao tipo VI	53
Figura 28. Difratoograma de raios X do precursor Na-RUB-18.	57
Figura 29. Espectro de absorção da região do infravermelho médio do silicato lamelar Na-RUB-18 preparado neste trabalho.....	58

Figura 30. Espectro de RMN de ^{29}Si do silicato lamelar Na-RUB-18 preparado neste trabalho	60
Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do silicato lamelar Na-RUB-18 preparado neste trabalho.....	61
Figura 32. Termogravimetria do silicato lamelar Na-RUB-18 sob atmosfera de N_2	62
Figura 33. Ilustração das moléculas de água coordenadas aos íons Na^+ no espaço interlamelar do Na-RUB-18 que formam ligações de hidrogênio com grupos silanóis da superfície lamelar. Em cada cluster de Na^+ hidratado nesta figura, as moléculas de água na posição vertical representam as duas moléculas de água na posição axial enquanto aquelas na posição horizontal representam as quatro moléculas de água em posição equatorial.....	62
Figura 34. Difractogramas de raios X das mostras de (a) Na-RUB-18; (b) TETA^+ -RUB-18, cuja troca iônica foi realizada a 90°C (TR90) e (c) TETA^+ -RUB-18, cuja troca iônica foi realizada a 45°C (TR45)	64
Figura 35. Ilustração do íon trietilenotetramônio TETA^+ e suas dimensões, obtidas por nível teórico B3LYP/aug-cc-pVDZ, incluindo efeito de solvente pelo método IEFPCM em nível DFT e posterior cálculo de volume de densidade pelo Monte Carlo.....	64
Figura 36. Representação esquemática do efeito turbostrático causado no RUB-18 e em detalhe a representação da estrutura cristalina de cada lamela	65
Figura 37. Espectros das amostras (a) Na-RUB-18, (b) TR90 e (c) TR45	67
Figura 38. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de (a) Na-RUB-18 e de TETA^{4+} -RUB-18, (b) TR45 e (c) TR090.....	70
Figura 39. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de TETA^+ -RUB-18, (a) e (b) TR45 e (c) e (d) TR90	71

Figura 40. Difratoformas de raios X do (a) precursor Na-RUB-18 e das amostras de mordenita preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (b) após 7 dias (MRI14), (c) após 8 dias (MRI15), (d) após 9 dias (MRI16), (e) após 10 dias (MRI17), (f) após 12 dias (MRI19), (g) após 13 dias (MRI20) e (h) após 14 dias (MRI21) da adição da fonte de alumínio; e o (i) difratograma padrão do zeólito mordenita..... 74

Figura 41. Difratoformas de raios X do (a) do precursor Na-RUB-18 e das amostras de mordenita preparadas com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$: (b) após 7 dias (MRA14), (c) após 8 dias (MRA15), (d) 9 dias (MRA16); (e) 10 dias (MRA17); (f) 11 dias (MRA18); (g) 12 dias (MRA29), (h) 13 dias (MRA20) após a adição da fonte de alumínio e o (i) difratograma padrão do zeólito mordenita..... 75

Figura 42. Difratoformas de raios X do (a) precursor Na-RUB-18 e das amostras de mordenita preparadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: (b) após 7 dias, (c) após 10 dias, (d) após 11 dias, (e) após 13 dias e (f) após 14 dias da adição da fonte de alumínio; (g) e o difratograma padrão do zeólito mordenita..... 76

Figura 43. Espectros de FTIR do (a) Na-RUB-18 e das amostras de mordenita preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 7 dias (MRI14), (b) após 8 dias (MRI15), (c) após 11 dias (MRI18), (d) após 13 dias (MRI20) e (e) após 14 dias (MRI21) da adição da fonte de alumínio; e da (f) amostra de mordenita preparada com $\text{Na}^2\text{Al}_2\text{O}_4$, após 13 dias (MRA20) da adição da fonte de alumínio..... 79

Figura 44. Espectros de infravermelho das amostras (a) Na-RUB-18, (b) MRI21 e (c) MRA20 na região de $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$. (1) Vibrações internas - insensíveis à estrutura; (2) vibrações externas - sensíveis à estrutura..... 80

Figura 45. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de mordenita preparada com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 7 dias, (b) após 8 dias, (c) após 11 dias, (d) após 13 dias e (e) após 14 dias da adição da fonte de alumínio; (f) e da mostra de mordenita preparada com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, após 13 dias da adição da fonte de alumínio..... 82

Figura 46. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras das mostras preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 7 dias, (b) após 8 dias, (c) após 11 dias, (d) após 13 dias e

(e) após 14 dias da adição da fonte de alumínio; (f) e da mostra de mordenita preparada com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, após 13 dias da adição da fonte de alumínio..... 83

Figura 47. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras de mordenita (a) MRA20 e (b) MRI21. Símbolos preenchidos: adsorção; símbolos vazios: dessorção 84

Figura 48. Curvas de TPD de NH_3 obtidas das amostras de H-MOR (a)MRI21 e (b) MRA20, preparadas neste trabalho. 86

Figura 49. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 7 dias (MRI14), (b) após 8 dias (MRI15), (c) após 11 dias (MRI18), (d) após 12 dias (MRI19), (e) após 13 dias (MRI20) e (f) após 14 dias (MRI21) da adição da fonte de alumínio..... 89

Figura 50. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras preparadas com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$: (a) após 7 dias (MRA14), (b) após 8 dias (MRA15), (c) 9 dias (MRA16); (d) 10 dias (MRA17); (e) 11 dias (MRA18) e (f) 13 dias (MRA20) após a adição da fonte de alumínio..... 91

Figura 51. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras preparadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: (a) após 7 dias (MRS14), (b) após 10 dias (MRS17), (c) após 11 dias (MRS18), (d) após 13 dias (MRS20) e (e) após 14 dias (MRS21) da adição da fonte de alumínio. 91

Figura 52. Representação esquemática da mudança de morfologia durante o processo de transformação hidrotérmica do Na-RUB-18 em mordenita, induzida pela adição de $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ou $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Adaptado de Zhang *et al.*..... 92

Figura 53. Termogravimetria e sua derivada da amostra de mordenita preparada com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ após 14 dias da adição da fonte de alumínio (MRI21)..... 93

Figura 54. Termogravimetria e sua derivada da amostra de mordenita preparada com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ após 13 dias da adição da fonte de alumínio (MRA20). 94

Figura 55. (a) Relação entre as estruturas Na-RUB-18 e da mordenita. Os íons Na ⁺ estão omitidos. A linha azul indica uma cela unitária do Na-RUB-18, (b) a lamela A sofre uma rotação de 180° nos eixos <i>a</i> e <i>c</i> . A lamela B sofre uma rotação de 180° em relação a ao eixo <i>a</i> e ambas se ligam através de ligações de oxigênio, formando anéis de 4 e 8 membros (detalhe m vermelho); as lamelas adjacentes C e D e as lamelas A e B se aproximam, demonstrando a formação da estrutura tridimensional do zeólito MOR (em destaque o anel de 8 membros).....	95
Figura 56. Difratoformas de raios X das mostras de RUB-24 obtidas a (a) 500 °C durante 24 h (TRC1); a (b) 600 °C durante 24 h (TRC2) e a (c) 650 °C durante 48 h (TRC3).	97
Figura 57. Difratoforma de raios X do RUB-24 obtido por Oumi <i>et al.</i>	98
Figura 58. Difratoforma de raios X do RUB-24 obtido por Gies <i>et al.</i>	98
Figura 59. Difratoforma de raios X do RUB-24 obtido por Ikeda <i>et al.</i>	98
Figura 60. Difratoformas de raios X da amostra TETA ⁺ -RUB-18 (TR90) à (a) temperatura ambiente e nas temperaturas de (b)100 °C, (c) 125 °C, (d) 150 °C, (e) 175 °C, (f) 200 °C, (g) 300 °C, (h) 400 °C e (i) 500 °C.....	100
Figura 61. Difratoformas de raios X do tratamento térmico para obter o RUB-24 após (a) 5, (b) 10 e (c) 20 h de tratamento térmico a 500 °C.....	100
Figura 62. Espectros de FTIR das amostras de (a)Na-RUB-18 e RUB-24 obtidas com calcinação a (b) 500°C durante 24h; e a (c) 600°C durante 24h.....	102
Figura 63. Espectros de RMN de ²⁹ Si das amostras de TETA ⁴⁺ -RUB-18: (a) TR90 e (b) TR45; e de RUB-24 obtidas a (c) 500 °C durante 24h (TRC1) (d) a 600 °C durante 24h (TRC2), a (e) 650 °C durante 48h (TRC3) e; da amostra obtida através (f) da calcinação <i>in situ.</i>	103

Figura 64. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de RUB-24 obtidas a (a) 500 °C durante 24h (TRC1); a (b) 600 °C durante 24h (TRC2) e (c) a 650 °C durante 48h (TRC3). 104

Figura 65. Curva termogravimétrica e perfis de massas obtidos da TETA⁺-RUB-18, cuja troca iônica foi realizada a 90 °C (TR90)..... 105

Figura 66. Proposta de mecanismo de formação do fragmento NH₃ 106

Lista de Tabelas

Tabela 1. Cella unitária de alguns silicatos lamelares	2
Tabela 2. Bandas de absorção na região do infravermelho do Na-RUB-18.....	59
Tabela 3. Quantidade real de cada de TETA ⁺ nas amostras de TETA ⁺ -RUB-18.....	66
Tabela 4. Bandas de absorção na região do infravermelho do TETA ⁴⁺ -RUB-18	68
Tabela 5. Análise Química Elementar das amostras de mordenita	77
Tabela 6. Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de MOR	71
Tabela 7. Resultados de volume total de poros e volume de microporos	85
Tabela 8. Bandas de absorção na região do infravermelho do RUB-24	104

Lista de Esquemas e Equações

Esquema 1. Representação esquemática da (a) etapa de nucleação, onde podemos ver o mecanismo da formação de esferas de coordenação por unidades de construção em um cátion; (b) e a etapa de nucleação mais detalhada, mostrando a formação de um poliedro. Em cada vértice do poliedro há um átomo T (T=Si ou Al) e no meio das arestas há um átomo de oxigênio. Em (b) também é ilustrada a etapa de crescimento com obtenção do zeólito. Adaptado de Cundy *et al.*32

Esquema 2. Ataque nucleofílico dos grupos Si-OH das lamelas do precursor Na-RUB-18 à fonte de alumínio hidrolisada, resultando na inserção de alumínio em posição tetraédrica na estrutura 3 D formada.97

Equação 1. Equação de Bragg.....46

Sumário

Capítulo 1

1. Silicatos Lamelares	1
1.1. Breve Histórico	1
1.2. Estrutura.....	4
1.2.1. Propriedades dos Silicatos Lamelares	5
1.2.1.1. Reatividade dos Grupos Silanóis e Funcionalização de Superfície.....	5
1.2.1.2. Troca Iônica e intercalação	7
1.3. Substituição isomórfica e Geração de acidez nos silicatos lamelares.....	10
1.4. Obtenção de estruturas zeolíticas (3D) a partir dos silicatos lamelares (2D)	12
1.4.1. Na-RUB-18	15
1.4.2. RUB-24 (RWR)	18

Capítulo 2

2. Estruturas Zeolíticas	21
2.1. Histórico	21
2.2. Estrutura e Propriedades dos Zeólitos	23
2.2.1. A acidez dos zeólitos	27
2.3. Síntese dos Zeólitos	29
2.4. Mordenita (MOR).....	35
2.5. Zeólitos como precursores de novas estruturas zeolíticas	37
2.6. Estruturas zeolíticas e novas perspectivas	40

Capítulo 3

3. Objetivo	42
-------------------	----

Capítulo 4

4. Parte Experimental	43
4.1. Na-RUB-18	43
4.1.1. Obtenção do precursor Na-RUB-18	43
4.2. Troca Iônica no Na-RUB-18 por íons TETA ⁴⁺ : obtenção do TETA ⁴⁺ -RUB-18	43
4.3. Mordenita	44
4.3.1. Obtenção do zeólito mordenita (MOR) a partir do silicato lamelar Na-RUB-18.....	44
4.4. RUB-24 (RWR).....	5
4.4.1. Obtenção do zeólito lamelar RUB-24 (RWR) a partir do silicato lamelar Na-RUB-18.....	45
4.5. Técnicas de Caracterização	45
4.5.1. Difractometria de Raios X (DRX)	45
4.5.2. Análise Elementar	47
4.5.2.1 Espectroscopia de Emissão Óptica Com Plasma Indutivamente acoplado (ICP-OES)	47
4.5.2.2. Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	47
4.5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.5.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido dos Núcleos de Silício (²⁹ Si) e Alumínio (²⁷ Al)	49
4.5.5. Propriedades de Porosidade	51
4.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	53
4.5.7. Análise Termogravimétrica	54
4.5.8. Dessorção Termoprogramada de amônia (TPD de NH ₃)	54

Capítulo 5

5. Resultados e Discussão	56
5.1. Os Lamelares	56
5.1.1. Na-RUB-18.....	56

5.1.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	56
5.1.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)	57
5.1.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos	59
5.1.1.3.1. Núcleo de Silício (^{29}Si)	59
5.1.1.4. Microscopia eletrônica de Varredura	60
5.1.1.5. Análise Termogravimétrica.....	61
5.1.2. Troca Iônica dos íons Na^+ por TETA^{4+} em Na-RUB-18: obtenção do TETA^{4+} -RUB-18	63
5.1.2.1. Difração de Raios X (DRX).....	63
5.1.2.2. Análise Elementar	66
5.1.2.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)	67
5.1.2.4. Ressonância Magnética Nuclear do Núcleo de Silício (^{29}Si)	69
5.1.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	70
5.2. Estruturas Zeolíticas	72
5.2.1. Mordenita	72
5.2.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	72
5.2.1.2. Análise Química Elementar	77
5.2.1.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)	78
5.2.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de Sólido	81
5.2.1.4.1. Núcleo de Silício (^{29}Si).....	81
5.2.1.4.2. Núcleo de Alumínio (^{27}Al)	83
5.2.1.5. Propriedades de Porosidade	84
5.2.1.6. Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD de NH_3).....	85
5.2.1.7. Microscopia eletrônica de Varredura	87
5.2.1.8. Análise Termogravimétrica	92
5.2.1.9. Como ocorre a transformação hidrotérmica	94

5.2.2. RUB-24.....	97
5.2.2.1. Difração de Raios X (DRX).....	97
5.2.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)	101
5.2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Sólido	103
5.2.2.3.1. Núcleo de Silício (^{29}Si).....	103
5.2.2.4. Microscopia eletrônica de Varredura	104
5.2.2.5. Análise Termogravimétrica.....	104

Capítulo 6

6. Conclusões	108
6.1. Mordenita	108
6.2. RUB-24	109

Anexo 1	111
----------------------	------------

Anexo 2	112
----------------------	------------

Capítulo 7

7. Referências Bibliográficas	117
--	------------

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Silicatos Lamelares

1.1. Breve Histórico

A história dos silicatos lamelares iniciou-se em meados de 1960, quando Eugster descobriu um sólido branco constituído de lâminas, algumas com tamanho menor que uma polegada, no lago alcalino Magadi, situado na planície Gregory Rift Valley, no sul do Quênia.⁽¹⁾ Ele verificou que esse sólido era composto de um silicato hidratado e o denominou de magadiita em referência ao nome do lago.^(1,2,3,4) Eugster descobriu que a magadiita era encontrada junto com outro silicato hidratado, a kanemita.^(1,5,6,7)

Desde então, outros silicatos lamelares hidratados foram encontrados na natureza, a makatita,^(8,9) silinaíta⁽¹⁰⁾ e keniaíta.^(11,12)

Esses sólidos se formaram em rios alcalinos através de processos de intemperismo⁽¹³⁾ de rochas que compõem a crosta terrestre. Esses fenômenos provocaram o acúmulo de magma e confinamento de resíduos vulcânicos em planícies, o que causou a elevação do pH da água para valores em torno de 10. Esse meio tornou-se propício à formação e depósito de silicatos lamelares.⁽¹⁴⁾

Esses silicatos naturais também podem ser sintetizados em laboratório, assim como os silicatos sintéticos CsHSi₃O₇,⁽¹⁵⁾ Na-RUB-18⁽¹⁶⁾ (também conhecido como ilerita^(17,18,19) ou octossilicato^(19,20,21)), PLS-1 (*Pentagonal-cylinder Layered Silicate*),^(22,23) RUB-15,^(24,25,26) RUB-51,⁽²⁷⁾ e RUB-39.⁽¹³⁾

A Tabela 1 e a Figura 1 mostram a composição de células unitárias e estruturas conhecidas de alguns desses silicatos, respectivamente.

Tabela 1. Cella unitária de alguns silicatos lamelares.

Silicato Lamelar	Cela Unitária	Estrutura
Kanemita	$\text{NaH}[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Determinada
Magadiita	$\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Indeterminada
Keniaíta	$\text{Na}_2[\text{Si}_{22}\text{O}_{45}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Indeterminada
Makatita	$\text{Na}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Determinada
Na-RUB-18	$\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Determinada
RUB-39	$\text{H}_2[\text{Si}_{18}\text{O}_{38}] \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}) \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Determinada

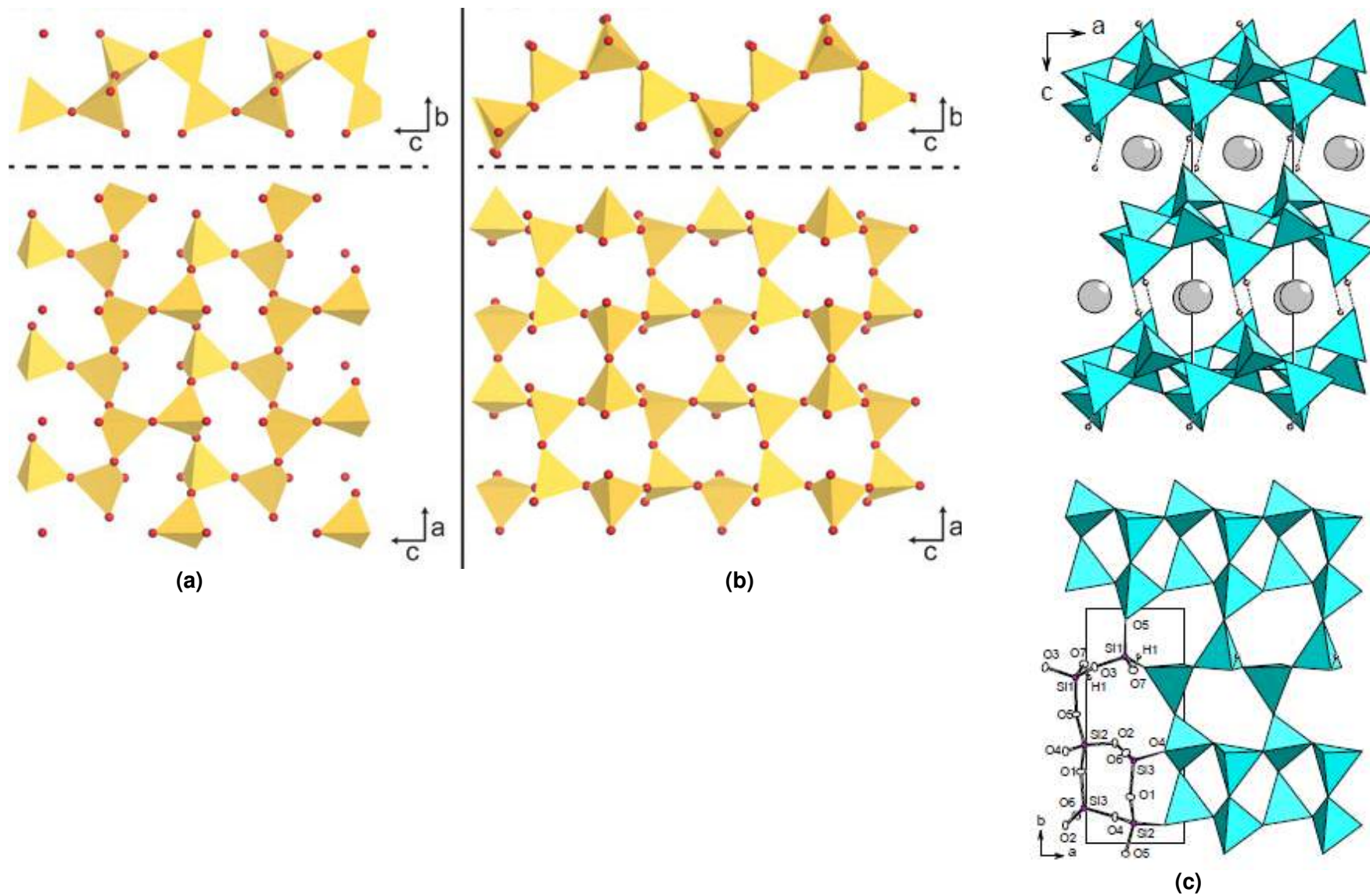


Figura 1. Representação das estruturas dos silicatos lamelares (a) kanemita, (b) makatita e (c) CsHSi₃O₇.^(8,15)

1.2. Estrutura

Os silicatos lamelares são sólidos que apresentam arranjos cristalinos compostos por estruturas bidimensionais chamadas de lamelas que se empilham em uma direção preferencial, formando cristais de morfologia tipo placa (Figura 2).^(28, 29) O empilhamento de suas lamelas define uma região entre elas chamada de espaço interlamelar, enquanto a distância entre a superfície externa de uma lamela e a superfície interna da lamela adjacente denomina-se distância interplanar (Figura 2).⁽³⁰⁾

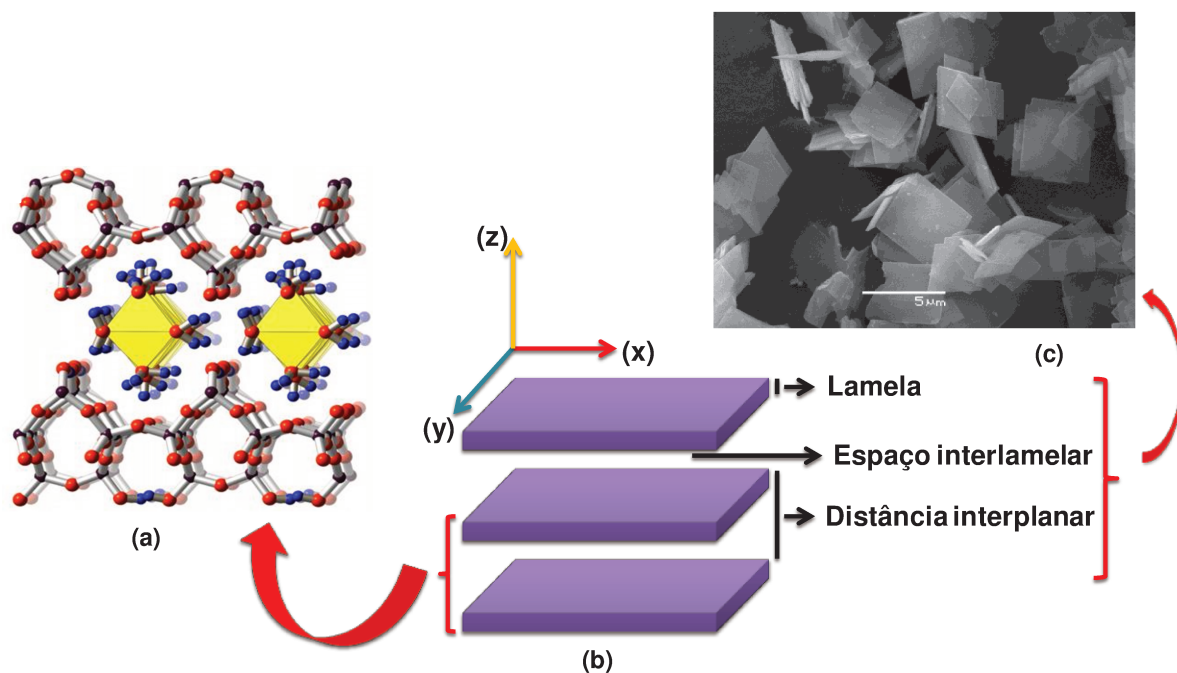


Figura 2. Representação da (a) estrutura do silicato lamelar Na-RUB-18, (b) seu arranjo lamelar e (c) sua microscopia eletrônica de varredura.⁽³¹⁾ •Si, •O e •H. Adaptado de Borowski *et al.*⁽¹⁶⁾

Essas lamelas são compostas por anéis de tetraedros de silício – representados por $[\text{SiO}_4]$ – conectados uns aos outros por átomos de oxigênio. Sua superfície é recoberta por grupos silanóis, Si-OH, e silanolatos, SiO^- , responsáveis pela carga negativa, compensada por íons metálicos (alcalinos ou alcalino-terrosos) hidratados⁽²⁸⁻

^{32,33,34,35}) ou íons orgânicos,^(26,36) presentes no espaço interlamelar do sólido (Figura 2). Assim, as lamelas desses materiais são compostas exclusivamente de unidades Q³, ([O₄Si]₃Si-OH) ou ([O₄Si]₃Si-O⁻), e unidades Q⁴, ([O₄Si]₄-Si). No entanto, é possível que tais sólidos apresentem unidades Q², ([O⁻/HO]₂Si(OSi)₂), como observado no silicato lamelar K₂Ca₄Si₈O₂₁.⁽³⁷⁾ Adicionalmente, o empilhamento das lamelas se deve a interações não covalentes entre lamelas adjacentes, como forças de van der Waals e ligações de hidrogênio.^(38,39)

1.2.1. Propriedades dos Silicatos Lamelares

Os silicatos lamelares apresentam baixa área superficial e acidez.^(40,41) No entanto, possuem determinadas propriedades, como a reatividade de seus grupos silanóis e sua capacidade de troca iônica,^(38,39) que lhes permitem sofrer modificações químicas e até passar de uma estrutura 2D para uma estrutura 3D através da modificação em seu espaço interlamelar e de sua superfície,^(42,43,44) tornando-os materiais potencialmente mais atrativos como adsorventes e catalisadores, por exemplo.^(39,45,46)

1.2.1.1. Reatividade dos Grupos Silanóis e Funcionalização de Superfície

Os grupos silanóis da superfície lamelar são responsáveis por sua reatividade química,⁽⁴⁷⁾ permitindo que esses materiais reajam via substituição nucleofílica com os compostos: organoclorosilanos, do tipo geral Cl-SiR₃ (R= grupo orgânico: amina, álcool, etc.); e organoalcoxissilanos, do tipo geral (Y)₃Si(CH₂)₃X, onde Y é um alcóxido (O-R) e X corresponde a um grupo orgânico, como amina, álcool, etc. (Figura 3).^(8,34,48,49)

O par de elétrons não compartilhado do átomo de oxigênio do grupo Si-OH, o torna um nucleófilo, capaz de atacar o centro eletrofílico do modificador (organoclorosilano ou organoalcoxissilano), deslocando o grupo abandonador do substrato, que pode ser Cl⁻, Br⁻ ou um grupo ⁻O-R. Nessa reação, forma-se uma ligação química covalente entre o agente sililante e a superfície do silicato lamelar, conforme

ilustra o mecanismo da Figura 3. Uma molécula de agente sililante pode formar até três ligações covalentes com a superfície da lamela do silicato. Adicionalmente, o grupo orgânico do agente sililante, agora ligado à lamela, pode ser modificado com outros reagentes.^(36,50)

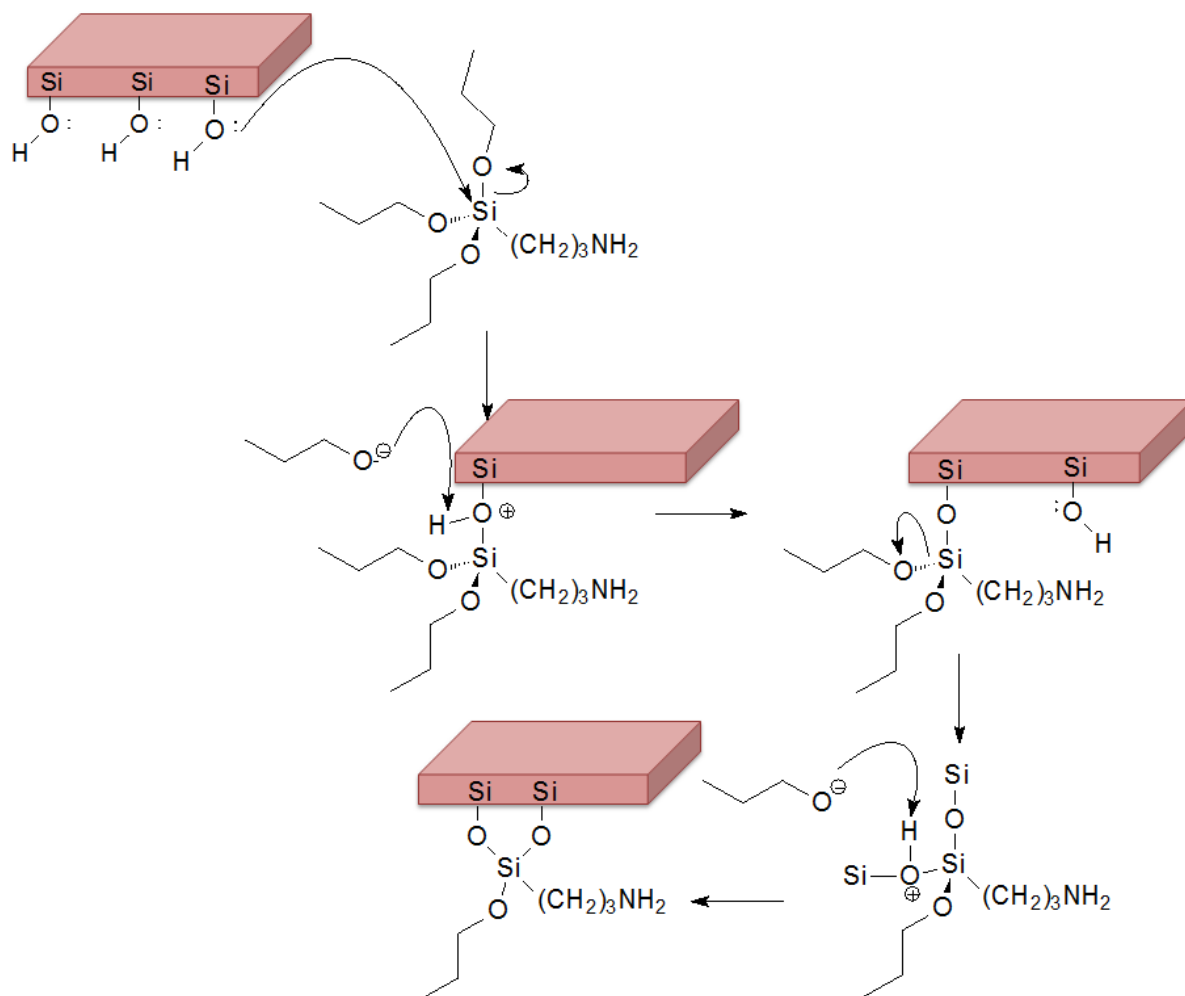


Figura 3. Representação esquemática da modificação da superfície de um silicato lamelar através da reação de substituição nucleofílica de seus grupos silanóis com agente sililante (H₃CCH₂CH₂O)₃Si(CH₂)₃NH₂ (3-aminopropiltripropoxisilano). Adaptado de Takahashi *et al.*⁽²⁹⁾ e Wang *et al.*⁽³⁶⁾

Dessa forma, é possível funcionalizar a superfície das lamelas desses sólidos com uma variedade de agentes sililantes,^(51,52) melhorando propriedades ou lhes

conferindo outras, tais como adsorção ou troca iônica de metais, corantes e gases.⁽⁵⁰⁾ Além disso, a silanização da superfície de um silicato lamelar pode aumentar sua hidrofobicidade, estabelecendo interações químicas ou físicas, por exemplo, entre o sólido e um polímero no processo de obtenção de nanocompósitos. Assim, o grupo funcional do agente sililante pode interagir com grupos ativos do polímero através de forças de van der Waals ou formar ligações químicas.⁽³⁸⁾

1.2.1.2. Troca Iônica e Intercalação

Os íons compensadores de carga dos grupos silanolatos, Si-O^- , presentes no espaço interlamelar dos silicatos podem ser trocados de forma reversível por íons orgânicos e/ou inorgânicos (Figura 4), o que torna esses sólidos trocadores catiônicos.^(53,54,55,56)

Dependendo do tamanho do íon e da sua orientação espacial entre as lamelas, a troca iônica pode provocar o aumento ou diminuição da distância interplanar do sólido em função de como o íon se acomoda no espaço interlamelar. A Figura 4 ilustra um exemplo de troca iônica em um silicato lamelar em que o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTMA^+Br^-) pode se encontrar em três orientações diferentes entre as lamelas.

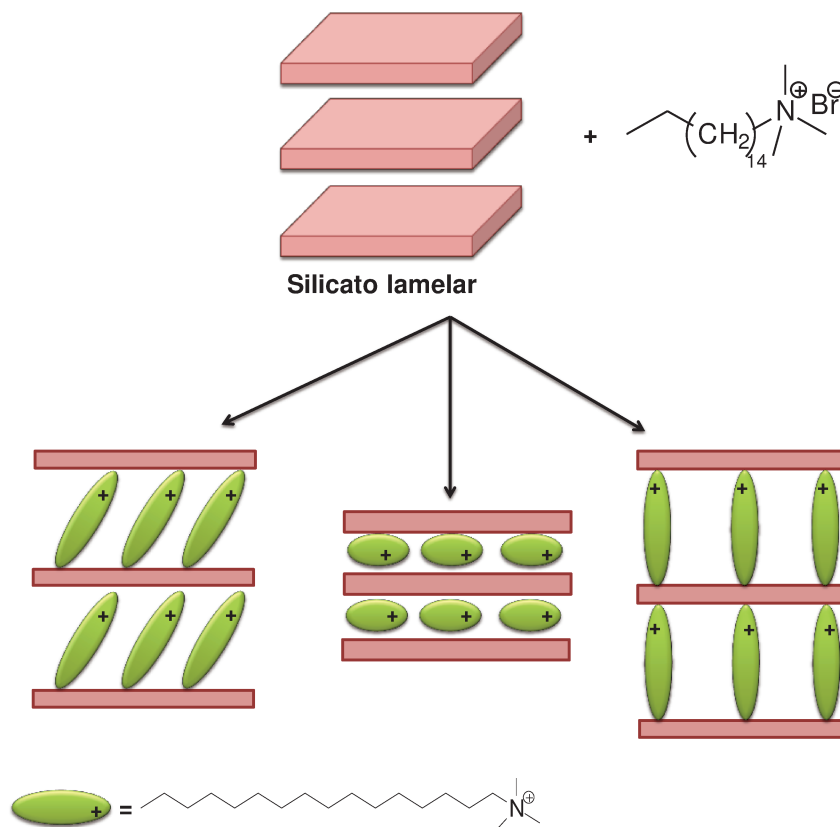


Figura 4. Representação esquemática de troca iônica em um silicato lamelar com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTMA⁺Br⁻) que pode se orientar de três formas diferentes no espaço interlamelar.

Dessa maneira, o processo de troca iônica pode facilitar reações posteriores no espaço interlamelar do material.^(41,48,57,58) Nesse contexto, podemos citar o processo de pilarização de silicatos lamelares que consiste nas seguintes etapas: expansão do espaço interlamelar por troca iônica, utilizando, por exemplo, HTMA⁺; reação com um precursor do pilar, como Ta(OC₂H₅)₅, Nb(OC₂H₅)₅, Si(OC₂H₅)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Si(OC₂H₅)₄, etc.; e calcinação.^(59,60) A formação de pilares gera uma estrutura tridimensional, que pode combinar sistemas com micro e mesoporos nos novos materiais obtidos;⁽⁶¹⁾ cuja área superficial pode alcançar valores superiores a 1000 m².g⁻¹.⁽⁶²⁾ A Figura 5 mostra a pilarização de um silicato lamelar utilizando tetraetoxisilano (TEOS) para formar os pilares de SiO₂.

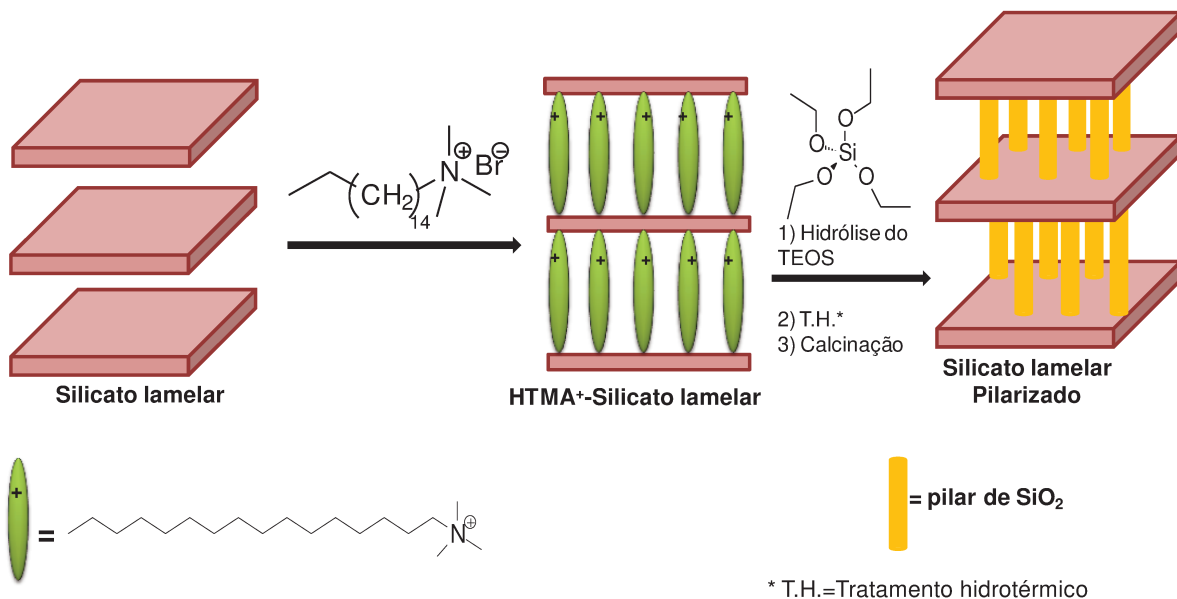


Figura 5. Representação esquemática da pilarização de um silicato lamelar com tetraetoxissilano (TEOS).

A porosidade pode ser controlada pela altura e número de pilares. Os materiais pilarizados possuem propriedade de catalisador e peneiras moleculares.^(11,57,63,64) Além do aumento de área superficial do sólido, a pilarização pode gerar acidez moderada no material ou introduzir sítios redox, dependendo do agente pilarizante. Aplicações desses materiais pilarizados em catálise heterogênea mostram bons resultados em reações de rearranjo de Beckmann* da ciclo-hexanona oxima a ϵ -caprolactama na fase vapor.^(57,60,65)

Kim *et al.*⁽⁵⁷⁾ realizaram pilarização no silicato magadiita com óxido de tântalo com diferentes valores de área superficial e testaram esses materiais como catalisadores da reação de Beckmann. Aqueles materiais com maior área superficial apresentaram melhores resultados de conversão catalítica (99,1%) e seletividade inicial (97,5%). Os autores atribuem isso ao maior número de sítios ativos à reação dessas

* O rearranjo de Beckmann consiste na conversão de uma oxima em uma amida, como a transformação da ciclo-hexanona em ϵ -caprolactama, matéria-prima do nylon-6. Produzida industrialmente a ϵ -caprolactama é obtida na fase líquida, utilizando ácido sulfúrico como catalisador da reação. Com a finalidade de resolver os problemas do processo industrial convencional, pesquisadores estudam a aplicação de catalisadores sólidos nessa reação.

amostras. Além disso, os autores atribuem a atividade catalítica dos materiais pilarizados a novos sítios ácidos gerados pelo óxido de tântalo, como demonstrado pelos resultados de FTIR e TPD de NH_3 .

O procedimento de obtenção de compósitos, a partir de silicatos lamelares e polímeros, consiste na intercalação de um polímero (com ou sem solvente) no espaço interlamelar do sólido, obtendo-se o compósito intercalado ou esfoliado, dependendo da rota de obtenção (Figura 6).⁽³⁹⁾

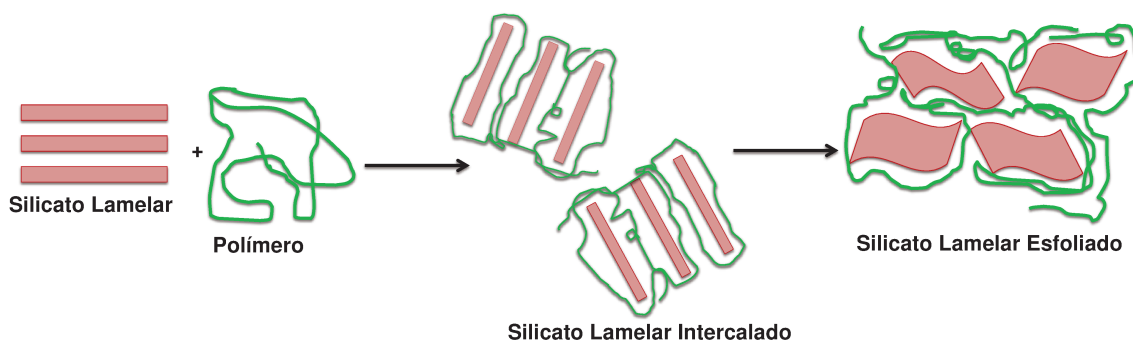


Figura 6. Representação esquemática de obtenção de um compósito intercalado e esfoliado, utilizando um polímero.

O termo intercalação se refere à inserção de moléculas orgânicas ou inorgânicas no espaço interlamelar dos silicatos lamelares, o que pode alterar as propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas desses sólidos, conferindo ou melhorando, por exemplo, propriedades catalíticas, mecânicas, de difusão, magnéticas, de condutividade, etc.⁽³⁹⁾

1.3. Substituição isomórfica e Geração de acidez nos silicatos lamelares

Modificações das lamelas desses sólidos podem ser realizadas pela substituição de Si^{4+} dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ por outros elementos, como Al^{3+} , B^{3+} e Ga^{3+} . Quando

inseridos na estrutura do sólido, tais elementos geram sítios ácidos, tornando-os materiais potencialmente úteis para aplicações catalíticas.^(40,66,67)

Pastore e colaboradores⁽⁶⁸⁾ realizaram substituição isomórfica com Al^{3+} no silicato lamelar magadiita através do método de cristalização induzida por alumínio (método AIC), utilizando como fonte de alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ e verificaram que foi possível obter [Al]-magadiita em 36 h de cristalização (24 h antes + 12 h após adição da fonte de alumínio). A substituição isomórfica não provocou alteração na estrutura do material nem em sua estabilidade térmica. Medidas de RMN de ^{27}Al mostraram que o heteroátomo foi introduzido em sítios tetraédricos na estrutura cristalina da magadiita. Adsorção de CO monitorada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) revelou o grau de acidez na [Al]-magadiita mostrando que esse material possui sítios ácidos de Brønsted de alta acidez, típicos de estruturas zeolíticas.

Em 2010, Pastore e colaboradores⁽⁶⁹⁾ relataram um método de obtenção de [Al]-magadiita via cristalização induzida por semente, alternativo ao anterior.⁽⁶⁸⁾ Verificaram que as amostras de [Al]-magadiitas com maior razão Si/Al apresentaram a maior cristalinidade. Através de medidas de RMN de ^{29}Si , ^{27}Al 3QMAS RMN e XPS concluíram que nesse método de obtenção de [Al]-magadiita as espécies aluminato reagem *in situ* com os grupos Si-OH dos cristais de magadiita e que tanto nesse estudo quanto naquele realizado anteriormente⁽⁶⁸⁾ o alumínio não é homogeneamente distribuído por todo o cristal de magadiita, existindo a formação de uma camada de aluminosilicato que contém todo o alumínio adicionado à síntese, sobre a semente de magadiita.

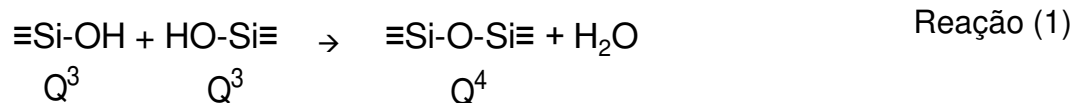
Bi *et al.*⁽⁴⁰⁾ realizaram estudos de substituição isomórfica na magadiita com diferentes razões Si/Al (de 20 a 40) e compararam três diferentes fontes de Al^{3+} , isopropóxido de alumínio ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Foi possível realizar a inserção de Al na estrutura cristalina das amostras de [Al]-magadiita com a fonte $\text{Al}(\text{OH})_3$, cujas medidas de acidez através de atividade catalítica no craqueamento do cumeno revelaram sítios ácidos de Brønsted. No entanto, algumas amostras apresentaram baixa cristalinidade (aquela obtida na razão Si/Al=15, por exemplo). As amostras cuja fonte de Al foi $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$,

mostraram contaminação de fases referentes ao zeólito mordenita. Quando se utilizou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, verificou-se que não há total inserção de Al na estrutura da magadiita. Isto é, nenhuma das fontes de Al utilizadas forneceu amostras de [Al]-magadiita puras, cristalinas e com todo alumínio adicionado à síntese incorporado à estrutura final.

1.4. Obtenção de estruturas zeolíticas (3D) a partir dos silicatos lamelares (2D)

Os silicatos lamelares também são precursores de estruturas zeolíticas através de dois diferentes processos: transformação topotática e transformação hidrotérmica. A obtenção de uma estrutura zeolítica via condensação/desidratação topotática através de um precursor lamelar consiste nas seguintes etapas: troca iônica dos cátions do silicato lamelar por íons orgânicos, que agirão como agentes direcionadores de estrutura (ADE), e posterior calcinação.^(27,70,71,72,73,74,75) A obtenção de zeólitos via transformação hidrotérmica de silicatos lamelares consiste em três etapas: dispersão do silicato lamelar em uma solução contendo íons orgânicos (ADE), uma fonte de alumínio e NaOH, após um tempo de agitação, a mistura é submetida a tratamento hidrotérmico; e na última etapa, há calcinação para eliminar o direcionador de estrutura.^(76,77,78)

No processo de condensação topotática de um silicato lamelar (2D) em uma estrutura zeolítica (3D), os grupos Si-OH das lamelas adjacentes umas às outras se aproximam formando ligações Si-O-Si na etapa de calcinação, obtendo-se uma estrutura 3D, ou seja, unidades Q^3 ($[\text{O}_4\text{Si}]_3\text{Si-OH}$) reagem, formando unidades Q^4 ($[\text{O}_4\text{Si}]_4\text{-Si}$) (Reação 1).^(27,75)

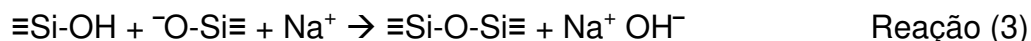


Já no processo de transformação hidrotérmica de um silicato lamelar em um zeólito, ocorre a incorporação de alumínio na estrutura e condensação entre silanóis e

aluminóis durante o tratamento hidrotérmico (Reação 2), na presença (ou não) de um agente direcionador de estrutura.



É importante observar que o processo de transformação de um silicato lamelar em uma estrutura zeolítica através de reações de desidratação topotática só é possível se for, previamente, realizada troca iônica com agentes direcionadores de estrutura no silicato precursor, antes de calciná-lo. A calcinação de um silicato lamelar em sua forma sódica, por exemplo, ocasiona o colapso de sua estrutura. Tendo em mente que o empilhamento das lamelas se deve às interações fracas entre moléculas de H₂O de hidratação dos cátions interlamelares e grupos Si-OH, durante o tratamento térmico, a água de hidratação é desorvida antes que as reações de condensação de grupos Si-OH aconteçam e ocorre o colapso de estrutura. Além disso, é possível que, em temperatura de 500 °C, aproximadamente, ocorra a seguinte reação:⁽⁷¹⁾



O OH⁻ formado provoca a degradação da estrutura do sólido.⁽⁷¹⁾ Em todos os casos, o entendimento de transformação de uma estrutura 2D em um 3D através de condensação topotática ainda não é totalmente claro.⁽⁴³⁾

Os zeólitos ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL), ferrierita (FER) e mordenita (MOR) são obtidos através da transformação hidrotérmica do silicato lamelar magadiita.⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾ Enquanto as estruturas zeolíticas sodalita, RUB-24 (RWR), RUB-41 (RRO) e CDS-1 (*Cylindrically Double Saw - Edged zeolite*) são produtos de transformação topotática dos silicatos lamelares RUB-15, Na-RUB-18, RUB-39 e PLS-1, respectivamente (Figura 7).^(70 -74,79)

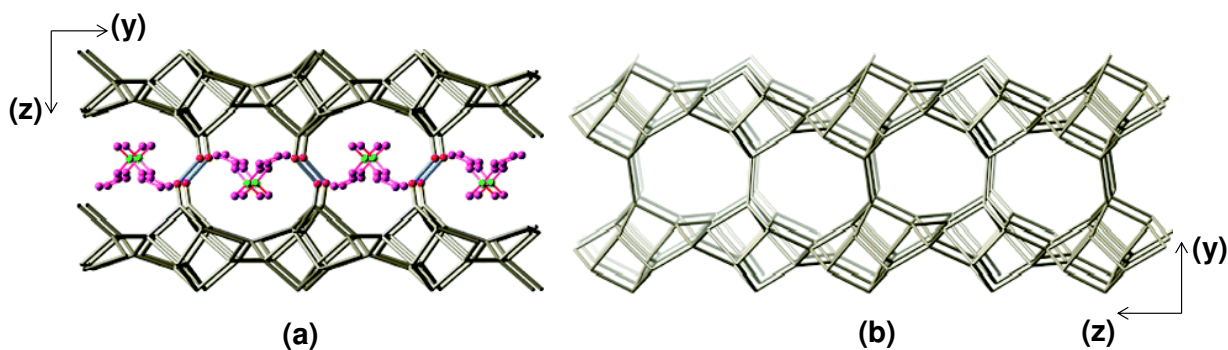


Figura 7. Projeção das estruturas cristalinas do (a) silicato lamelar RUB-39 do (b) zeólito RUB-41 no plano xy .^(13,73)

Embora a estrutura cristalina da magadiita não seja resolvida, é possível que, assim como o Na-RUB-18, esse sólido possua como unidade estrutural básica cavidades de quatro anéis de cinco membros $[5^4]$ (Figura 8).⁽⁸⁰⁾ Além disso, tal cavidade é observada nas estruturas zeolíticas obtidas a partir dessas estruturas 2D (Figura 9).⁽⁸⁰⁾

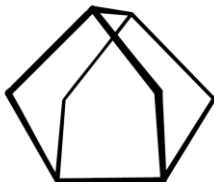


Figura 8. Representação da cavidade com quatro anéis de cinco membros.⁽⁸⁰⁾

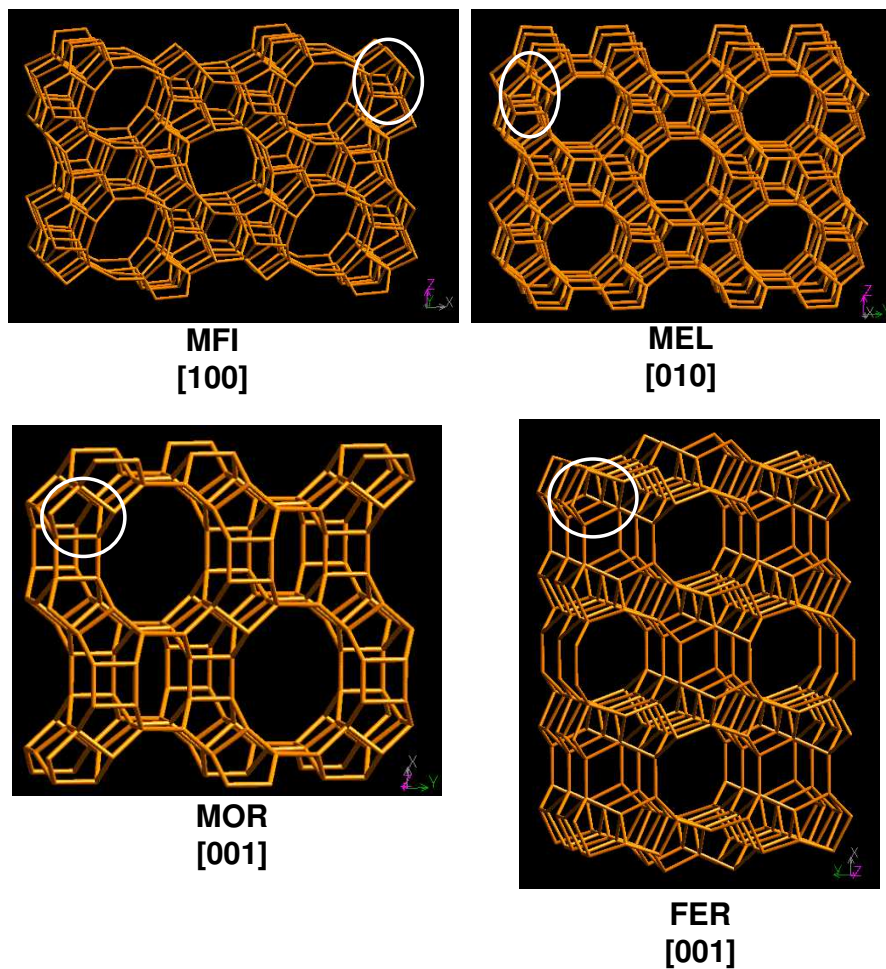


Figura 9. Representação da estrutura cristalina dos zeólitos MFI, MEL, MOR e FER e cavidades de quatro anéis de cinco membros [5⁴] em destaque.⁽⁸¹⁾

1.4.1. Na-RUB-18

O silicato lamelar com cela unitária $\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, foi sintetizado e caracterizado pela primeira vez por Iler.⁽¹⁷⁾ Em 1979, Wolf e Schwieger⁽¹⁸⁾ introduziram o termo ilerita para denominar esse sólido. Em 1985, Schwieger *et al.*⁽²⁰⁾ e Borbely *et al.*⁽²¹⁾ passaram a denominá-lo de octossilicato. Gies e colaboradores^(16,80,82,83,84) sintetizaram este silicato lamelar na Ruhr Universität em Bochum em 1997 e o nomearam Na-RUB-18. Através de métodos computacionais, de refinamento de Rietveld, difração de raios X, difração de nêutrons e medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) foi possível resolver a estrutura cristalina. Suas lamelas são

perfeitamente empilhadas ao longo da direção *c*, compostas por cavidades de anéis de cinco membros [5⁴] (Figura 8) e recobertas por grupos Si-OH e Si-O⁻ (Figura 1), tal que apresentam razão Q⁴:Q³ igual a 1, como observado em experimentos de RMN de ²⁹Si.^(80,83) Além disso, a estrutura do Na-RUB-18 está no grupo espacial *I4₁/amd* e tem distância interplanar igual a 7,44 Å. O comprimento de suas ligações Si-O varia de 1,589 a 1,629 Å e o ângulo de ligação Si-O-Si é igual a 107,7°, adicionalmente, apresenta uma curta distância O-O (d=2,3 Å).^(16,83,84) A carga negativa gerada na superfície de suas lamelas é compensada por íons Na⁺ octaedricamente hidratados [Na(H₂O)₆]⁺ em seu espaço interlamelar (Figura 2).^(16,80,83,84) Adicionalmente, o empilhamento das lamelas em uma direção preferencial se deve a ligações de hidrogênio fortes entre moléculas de água de hidratação coordenadas a íons Na⁺ e grupos Si-OH.⁽¹⁶⁾

Resultados de RMN de ¹H com variação de temperatura e experimentos NOESY 2D mostram a dinâmica dessas ligações de H. Abaixo de 80 °C somente prótons de água de hidratação em posição axial por cela unitária estão envolvidos em troca química, enquanto que acima dessa temperatura todos os prótons estão envolvidos no processo.⁽¹⁶⁾

Embora sua aplicação em catálise heterogênea seja relatada em introduções de trabalhos publicados, seja como catalisador ou como suporte para catalisador, esse material apresenta baixa área superficial (8 m².g⁻¹)⁽⁴¹⁾ e acidez e, por tais motivos, não são encontradas na literatura aplicações catalíticas do silicato lamelar Na-RUB-18, na forma sódica ou protônica.

No entanto, modificações em sua superfície ou em seu espaço interlamelar, o tornam um material potencialmente mais atrativo como adsorvente e catalisador. Kim *et al.*⁽⁶¹⁾ realizaram a pilarização do Na-RUB-18 com os óxidos de metais de transição Ti, Fe e Zr, por variação do tempo de pilarização (24-168 h). Os materiais pilarizados apresentaram as seguintes faixas de área superficial: 152–338, 150–290 e 147–245 m².g⁻¹, respectivamente. Como os materiais pilarizados apresentaram faixa de área superficial diferente, os autores sugerem que o tipo de metal utilizado influencia na estrutura do material pilarizado. Outro fator que influencia é o tempo de pilarização. As áreas superficiais dos materiais pilarizados Ti-Na-RUB-18 e

Fe-Na-RUB-18 aumentam rapidamente em um curto tempo de pilarização, mas com o aumento do tempo a área superficial do Fe-Na-RUB-18 diminui devido, principalmente, à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pela hidrólise do precursor de Fe, que pode bloquear os poros formados inicialmente. Em outro estudo, Kosuge *et al.*⁽⁶²⁾ conseguiram preparar o H-RUB-18 pilarizado com área superficial de $1152 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, utilizando TEOS como fonte de Si. Alam *et al.*⁽⁴¹⁾ utilizando também TEOS como fonte de Si na pilarização, por outro lado, obtiveram materiais cuja área superficial e volume de poros variaram entre 259 e $349 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e entre 0,19 e $0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Além do aumento de área do Na-RUB-18, a pilarização pode gerar acidez moderada no material obtido ou introduzir sítios redox.^(60,61) Aplicações do Na-RUB-18 pilarizado com óxidos de metais (Ta, Nb e Si) na reação de rearranjo de Beckmann mostram bons resultados⁽⁶¹⁾: Na-RUB-18 pilarizado com óxido de tântalo, por exemplo, apresentou conversão e seletividade inicial de 98,9 e 96,7%, respectivamente quando usado como catalisador dessa reação.⁽⁶⁰⁾

Mochizuki *et al.*⁽⁸⁵⁾ prepararam nano-híbridos inorgânico-orgânicos microporosos e cristalinos através da pilarização do Na-RUB-18 com 1,4-bis(triclorosilil)benzeno ou 1,4-bis(diclorometilsilil)benzeno, obtendo 83 e 88% de silanização, respectivamente. Os materiais obtidos apresentaram área superficial de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, aproximadamente, e microporos uniformes. Esses materiais foram submetidos à hidrólise. Aqueles microporos provenientes do silicato modificado com 1,4-bis(triclorosilil)benzeno apresentam natureza hidrofílica devido a grupos Si-OH remanescentes nas lamelas, enquanto aqueles modificados com 1,4-bis(diclorometilsilil)benzeno apresentam natureza hidrofóbica.

Ishii *et al.*⁽⁸⁶⁾ prepararam um nanocompósito orgânico-inorgânico com microporosidade interlamelar e área superficial de $616 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ através da silanização do Na-RUB-18 com *p*-aminofeniltrimetoxisilano (APhS). Esse material mostrou significativa adsorção de tolueno.

O silicato lamelar Na-RUB-18 é também um precursor de estruturas 3D através da reação de condensação/desidratação topotática, em que ocorre a condensação dos grupos Si-OH das lamelas adjacentes (Reação 1). O RUB-24 (RWR), por exemplo, é obtido por condensação topotática do Na-RUB-18.^(70,71,72) É possível também obter

estruturas 3D a através da modificação de sua superfície com agentes sililantes.^(34,42,43,58) Mochizuki *et al.*⁽⁴³⁾ obtiveram estruturas tridimensionais através da funcionalização do Na-RUB-18 com alquiltriclorosilanos ($C_nH_{2n+1}O$)SiCl₃, n= 6, 8, 10, e 12). Nesta reação, os grupos Si-Cl de uma molécula do alquiltriclorosilano (Figura 10 a) reagem com grupos Si-OH das lamelas do sólido para formar novos anéis de cinco membros. O tratamento desse material funcionalizado com a mistura água/acetona induz a hidrólise dos grupos Si-Cl e Si-OR, formando grupos Si-OH (etapa b, Figura 10). A condensação desses grupos silanóis de lamelas adjacentes forma uma estrutura 3D (Figura 10 etapa c).⁽⁴³⁾

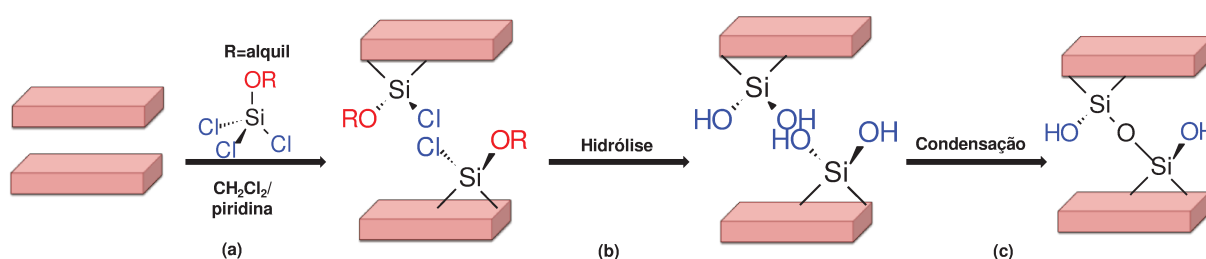


Figura 10. Representação das etapas de (a) funcionalização do silicato lamelar Na-RUB-18 com alquiltriclorosilano ($ROSiCl_3$, $R=alquil$), (b) hidrólise dos grupos $Si-Cl$ e $Si-OR$ e (c) condensação dos grupos $Si-OH$ gerados na etapa de hidrólise para obter um sólido tridimensional. Adaptado de Mochizuki *et al.*⁽⁴³⁾

1.4.2. RUB-24 (RWR)

A estrutura zeolítica RUB-24 foi obtida pela primeira vez em 2005 por Gies *et al.*⁽⁷⁰⁾ a partir da transformação topotática do silicato lamelar Na-RUB-18, usando como agente direcionador de estrutura o íon trietilenotetramônio. O RUB-24 apresenta estrutura cristalina composta de 32 tetraedros de silício [SiO_4] por cela unitária e parâmetros $a = 7,67 \text{ \AA}$ e $c = 20,06 \text{ \AA}$ e é formada por um sistema de poros, em que os grupos siloxanos são conectados por ligações de oxigênio, de tal forma que se observa um sistema monodimensional de canais com anéis de oito membros ($0,28 \times 0,50 \text{ nm}$), cujas paredes são compostas por anéis de quatro, cinco e seis membros (Figura 11).

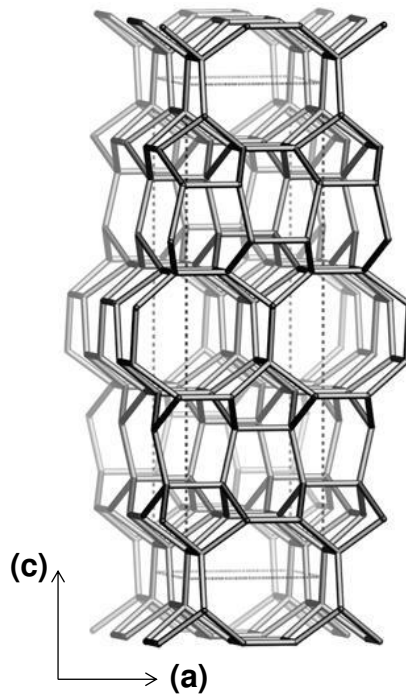


Figura 11. Representação da estrutura do RUB-24.⁽⁸¹⁾

Através de resultados de refinamento DLS (*distance-least-squares*) e Rietveld, Gies e colaboradores concluíram que formação da estrutura do RUB-24 ocorre da seguinte forma:

- uma lamela (lamela “A”) de RUB-18 é mantida na origem;
- uma segunda lamela (lamela “B”) é deslocada 3,84 Å ao longo do eixo *a* e sofre uma rotação de 90° na direção do eixo *c*;
- a próxima lamela é deslocada 3,84 Å ao longo do eixo *a* e sofre uma rotação de 90° na direção do eixo *b*;
- a quarta lamela é deslocada 3,84 Å ao longo do eixo *a* e sofre uma rotação de 90° na direção do eixo *c*;
- e a quinta lamela encontra-se na mesma posição da lamela “A”.

Em um trabalho posterior, Ikeda *et al.*⁽⁷²⁾ também sintetizaram esse material seguindo a mesma rota de síntese, dessa vez, utilizando como direcionador de

estrutura o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). Após o procedimento de troca iônica, realizaram tratamento ácido, variando o tipo de ácido: usaram ácido clorídrico (HCl), ácido acético (H_3CCOOH) e ácido nítrico (HNO_3). Eles verificaram que o RUB-24 obtido apresentou maior cristalinidade quando o ácido utilizado foi o H_3CCOOH e argumentaram que o precursor TMA-RUB-18 (ou seja, Na-RUB-18 após troca iônica com TMA^+) apresentou bom grau de empilhamento das lamelas, uma vez a distância entre os átomos de oxigênio dos Si-OH foi de 2,5 Å, indicando ligações de hidrogênio fortes. Isso contribuiu para que as reações de condensação/desidratação ocorressem com sucesso durante a calcinação.

Estes trabalhos indicam que a condensação de lamelas em processos topotático ou hidrotérmico não ocorre aleatoriamente, ao contrário, no sólido em altas temperaturas ou nas suspensões aquosas, as estruturas lamelares atingem situações de baixa energia em configurações que favorecem o aparecimento de uma ou outra estrutura 3D. As condições experimentais (diluição, temperatura, agentes direcionadores estruturais e heteroátomos) que propiciam o estabelecimento de umaoutra situação de estabilidade são objeto de uma intensa pesquisa e estudo na comunidade científica seja por parte dos pesquisadores envolvidos com zeólitos como aqueles direcionados ao estudo de materiais lamelares.

CAPÍTULO 2

Introdução

2. Estruturas Zeolíticas

2.1. Histórico

A história dos zeólitos iniciou-se em 1756 com a descoberta do mineral estilbita ($\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Al}_{20}\text{Si}_{52}\text{O}_{144}\cdot 56\text{H}_2\text{O}$)⁽⁸¹⁾ pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Crönstedt. Ele observou que este mineral liberava vapor d'água quando aquecido por uma chama de forma tão intensa que parecia ferver. A esta nova família de minerais, deu o nome de zeólito (do grego *zeo*=ferver e *lithos*=pedra).^(81,87)

Na Natureza, os zeólitos são formados por reações químicas lentas (cerca de milhares de anos) durante a alteração hidrotérmica de lava vulcânica sedimentada, ou seja, sob a ação da água em temperaturas e pressões elevadas.⁽⁸⁸⁾

Após sua descoberta, houve significativos avanços na história desses materiais, como a resolução da estrutura cristalina de alguns zeólitos, a descoberta de novos tipos e estruturas, a síntese hidrotérmica em laboratório e a descoberta de suas propriedades:

- Em 1840, Damour observou que cristais de zeólitos podiam ser reversivelmente desidratados sem mudança aparente de sua transparência ou morfologia;⁽⁸⁹⁾
- Em 1845, Schafhautle foi o pioneiro na síntese hidrotérmica de quartzo pelo aquecimento, em uma autoclave, de um gel de sílica em água;⁽⁹⁰⁾

- Em 1858, Eichhorn demonstrou a reversibilidade da troca iônica em minerais zeolíticos;⁽⁹¹⁾
- Em 1862, St. Claire Deville relatou a primeira síntese hidrotérmica de zeólitos, a levinita ($\text{Ca}_9\text{MgAl}_{18}\text{Si}_{36}\text{O}_{108}\cdot 50\text{H}_2\text{O}$);^(81,92)
- Em 1896, Friedel desenvolveu a ideia que a estrutura desidratada de zeólitos consiste em uma rede “esponjosa” após observar que diversos líquidos como álcoois, benzeno e clorofórmio podiam ser ocluídos pelos zeólitos;⁽⁹³⁾
- Em 1909, Grandjean observou que a chabasita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Si}_{24}\text{O}_{72}\cdot 40\text{H}_2\text{O}$) desidratada era capaz de adsorver amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas;^(81,94)
- Em 1927, Leonard descreveu pela primeira vez o uso de difração de raios X na identificação de minerais, como consequência, a primeira determinação estrutural de zeólitos foi realizada por Taylor e Pauling em 1930;^(95,96,97)
- Em 1932, McBain estabeleceu como peneira molecular sólidos porosos capazes de atuar como peneiras em escala molecular.⁽⁹⁸⁾

Essas descobertas despertaram o interesse pelos zeólitos. A partir da metade da década de 1930, o número de relatos na literatura descrevendo as propriedades de troca iônica, adsorção, peneiramento molecular e estrutura de zeólitos naturais aumentou, da mesma forma como houve um aumento no número de publicações dedicadas à síntese de zeólitos. Em 1945, Barrer apresentou a primeira classificação dos zeólitos baseando-se em considerações de tamanho molecular. Isto inspirou Milton e Lindi a realizar sínteses de zeólitos e pesquisas sobre separação e purificação de ar.⁽⁹⁹⁾

Entre 1949 e 1954, Milton, Breck e seus colaboradores descobriram um número significativo de importantes zeólitos que se tornaram comerciais, entre eles os zeólitos X, A e Y. Em 1961, Barrer e Denny foram pioneiros na síntese de zeólitos utilizando cátions quaternários de amônio.^(99,100) A partir desse trabalho, a síntese hidrotérmica tornou-se uma técnica básica na obtenção desses materiais:

Em 1962, a Mobil Oil introduziu a utilização do zeólito X sintético como catalisador para craqueamento;⁽¹⁰¹⁾

Em 1969, a Grace descreveu a primeira modificação química no zeólito Y, obtendo zeólito Y ultra-estável, o USY;⁽¹⁰¹⁾

Entre 1967 e 1969, a utilização de compostos orgânicos como agentes direcionadores de estrutura (à época chamados de *template*) permitiu à Mobil Oil sintetizar zeólitos ricos em silício, como o BEA e o ZSM-5; e realizou aplicações do zeólito MFI em processos catalíticos de conversão de metanol em gasolina e isomerização de xilenos.

Assim, desde sua descoberta até os dias atuais, o interesse e, conseqüentemente, estudos associados à síntese e tratamentos pós-síntese tornaram possível obter novos zeólitos, bem como ajustar a porosidade e acidez de zeólitos já conhecidos. Atualmente há 201 tipos de estruturas zeolíticas conhecidas (dados atualizados em 15/10/2011 ⁽⁸¹⁾), ⁽¹⁰²⁾

2.2. Estrutura e Propriedades dos Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos com estrutura cristalina tridimensional porosa composta de tetraedros $[TO_4]$, onde T corresponde a um átomo de Si ou Al. ^(88,103,104) Como os átomos de Al são trivalentes, geram cargas negativas, balanceadas por prótons ou cátions (alcalino ou alcalino-terrosos) extraestruturais, passíveis de troca iônica (Figura 12).

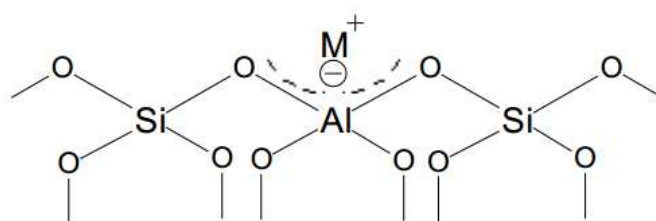


Figura 12. Representação da estrutura de uma rede de um aluminossilicato.

As diferentes maneiras como os tetraedros $[TO_4]$ se ligam uns aos outros através dos átomos de oxigênio geram as chamadas Unidades Secundárias de Construção (USC's) (Figura 13), as quais se agrupam em poliedros (Figura 13), também conhecidos como cavidades. Em cada vértice dos polígonos ou poliedros há um átomo de silício ou

alumínio e, aproximadamente, no meio das arestas há um átomo de oxigênio. As diferentes maneiras como essas cavidades se conectam, necessariamente de forma periódica, dá origem a uma grande variedade de estruturas zeolíticas, que apresentam canais e cavidades de dimensões moleculares com os cátions de compensação e moléculas de água. Assim, estruturalmente, os zeólitos são polímeros cristalinos baseados no arranjo tridimensional dos tetraedros $[TO_4]$ e apresentam fórmula geral $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$. Onde n é a valência do cátion de compensação e x e y correspondem ao número total de SiO_4 e $(AlO_4)^-$, respectivamente.^(87,88)

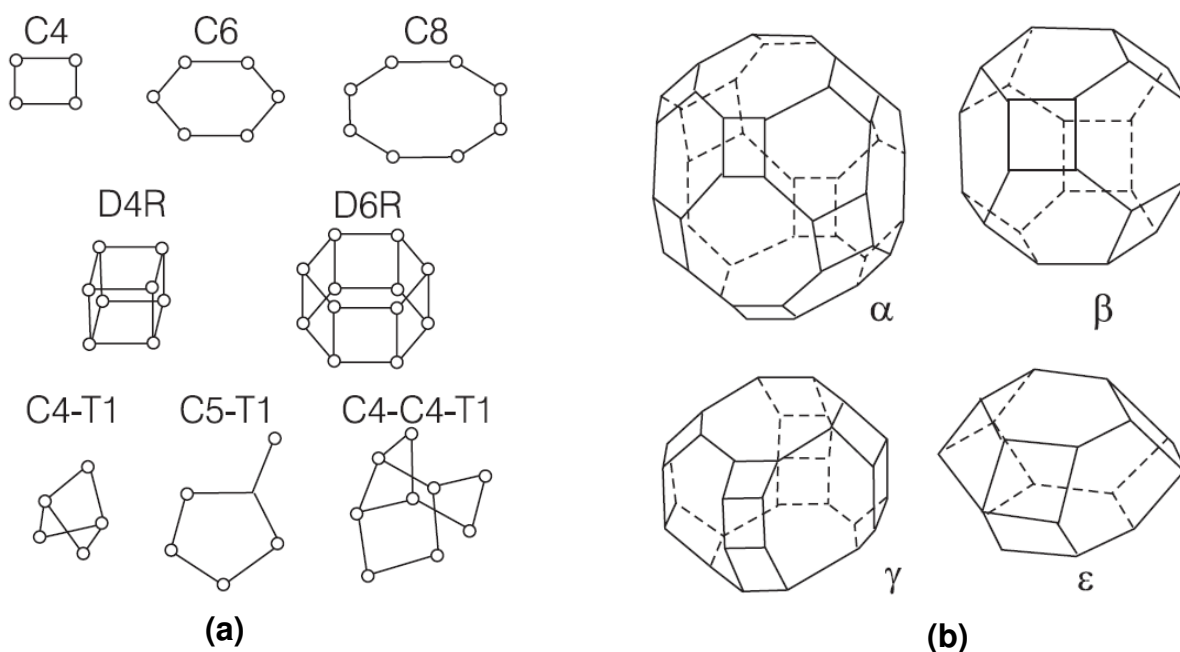


Figura 13. (a) Algumas unidades secundárias de construção (USC's). As letras C designam ciclos, DxR significam anéis duplos de x membros, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado. (b) Algumas unidades poliédricas de construção. Cavidade α ; cavidade β ; cavidade γ ; e a caviade ε . Adaptado de Giannetto.⁽¹⁰⁵⁾

A Figura 14 mostra a estrutura do zeólito Y (FAU) e suas unidades de construção, como a USC D6R e a cavidade β . É possível observar nessa cavidade a existência de anéis de quatro membros e de seis membros. A conexão das cavidades β

através de suas faces hexagonais e por prismas permite o aparecimento de uma supercavidade de 13 Å. Também na Figura 14, podemos observar que a conexão de unidades poliédricas de construção tipo β diretamente pelas faces quadradas, por exemplo, dá origem à sodalita, enquanto a conexão entre tais unidades poliédricas através de um prisma quadrado dá origem ao zeólito A.⁽⁸⁸⁾

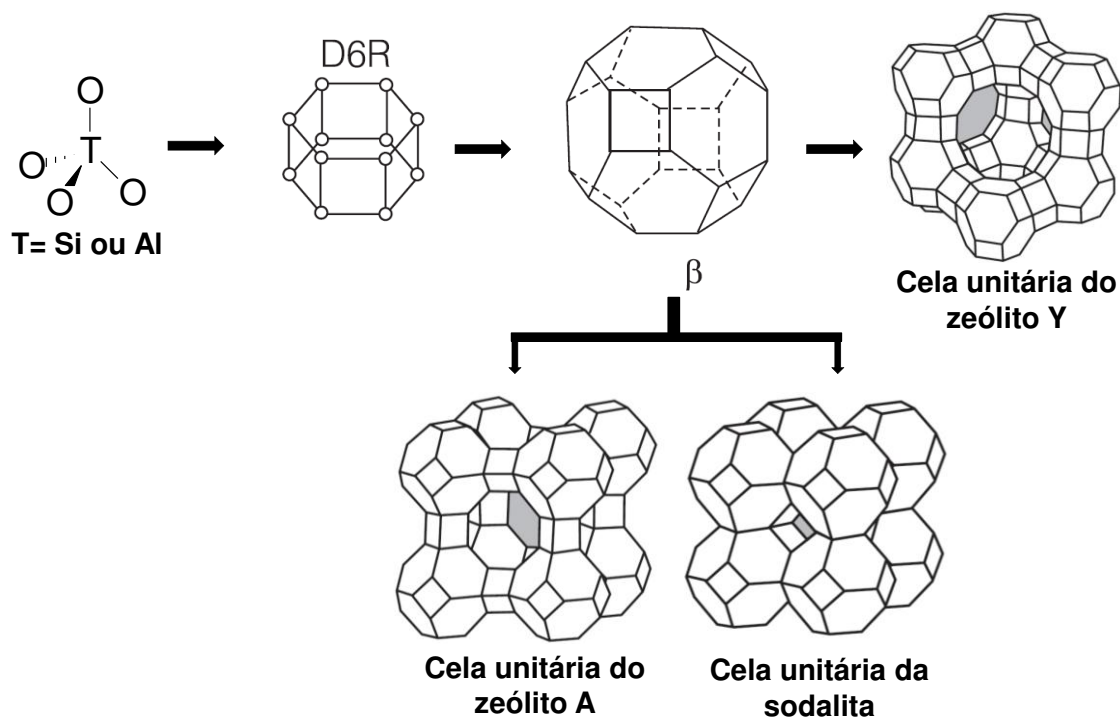


Figura 14. Ilustração das celas unitárias dos zeólitos Y, A e sodalita e suas unidades de construção D6R e a cavidade β . Adaptado de Giannetto.⁽¹⁰⁵⁾

A estrutura do zeólito define a quantidade, tamanho e distribuição de poros, e, indiretamente, bem como a acidez do material. Assim, os zeólitos apresentam poros de diferentes tamanhos: poros pequenos ($< 0,4$ nm), médios ($0,4 - 0,6$ nm), grandes ($0,6 - 0,8$ nm), ou super grandes ($> 0,8$ nm). Comparando o diâmetro dos poros dos zeólitos com o diâmetro cinético de algumas moléculas, como o *n*-butano ($d=0,43$ nm), isobutano ($d = 0,50$ nm) e benzeno ($d = 0,59$ nm),⁽⁸⁷⁾ por exemplo, fica evidente que esses sólidos apresentam seletividade de forma a moléculas e podem ser usados como peneiras moleculares.⁽¹⁰⁶⁾ Assim, os zeólitos podem ser seletivos a moléculas reagentes ou aos

produtos de uma dada reação ou mesmo no estado de transição formado em seu interior.⁽¹⁰⁷⁾

Quanto à seletividade a moléculas reagentes, podemos citar a reação de craqueamento de uma mistura de *n*-hexano e 2-metilpentano, utilizando como catalisador a erionita. As moléculas lineares de *n*-hexano penetram nos poros e são convertidas aos produtos finais, enquanto as moléculas de 2-metilpentano não conseguem entrar e se difundir pelos poros do zeólito e não são convertidas (Figura 15).⁽⁸⁷⁾



Figura 15. Representação esquemática de seletividade de forma a moléculas reagentes.⁽⁸⁷⁾

Por outro lado, em reações de alquilação de tolueno com metanol os produtos principais são *p*-xileno, *o*-xileno e *m*-xileno. O produto *p*-xileno é seletivamente produzido nos microporos dos canais senoidais de 10 membros (10MR) do zeólito MCM-22 e do zeólito ZSM-5. Quando o catalisador utilizado nessa mesma reação é o zeólito lamelar ITQ-2 (obtido a partir da deslaminação do MCM-22), há seletividade aos produtos *o*- e *m*-xileno, que são produzidos nas cavidades superficiais de 12 membros (12MR) (Figura 17).⁽¹⁰⁷⁾

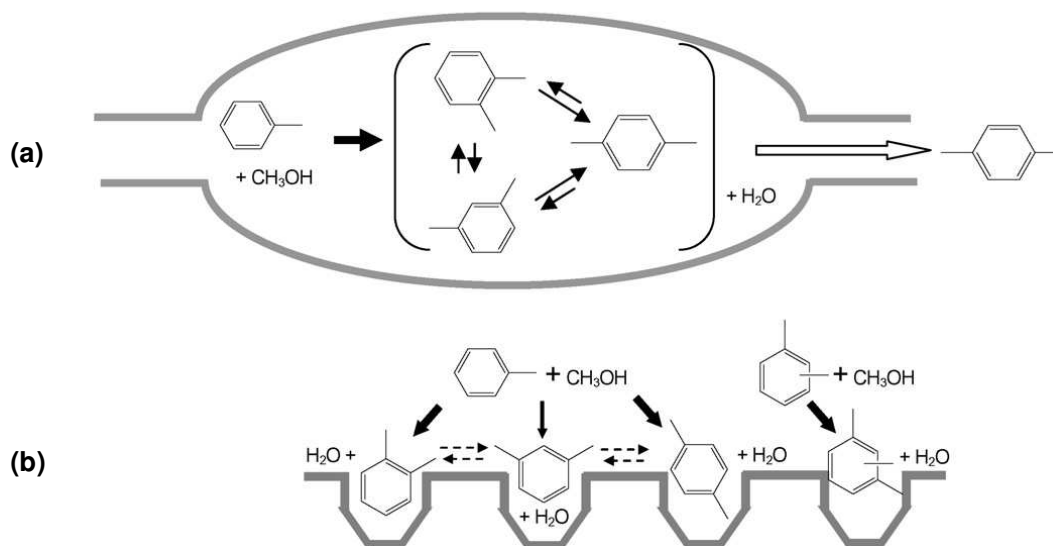


Figura 16. Representação esquemática de seletividade de forma a produtos *o*-, *m*-, e *p*-xilenos nos (a) microporos das cavidades de 10MR do zeólito MCM-22 e (b) nas cavidades de 12 MR do ITQ-2.⁽¹⁰⁷⁾

2.2.1. A acidez dos zeólitos

Além de flexibilidade estrutural, como os zeólitos possuem sítios ácidos de Brönsted e de Lewis, é possível modificar a acidez desses sólidos, bem como introduzir sítios redox, através de tratamentos durante a síntese e pós-síntese, de forma similar ao mencionado no item **1.3.** em relação aos materiais lamelares. Assim, a porosidade associada à acidez ou aos sítios redox permite aos zeólitos serem largamente utilizados como catalisadores de um grande número de reações.^(87,108,109,110)

O número de sítios ácidos pode ser incrementado através da substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} ,^(111,112) ou seja, diminuindo a razão Si/Al. Cada carga negativa gerada na estrutura do sólido é compensada por íons Na^+ , por exemplo, (Figura 17). No entanto, quando esses íons são substituídos por íons NH_4^+ através do procedimento de troca iônica com cloreto de amônio (NH_4Cl) (Figura 17 a), seguido de calcinação (Figura 17 b), obtém-se sítios ácidos de Brönsted no material (Figura 17). Os íons trivalentes também podem gerar um sítio ácido de Lewis quando o sólido, após a troca iônica por íons NH_4^+ e posterior calcinação é submetido à desidratação (Figura 17c).

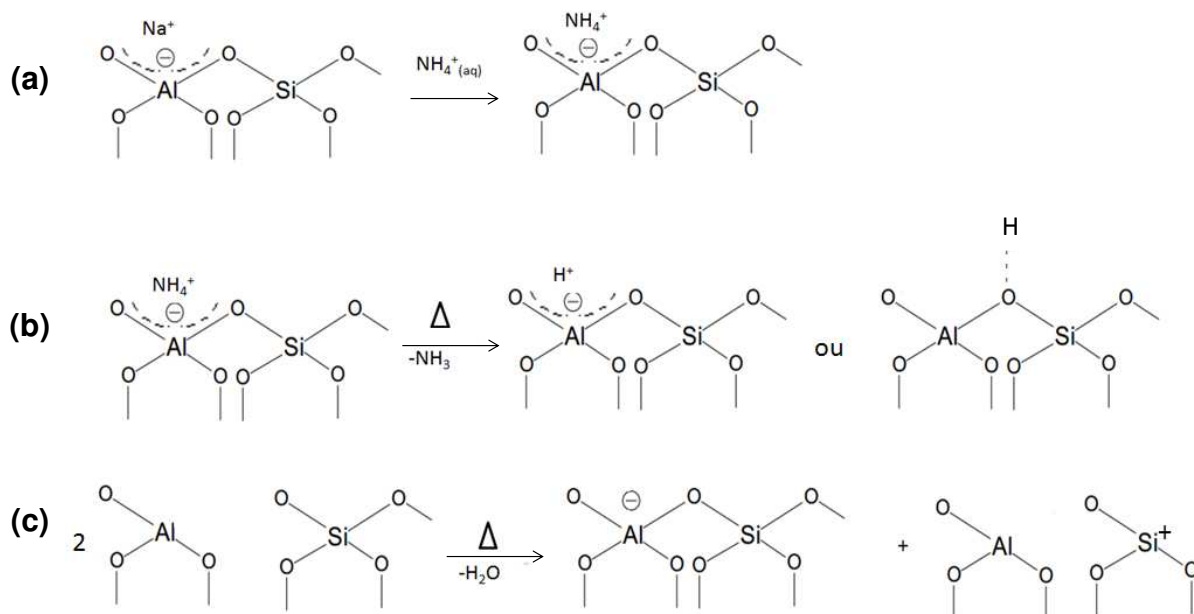


Figura 17. Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis quando átomos de Si são substituídos por átomos de Al: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação de amônia e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis. Adaptado de Brandenberger *et al.*⁽¹¹³⁾

Os sítios ácidos de Lewis não são sítios suficientemente ativos em reações catalíticas de craqueamento. No entanto, átomos trivalentes, inseridos em posição tetraédrica na rede de uma estrutura zeolítica, ocasionam a formação de grupos hidroxila em ponte. Estes consistem em sítios ácidos de Brønsted (Figura 17 b). Assim, em catálise ácida, a atividade do zeólito depende do número de sítios ácidos de Brønsted, bem como do ângulo de ligação Al-(OH)-Si, como de sua acessibilidade à molécula reagente, de sua força e da interação entre os sítios de Brønsted e Lewis.⁽⁸⁷⁾

A substituição isomórfica de Si por Ge, que também é tetravalente, não gera acidez no material, mas leva à modificação nos ângulos de ligação dos tetraedros da estrutura do sólido, uma vez que o ângulo da ligação O-Ge-O é menor que o da ligação

O-Si-O, podendo levar a alterações nas propriedades de superfície e no tamanho de poros do novo material, e, conseqüentemente, alterar a difusão de moléculas.^(114,115)

Além de átomos de Al, outros átomos, como Ga, Fe, B, V, Zn e Ti, podem ser inseridos na estrutura do zeólito por substituição isomórfica. A incorporação de metais de transição cria sítios redox ativos, conferindo ou melhorando propriedades catalíticas ao zeólito. A substituição isomórfica de Fe em zeólitos, por exemplo, confere ao material uma ampla faixa de aplicações catalíticas: oxidação do metanol, desidrogenação oxidativa do propano e decomposição do *n*-butano.⁽¹¹⁶⁾

A inserção de Fe e Cr no zeólito ZSM-5, catalisador empregado no craqueamento de olefinas e parafinas C₆-C₁₃, aumentou a conversão a etileno e propileno na reação de craqueamento do *n*-butano.^(110, 117) Por outro lado, Fe-Ti-ZSM-25 apresenta melhores propriedades redox que o zeólito ZSM-5 e possui melhor performance catalítica no craqueamento de olefinas, embora o número total de sítios ácidos seja menor e apresente a coexistência de micro e mesoporosidade.⁽¹¹⁰⁾

Quando os átomos Ge, Al, B e Fe foram utilizados na substituição isomórfica, por exemplo, no zeólito ZSM-5, observou-se a seguinte ordem de acidez de Brønsted: Ge-ZSM-5 < B-ZSM-5 < Fe-ZSM-5 < Al-ZSM-5. Além disso, a atividade catalítica do zeólito ZSM-5 substituído com esses átomos em reações catalisadas por ácido aumenta na mesma ordem acima.⁽¹¹⁵⁾

2.3. Síntese dos Zeólitos

Com os trabalhos pioneiros de síntese hidrotérmica de zeólitos por Barrer e Milton,⁽⁹⁹⁾ este método tornou-se uma rota básica na síntese desses sólidos até os dias atuais. A síntese hidrotérmica é realizada em autoclaves de aço inoxidável com copos de Teflon (Figura 18) em temperaturas controladas, sob pressão autogênea devido à pressão de vapor dos reagentes na temperatura de reação. Uma vez que as reações de formação de zeólitos ocorrem em meio aquoso, em condições hidrotérmicas, há diminuição da viscosidade da água com o aumento de temperatura e, conseqüentemente, maior mobilidade de moléculas ou íons, o que ocasiona o aumento da velocidade de reações.⁽¹¹⁸⁾



Figura 18. Autoclave de aço inoxidável e copo de teflon.

Geralmente, uma síntese hidrotérmica envolve a mistura de fontes de Si e Al com uma fonte de cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , etc.), geralmente uma base, e/ou um ADE obtendo-se assim o gel de síntese, também denominado *fase amorfa primária* ou fase desordenada. Essa mistura reacional é submetida a um tratamento hidrotérmico, cujo tempo e temperatura variam de acordo com o zeólito que se pretende obter. Assim, a *fase amorfa primária* representa o “produto” inicial e imediato após a mistura dos reagentes e não está em equilíbrio cinético; é formada de aluminossilicatos amorfos precipitados, sílica e alumina precipitadas, por exemplo.⁽¹¹⁹⁾

Com o aumento da temperatura reacional e o decorrer do tempo de reação hidrotérmica, a *fase amorfa primária* reage com espécies em solução e é estabelecido um equilíbrio cinético entre as fases sólida e líquida, além da distribuição característica de ânions silicatos e aluminossilicatos e a *fase amorfa primária* acima agora é denominada *fase amorfa secundária* ou fase semi-ordenada. Aqui ocorrem reações que caracterizam as etapas de nucleação e crescimento de cristais. Vale ressaltar que a *fase amorfa secundária* encontra-se em equilíbrio com espécies em solução.⁽¹¹⁹⁾

Um núcleo não representa necessariamente uma cela unitária, mas pode consistir em unidades de construção preliminares de poliedros (por exemplo, o prisma hexagonal).^(119,120)

Durante o período de indução, os núcleos atingem um tamanho crítico e, em seguida, crescem rapidamente, formando-se cristais uniformes (Figura 19). A nucleação inicia-se com a formação de tetraedros $[TO_4]$ (T= Si ou Al), devido à ação dos íons (OH^-) , que sofrem reações posteriores de condensação, formando espécies $-OT(OH)_3$, $-OT(OH_2)O$, etc.

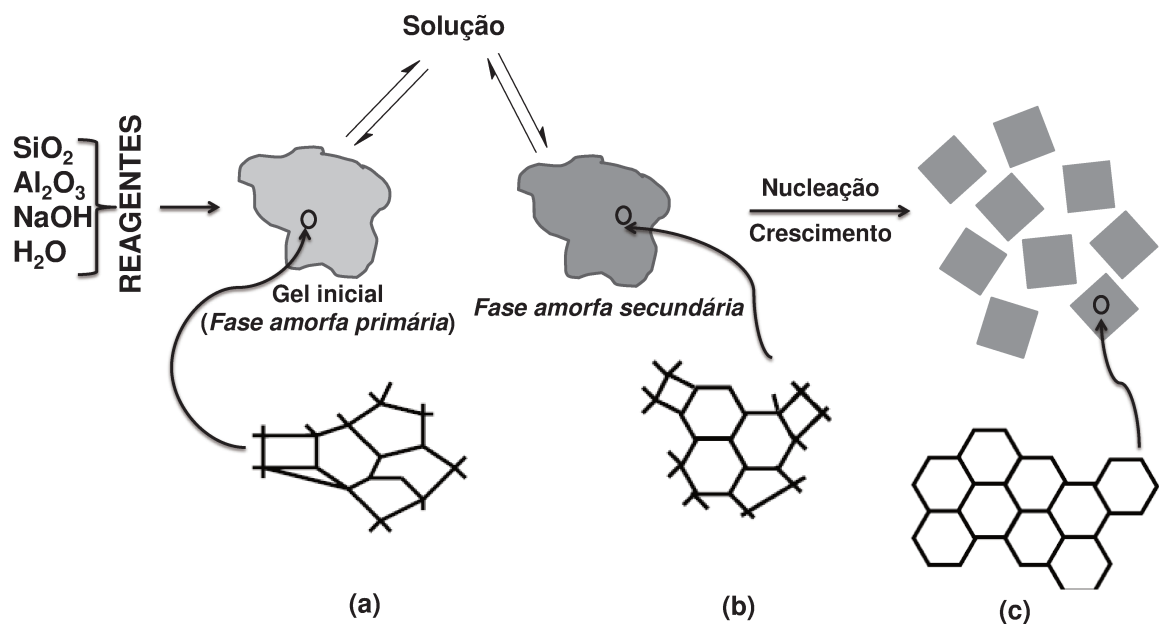
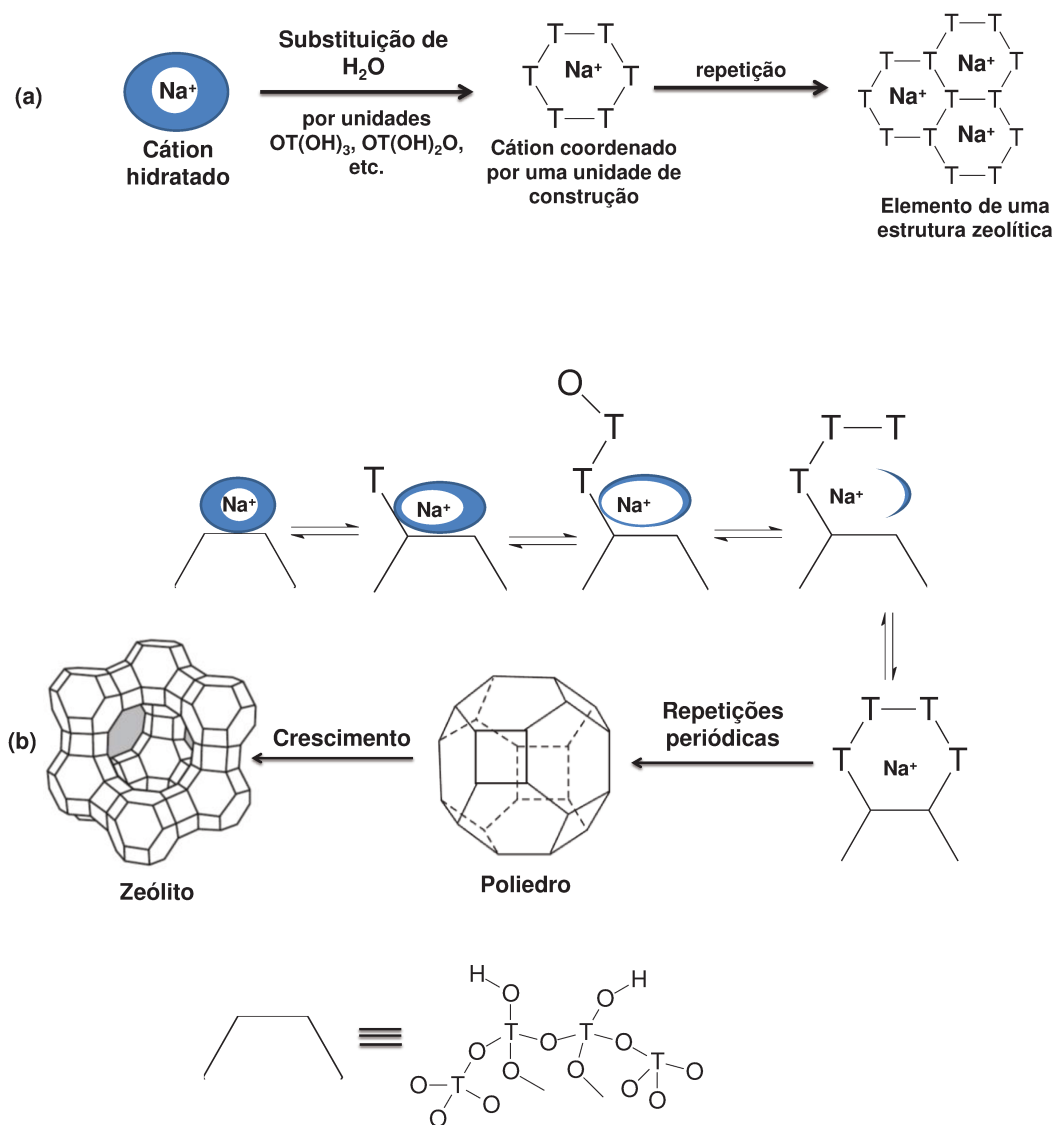


Figura 19. Representação esquemática das etapas da síntese hidrotérmica de um zeólito, envolvendo a (a) formação da fase amorfa primária, (b) fase amorfa secundária e (c) obtenção da estrutura final. Adaptado de Cundy *et al.*.⁽¹¹⁹⁾

Essas espécies, por sua vez, constituem esferas de coordenação em torno dos cátions presentes no meio reacional, gerando geometrias preferenciais, como, por exemplo, hexágonos (Unidade Secundária de Construção). A repetição periódica dessas novas estruturas cátions-ligantes gera poliedros; a forma como esses poliedros se ligam uns aos outros origina a estrutura zeolítica. Ou seja, a fase amorfa é convertida em zeólito (Figura 19 e Esquema 1).⁽¹¹⁹⁾



Esquema 1. Representação esquemática da (a) etapa de nucleação, onde podemos ver o mecanismo da formação de esferas de coordenação por unidades de construção em um cátion; (b) e a etapa de nucleação mais detalhada, mostrando a formação de um poliedro. Em cada vértice do poliedro há um átomo T (T=Si ou Al) e no meio das arestas há um átomo de oxigênio. Em (b) também é ilustrada a etapa de crescimento com obtenção do zeólito. Adaptado de Cundy *et al.*.⁽¹¹⁹⁾

A etapa de crescimento de cristais procede através de reações de polimerização também catalisadas por íons (OH^-), envolvendo predominantemente a fase sólida, mas há participação de algumas espécies presentes na fase líquida.⁽¹¹⁹⁾

O tamanho e a morfologia dos cristais são influenciados pela taxa relativa das etapas de nucleação e crescimento.⁽¹⁰⁴⁾

As variáveis que afetam uma síntese de um zeólito são temperatura, pressão e agitação e a composição da mistura reacional, como a fonte dos reagentes, a razão Si/Al, o pH do meio, a quantidade de água (diluição), cátions inorgânicos e agentes direcionadores de estrutura.

A água age como solvente na síntese hidrotérmica de zeólitos e sua quantidade varia de acordo com a composição química de cada gel de síntese para um determinado zeólito. Sua quantidade influencia o tamanho dos cristais.⁽¹⁰⁴⁾

As diferentes fontes de Si diferem em reatividade e solubilidade e tem efeito nas etapas de nucleação e cristalização do zeólito, influenciando no tamanho e morfologia de cristais de zeólitos. Sílicas com elevada área superficial são mais facilmente dissolvidas em meio básico e promovem rápida nucleação, o que é favorável à formação de cristais pequenos, enquanto sílicas que possuem baixa área superficial são menos solúveis em meio básico e favorecem a formação de cristais maiores. Geralmente, as fontes de Si em uma síntese de zeólito são sílica gel, sílica pirolisada, tetrametilortossilicato $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ e tetraetilortossilicato $\text{Si}(\text{CH}_2\text{H}_5)_4$.^(121,122)

Quanto ao pH do meio, a grande maioria dos zeólitos é obtida em meio alcalino. Quando o meio reacional está muito básico, há o aumento da solubilidade das fontes de Si e Al, diminuindo o grau de polimerização dos ânions silicatos; por outro lado, acelera a polimerização do polissilicato e de ânions aluminatos. Dessa forma, o aumento da alcalinidade do meio reacional diminui as etapas de indução e nucleação e levará a uma maior cristalização do zeólito. Assim, o aumento da cristalinidade resulta na obtenção de partículas menores.

A natureza do cátion inorgânico também é importante na cristalização de zeólitos. Os zeólitos FAU (X e Y), FER (ferrierita), MOR (mordenita) e MWW, por exemplo, são obtidos em meios reacionais contendo íons Na^+ , enquanto os zeólitos LTL (zeólito L), MER (Merlinoita) e TON (Theta-1) são cristalizados na presença de íons K^+ .

Em geral, os íons inorgânicos são adicionados como uma base (MOH, M = íon alcalino ou alcalino terroso). Esses íons são solvatados, inicialmente por moléculas de água que, durante a etapa de nucleação são substituídas por silicatos e aluminossilicatos para formar regiões de microorganização.⁽¹¹⁸⁾ Por outro lado, os íons OH⁻ influenciam na dissolução de silicatos e aluminossilicatos.⁽¹¹⁸⁾

Cátions quaternários de amônio e uma infinidade de aminas agem como agentes direcionadores de estruturas de diferentes zeólitos, durante a síntese as aminas são geralmente protonadas. Durante a etapa de nucleação os cátions orgânicos direcionam e organizam tetraedros [TO₄] em uma topologia geométrica particular em torno de si substituindo os cátions inorgânicos iniciais total ou parcialmente. Assim, conduzem a formação de blocos de construção iniciais para uma estrutura particular, assegurando que a escolha do direcionador de estrutura conduza à estrutura zeolítica desejada.

Zhang *et al.*⁽¹⁰⁴⁾ realizaram um estudo de uma série de sínteses hidrotérmicas do zeólito mordenita, variando a quantidade de água, o tipo da fonte de sílica e as razões molares SiO₂/Al₂O₃ e Na₂O/SiO₂. No primeiro estudo, realizaram sínteses com uma proporção fixa dos reagentes, alterando apenas a fonte de sílica. Observaram que este fator influenciou o tamanho de cristal e a cristalinidade: as fontes de Si com $S_{BET} = 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ originaram cristais com morfologia prismática (típica da MOR) maiores e menos uniformes que aqueles, também prismáticos, obtidos quando sílica utilizada possuía $S_{BET} = 480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Já a sílica coloidal originou cristais de morfologia prismática uniforme. No segundo estudo, usaram a mesma proporção de SiO₂ (utilizaram a sílica gel com $S_{BET} = 480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e sílica coloidal), Al₂O₃ e Na₂O e variaram a quantidade de água. Utilizando sílica gel como fonte de silício, observaram que em géis mais diluídos houve o crescimento dos cristais na direção *c* favorecida, obtendo-se cristais maiores. Com o uso da sílica coloidal, géis mais concentrados favoreceram a formação de cristais pequenos e uniformes. O estudo de variação da razão SiO₂/Al₂O₃ (com sílica coloidal como fonte de Si) mostrou que razões SiO₂/Al₂O₃ altas favoreceram a morfologia prismática; por outro lado, quando a razão foi 12,6, os cristais apresentaram morfologia tipo agulha.

2.4. Mordenita (MOR)

O zeólito mordenita, descrito pela primeira vez em 1864 por How,⁽¹²³⁾ possui cela unitária com a fórmula $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com parâmetros $a = 18,12 \text{ \AA}$, $b = 20,52 \text{ \AA}$ e $c = 7,54 \text{ \AA}$ e grupo espacial $Cmcm$. Sua estrutura consiste em um sistema de microporos com canais de 12MR ($6,7 \times 7,0 \text{ \AA}$), paralelo ao eixo c , e 8MR ($2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$), paralelo ao eixo b .^(104,124,125,126) É considerado um zeólito com sistema de poros monodimensional porque os canais de anéis de 8 membros são muito pequenos. A estrutura da MOR apresenta quatro sítios cristalográficos T (T= Si ou Al) não equivalentes, chamados de T_1 , T_2 , T_3 e T_4 (Figura 20), além de dez sítios cristalográficos de oxigênio, O_1 - O_{10} .^(125,127)

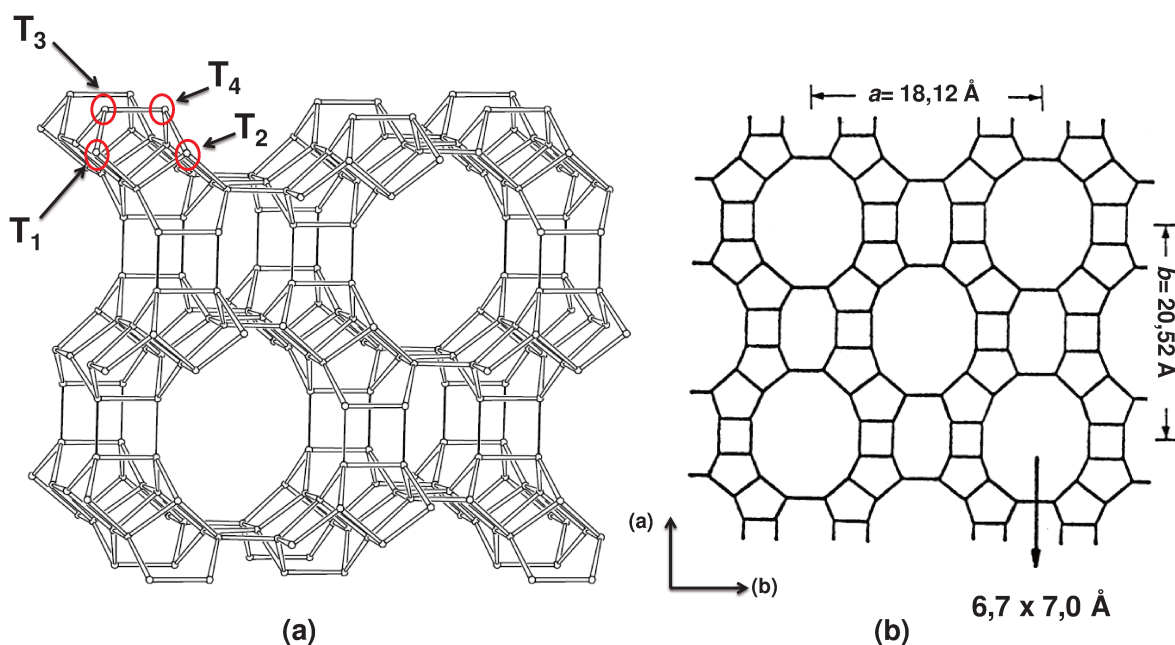


Figura 20. Representação da cela unitária do zeólito MOR e seus sítios T no plano [001] (a) e a projeção ab , mostrando seus parâmetros de rede e diâmetro de poro (b). Adaptado de <http://iza-online.org>⁽⁸¹⁾ e Su *et al.*⁽¹²⁶⁾

Tal sistema de poros, associado aos seus sítios ácidos, além de sua elevada estabilidade térmica, torna o material um importante catalisador ácido da indústria

petroquímica, para isomerização de xilenos, craqueamento, hidroisomerização e alquilação e produção de dimetilaminas.⁽¹²⁴⁾

Geralmente esse zeólito é obtido a partir de uma mistura de fontes de Si e Al e uma fonte de próton de compensação, submetida a tratamento hidrotérmico em temperatura que varia de 170 a 200 °C. Este zeólito também pode ser obtido através da transformação hidrotérmica do silicato lamelar magadiita, conforme relatado por Wang *et al.*⁽⁷⁷⁾ e Selvam *et al.*⁽¹²⁸⁾

É possível obter mordenita com valores de razão Si/Al elevados pelo procedimento pós síntese denominado desaluminação.^(129, 130, 131) A desaluminação consiste em um método de obter zeólitos com altas razões Si/Al difilmente obtidas diretamente na síntese, no entanto, afeta as características de acidez como resultado da extração de alumínio estrutural, além de gerar mesoporos na estrutura do zeólito.^(132, 133) No entanto, Samanta *et al.*⁽¹³⁰⁾ preparou mordenita com razões Si/Al iguais a 33,4 e 51,3 via síntese hidrotérmica na presença de ácido ortofosfórico. A amostra com razão Si/Al 51,3 apresentou contaminação com quartzo. As medidas de porosidade mostraram a presença de mesoporos nesses materiais, assim como observado em mordenitas obtidas através do procedimento de desaluminação.⁽¹³⁰⁾ Embora sejam relatados na literatura trabalhos sobre mordenita contendo baixa quantidade de Al,^(130, 134) na maior parte dos casos, utiliza-se o procedimento de desaluminação para obter mordenita com elevadas razões Si/Al e mesoporosidade.^(130, 135)

Através de adsorção de benzeno monitorada por FTIR, Su *et al.*⁽¹²⁶⁾ verificaram que H-mordenita apresenta uma acidez de Brønsted relativamente forte, comparável à acidez da H-ZSM-5. Ainda, aproximadamente, 1,5 de 4,6 dos prótons estruturais estão nos canais de 12MR e são acessíveis às moléculas de benzeno. Os demais prótons estão localizados em canais pequenos.

Karge e Dondur⁽¹³⁶⁾ observaram através de estudos de adsorção de piridina, que amostras de mordenita apresentam quatro tipos de sítios ácidos: sítios ácidos de Lewis fracos, sítios ácidos de Brønsted com acidez intermediária e sítios ácidos de Lewis e Brønsted fortes.

As propriedades ácidas de H-mordenita foram determinadas através de um estudo de medidas de RMN com amostras com razões molares Si/Al iguais a 10, 15 e 20. RMN de ^{29}Si mostraram os sinais em -100, -107 e -112 ppm, que correspondem, a átomos de Si coordenados da seguinte forma: Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al), respectivamente. As medidas de RMN de ^{27}Al mostraram sinais típicos, de sítios tetraédrico (53 ppm) e octaédrico (- 3 ppm). O ^1H RMN mostrou sinal de H referente ao Si-OH, sítio ácido de Brønsted, água adsorvida, e Al-OH nessas amostras. Através desses resultados, os autores concluíram que quantidade de sítios ácidos de Brønsted é proporcional à quantidade de alumínio presente nessas amostras. ⁽¹³⁷⁾

2.5. Zeólitos como precursores de novas estruturas zeolíticas

O caráter microporoso dos zeólitos é vantajoso em muitas reações catalíticas, pois induz à seletividade de forma, em determinadas reações catalíticas, como as reações da indústria petroquímica. ⁽¹³⁸⁾ Por outro lado, o tamanho dos poros e canais é a causa da sua obstrução devido a limitações difusionais de moléculas maiores, reduzindo a atividade catalítica do sólido.

Nesse contexto, podemos citar a classe dos zeólitos lamelares (sólidos 2D) que, embora não sejam ativos como catalisadores, consistem em precursores de outras estruturas zeolíticas através da modificação de seu espaço interlamelar por meio de procedimento pós-síntese. Assim, quando calcinados, tais sólidos dão origem a um zeólito. Quando sofrem expansão de seu espaço interlamelar e posterior pilarização, mesoporos são formados na estrutura, enquanto o caráter microporoso do precursor é mantido. ⁽¹³⁹⁾ A esfoliação do precursor bidimensional gera um zeólito bidimensional, que provoca a diminuição do volume de microporos e aumento da área superficial externa, além do aumento no número de sítios ácidos externos ^(107,140,141) Assim, a elevada área superficial associada à acidez permite que tais sólidos sejam catalisadores.

O zeólito lamelar MCM-22 (P), obtido pelo método de síntese hidrotérmica consiste no precursor dos zeólitos MCM-22, MCM-36 e ITQ-2 (Figura 21), quando submetido aos tratamentos pós-síntese de calcinação, pilarização e esfoliação, respectivamente. O MCM-22 (P) possui dois sistemas de poros independentes e ambos

são acessíveis através de janelas de 10 membros (10MR). Um deles consiste de canais senoidais bidimensionais de 10MR, cujo diâmetro livre é de 0,4 x 0,55 nm. Já o segundo sistema de poros é formado pelo empilhamento de supercavidades de 12 membros (12 MR) com diâmetro de 0,71 nm e altura de 1,82 nm. ^(142,143,144,145)

Através do método de pilarização, são gerados mesoporos de 3 a 3,5 nm de diâmetro na estrutura do zeólito MCM-36 (Figura 21),⁽¹⁴⁶⁾ durante a etapa de calcinação e, conseqüentemente, este material apresenta área superficial cerca de duas a três vezes superior à de seu precursor. Esses mesoporos formados tornam os sítios de Brønsted mais acessíveis e o MCM-36 consiste em um material atraente para aplicações catalíticas que envolvam moléculas volumosas.^(147,148) Além disso, o sistema de microporos de 10 MR de seu precursor é mantido. Adicionalmente, o processo de pilarização causa o decréscimo dos grupos Si-OH-Al e aumento dos grupos Si-OH na superfície do MCM-36 em relação ao seu precursor.^(149,150)

O procedimento de esfoliação do MCM-22 (P) consiste, basicamente, na separação das lamelas do precursor, obtendo o zeólito lamelar ITQ-2. Este consiste de lamelas que apresentam um arranjo hexagonal de “taças” que penetram as lamelas por ambos os lados, através dos canais de 12MR (Figura 21). Essas taças apresentam abertura e profundidade de aproximadamente 0,7 nm. As taças estão conectadas por um anel duplo de 6 membros e entre elas existe um sistema regular de canais de 10MR. Durante o processo de deslaminação as espécies Si-(OH)-Al são severamente reduzidas porque são transformadas em espécies AlOH, localizadas nas “taças” de 12MR. Juntamente com Si-(OH)-Al residuais, localizadas principalmente nos anéis 10MR, as espécies AlOH podem ser responsáveis pela eficiência como catalisador do ITQ-2. Adicionalmente, a área superficial do ITQ-2 varia de 600 a 800 m².g⁻¹.^(151,152)

De forma semelhante ao MCM-22 (P), os zeólitos PREFER e Nu-6(1) também são precursores de estruturas zeolíticas. A deslaminação desses materiais originam os zeólitos lamelares ITQ-6 e ITQ-18, respectivamente.^(153,154,155)

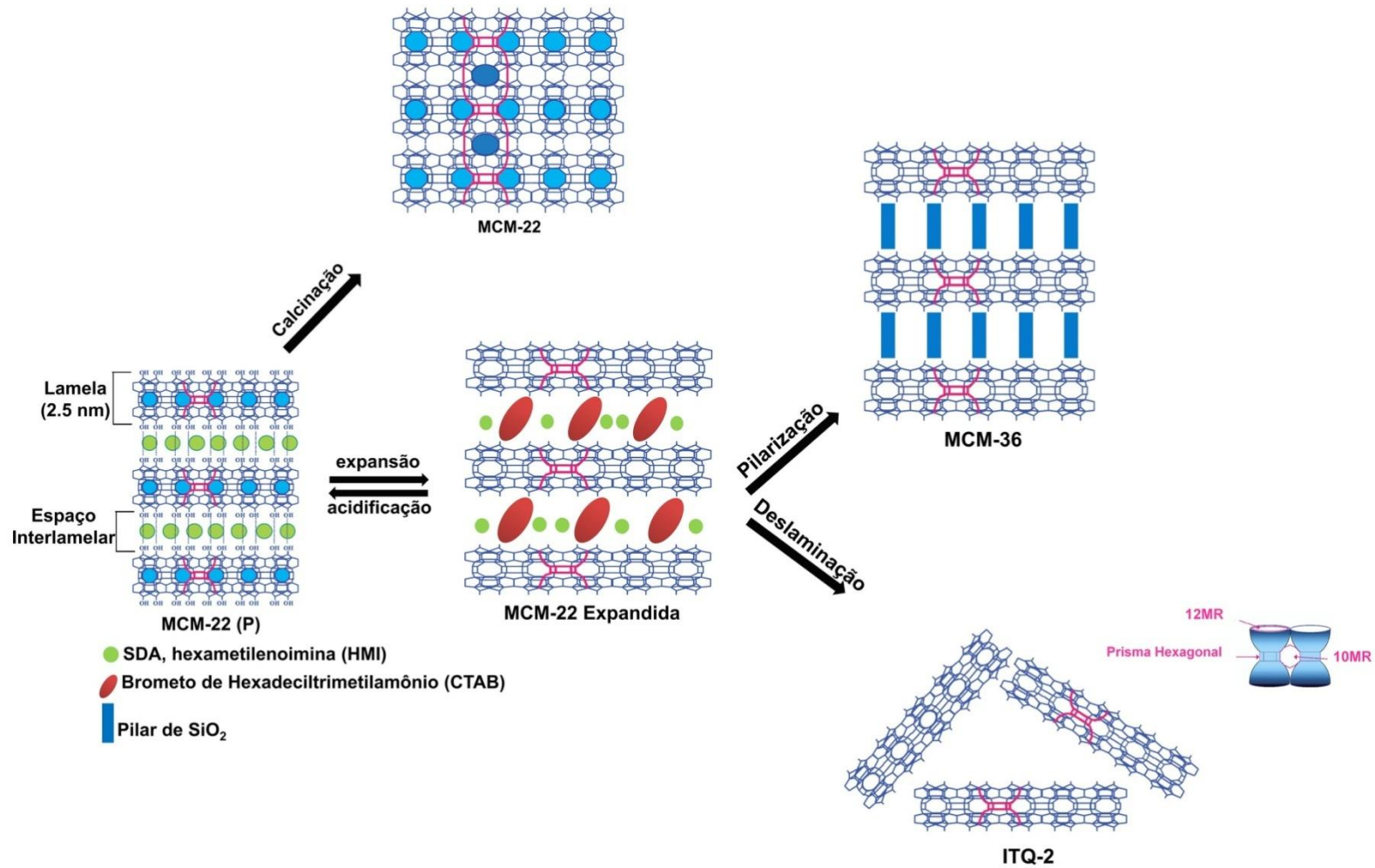


Figura 21. Representação esquemática das estruturas do MCM (P), MCM-22, MCM-36 e ITQ-2. Adaptado de Díaz *et al.*⁽¹⁴³⁾ e Kim *et al.*⁽¹⁴⁴⁾

2.6. Estruturas zeolíticas e novas perspectivas

Recentemente, a classe de estruturas zeolíticas ou zeotipos com canais ultra- largos, como germanossilicatos (ITQ-13,⁽¹⁵⁶⁾ ITQ-15⁽¹⁵⁷⁾ e IM-12,⁽¹⁵⁸⁾ por exemplo) e galossilicatos (ECR-34,⁽¹⁵⁹⁾ por exemplo) vem recebendo atenção, pois tais estruturas podem ser uma importante alternativa de rota sintética de zeólitos mesoporosos.⁽¹⁵⁷⁾

Essas estruturas zeolíticas são lamelares e suas lamelas podem ser constituídas por anéis de 12, 14 e até 16 membros e interligadas por anéis duplos de Ga ou Ge. As ligações Ge-O-Ge, por exemplo, são hidrolisáveis e sua presença torna tais estruturas instáveis e podem ser transformadas, em ambiente aquoso, em um sólido lamelar, aparentemente com preservação da integridade estrutural das lamelas. Dessa forma, tais estruturas 3D representam precursores de estruturas 2D através de tratamentos pós-síntese.⁽¹⁶⁰⁾

O germanossilicato de topologia UTL,⁽¹⁵⁸⁾ IM-12, (*Institut Français du Pétrole/Mulhouse-12* (Figura 23),⁽¹⁶⁰⁾ por exemplo, possui um sistema bidimensional de poros, formado por anéis de 12 e 14 membros (um perpendicular ao outro), em que sua estrutura consiste em lamelas com anéis de 12 e 14 membros, empilhadas ao longo da direção (001) conectadas por anéis duplos de 4 membros (D4R), agindo como pilares, que faz desse material, uma estrutura originalmente 3D. Os anéis D4R são formados por átomos de Ge localizados preferencialmente nos sítios T desses anéis.^(158,160)

A estrutura originalmente tridimensional (3D) desse germanossilicato é instável e pode ser transformada, em ambiente aquoso, em um silicato lamelar, denominado de IPC-1P (IPC= *Institute of Physical Chemistry*), aparentemente com preservação da integridade estrutural das lamelas, conforme estudado por Roth *et al.*⁽¹⁶⁰⁾ Adicionalmente, eles realizaram tratamentos no silicato IPC-1P, como: calcinação; expansão de suas lamelas, através de troca iônica com HTMA⁺; e funcionalização de suas lamelas com Si(CH₃)₃(OCH₂CH₃)₂ para obter uma estrutura 3D (procedimento denominado de estabilização). Esses novos materiais foram denominados de IPC-1, IPC-1SW e IPC-2, respectivamente (Figura 22).

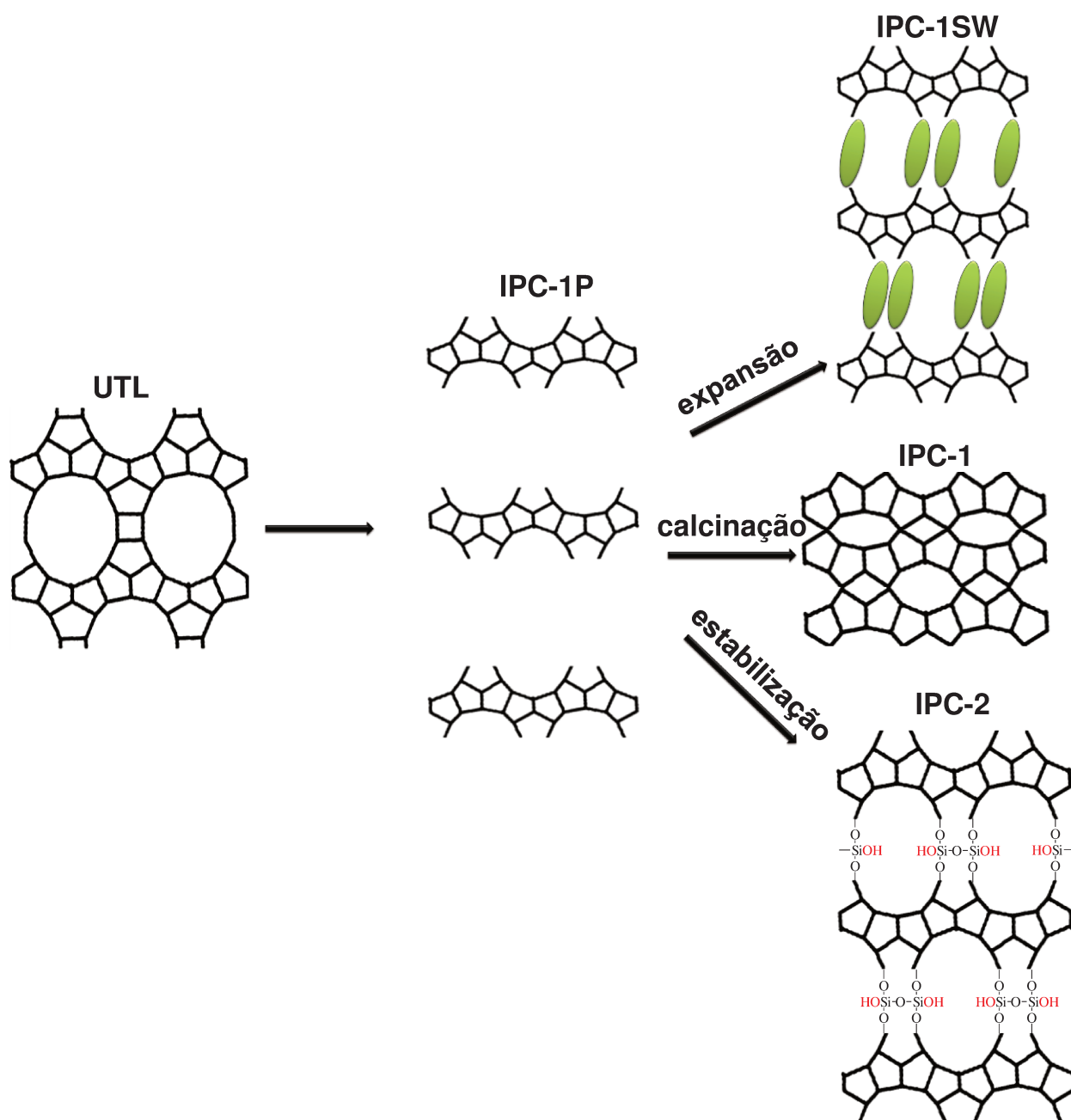


Figura 22. Representação das estruturas do germanossilicato de topologia UTL (IM-12), do silicato lamelar precursor IPC-1P das estruturas obtidas a partir deste: IPC-1SW, IPC-1 e IPC-2. Adaptado de Roth *et al.*⁽¹⁶⁰⁾

Capítulo 3

3. Objetivo

Como mostrado, os silicatos lamelares possuem propriedades, como a reatividade de seus grupos silanóis e a capacidade de troca iônica, que tornam possível uma variedade de modificações de sua superfície e de seu espaço interlamelar. Em função disso, tais materiais podem ser utilizados na obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos, sofrer pilarização, além de consistirem em precursores de estruturas zeolíticas.

Diante de todas estas possibilidades, o presente trabalho teve como objetivo estudar e compreender como ocorrem os processos das transformações hidrotérmica e topotática do silicato lamelar Na-RUB-18 nas estruturas zeolíticas mordenita e RUB-24, respectivamente. No caso da obtenção do zeólito MOR, foram avaliadas as influências de diferentes fontes de alumínio e do tempo de reação na transformação hidrotérmica. No caso da condensação/transformação topotática, foi estudado inicialmente, o processo de troca iônica realizada no precursor com um agente direcionador de estrutura. Além disso, foram realizados diferentes tratamentos térmicos, variando a temperatura e o tempo, para avaliar em qual deles a condensação dos grupos silanóis do precursor ocorria mais eficientemente. Além disso, o processo de condensação topotática foi acompanhado passo a passo através da técnica de difração de raios X com variação de temperatura e por termogravimetria acoplada a um espectrômetro de massas.

Capítulo 4

4. Parte Experimental

4.1. Na-RUB-18

4.1.1. Obtenção do precursor Na-RUB-18

A síntese do silicato lamelar Na-RUB-18 consistiu na obtenção de um gel através da mistura de metassilicato de sódio (Nuclear ou Dinâmica), sílica Aerosil (Evonik) e água destilada, na seguinte razão molar: 0,05 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0,16 SiO_2 : 1,11 H_2O . A mistura reacional foi submetida à agitação mecânica contínua e o gel obtido passou por um tratamento hidrotérmico estático a 100 °C, durante 14 dias. O sólido obtido foi lavado com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH igual a 7.

4.2. Troca Iônica no Na-RUB-18 por íons TETA⁴⁺: obtenção do TETA⁴⁺-RUB-18

A obtenção do TETA⁴⁺-RUB-18 foi realizada através da troca dos íons Na^+ do Na-RUB-18, de acordo com a literatura,⁽⁷⁰⁾ utilizando uma mistura de trietilenotetramina (Aldrich) – abreviada como TETA –, água deionizada e ácido clorídrico (37%, J. T. Baker).

Foram realizadas duas tentativas de troca iônica do Na-RUB-18. A quantidade de íons TETA⁴⁺ foi calculada com base na quantidade de íons Na^+ trocáveis por cela

unitária do Na-RUB-18 e, em cada troca, utilizou-se um excesso de íons TETA⁴⁺, em relação à quantidade de Na⁺ trocáveis do Na-RUB-18, para garantir que a troca ocorresse na maior extensão possível. A primeira troca iônica consistiu na agitação do Na-RUB-18 com o um excesso de 10 vezes de TETA⁴⁺(Cl⁻)₄ a 45 °C, em que se utilizou uma quantidade de ácido clorídrico para a protonação dos quatro nitrogênios de cada molécula de trietilenotetramina. O processo de troca iônica foi repetido três vezes. Na segunda tentativa, também se utilizou excesso de 10 vezes de TETA⁴⁺(Cl⁻)₄, porém o procedimento foi conduzido em sistema de refluxo, a 90°C durante 24 h. As amostras foram codificadas como TR45 e TR90, respectivamente.

4.3. Mordenita

4.3.1. Obtenção do zeólito mordenita (MOR) a partir do silicato lamelar Na-RUB-18

A síntese do zeólito mordenita com razão molar Si/Al igual a 22 consistiu em duas etapas. A primeira delas foi a obtenção do gel de síntese do Na-RUB-18, com composição molar 0,05 Na₂SiO₃·5H₂O : 0,16 SiO₂ : 1,11 H₂O. A mistura reacional foi submetida à agitação contínua e o gel obtido passou por tratamento hidrotérmico estático à 100°C, durante 7 dias.

A segunda etapa da síntese do zeólito MOR consistiu na adição de uma quantidade apropriada de Al[OCH(CH₃)₂]₃ (98+%, Alfa Aesar) – tal que a razão Si/Al fosse igual a 22 – ao gel do silicato lamelar Na-RUB-18 obtido na primeira etapa de síntese. Em seguida, submeteu-se o novo gel a tratamento hidrotérmico estático, a 100°C, variando-se o tempo de reação entre 7 e 21 dias. As amostras obtidas foram codificadas em função do tempo total de síntese: MRI14, MRI15, MRI16, MRI17, MRI18, MRI19, MRI20 e MRI21, com tempos de reação de 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 e 21 dias, respectivamente.

Seguindo essa mesma rota de síntese, utilizaram-se outras duas fontes de alumínio: Al₂(SO₄)₃·18H₂O (Riedel-de Haën) e Na₂Al₂O₄ (Riedel-de Haën). As amostras obtidas também foram nomeadas em função do tempo total de tratamento hidrotérmico:

MRA14 a MRA20 e MRS14, MRS17, MRS18, MRS20 e MRS21 para aluminato de sódio e sulfato de alumínio, respectivamente.

4.4. RUB-24 (RWR)

4.4.1. Obtenção do zeotipo RUB-24 (RWR) a partir do silicato lamelar Na-RUB-18

A síntese do zeólito RUB-24 (RWR) consistiu em duas etapas: a troca iônica dos íons Na^+ do Na-RUB-18 por íons TETA^{4+} , obtendo o TETA^{4+} -RUB-18, conforme descrito em 4.2. e sua posterior calcinação. Foram avaliadas três diferentes condições de calcinação. Na primeira delas, o precursor foi aquecido até 500 °C numa taxa de 1 °C.min.⁻¹, sob atmosfera de argônio, após atingir a temperatura desejada, o argônio foi substituído por oxigênio e a amostra foi mantida a 500 °C durante 24h. Na segunda condição de calcinação, o TETA^{4+} -RUB-18 foi aquecido até 600 °C numa taxa de 1 °C.min.⁻¹, sob atmosfera de argônio, após atingir a temperatura desejada, o argônio foi substituído por oxigênio e a amostra foi mantida a 600 °C durante 24h. A terceira condição consistiu no aquecimento do precursor até 650 °C nas mesmas condições de taxa de aquecimento e atmosferas descritas acima e mantido nessa temperatura durante 48 h. As amostras foram nomeadas como TRC1, TRC2 e TRC3, respectivamente.

4.5. Técnicas de Caracterização

4.5.1. Difractometria de Raios X (DRX)

Independentemente da aplicação da estrutura zeolítica ou lamelar, é essencial verificar se o sólido apresenta elevado grau de pureza de fase e cristalinidade. De forma resumida, essa verificação é possível através da técnica de difração de raios X. Esse fenômeno resulta da interferência construtiva entre os raios X incidentes e os elétrons de arranjo periódico de átomos. Uma vez que os zeólitos são sólidos cristalinos, seus cristais se organizam como uma rede tridimensional de difração da

radiação incidentes nestes sólidos, e assim é possível caracterizá-los por esta técnica.^(161,162)

A difração é equivalente à reflexão por dois planos paralelos adjacentes, separados por uma distância d e o ângulo de interferência construtiva entre ondas de comprimento de onda λ é dado pela equação de Bragg:⁽¹⁶²⁾

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 1

Onde λ é o comprimento de onda da radiação, (1,54 Å), d é a distância entre os planos cristalinos e θ é o ângulo de reflexão desses planos.

Quando sólidos cristalinos são submetidos a esse tipo de radiação na presença de um detector sensível a raios X, um pico de difração é registrado para cada plano de conjunto de plano de átomos separados por um espaçamento d . A posição e o número de picos de reflexão variam de acordo com os parâmetros de cela unitária, sistema cristalino, tipo de rede e comprimento de onda da radiação usada. A intensidade desses picos depende do tipo e posição dos átomos da amostra.

Através dessa técnica é possível também determinar a distância interplanar de materiais lamelares cristalinos, além de acompanhar a variação de seu valor quando o material sofre alguma reação de troca iônica, intercalação ou modificação química.

No presente trabalho, a técnica de difração de raios X foi utilizada com o objetivo de se verificar a cristalinidade dos materiais sintetizados, além da organização a longo alcance dos materiais lamelares. As estruturas cristalinas das amostras sintetizadas foram verificadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, operando com radiação Cu ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite, na região de $1,4$ a $55^\circ 2\theta$, numa velocidade de $2\theta \cdot \text{min}^{-1}$

A técnica também foi usada para acompanhar a transformação térmica dos sólidos lamelares em zeólitos microporosos, por alteração de difratogramas dos materiais durante o aquecimento em alta temperatura, *in situ*. Assim, a transformação da estrutura 2D TETA⁴⁺-RUB-18 na estrutura 3D RUB-24 (RWR) também foi acompanhada passo a passo no suporte com porta-amostra

aquecido (HA101, Shimadzu) do difratômetro de raios X Shimadzu XRD600, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ 40 kV, 30mA e monocromador de grafite, em que foram feitas medidas de 8 a 30° 2θ durante o aquecimento da amostra (de 100 a 500°C), a cada 100°C . Após a amostra ter atingido a temperatura de 500°C , realizaram-se medidas a cada hora. Esse procedimento foi realizado sob atmosfera de ar sintético puro.

4.5.2. Análise Elementar

4.5.2.1. Espectroscopia de Emissão Óptica Com Plasma Indutivamente acoplado (ICP-OES)

A determinação das quantidades de Si e Al na estrutura de um sólido requer a destruição de sua estrutura cristalina e sua completa dissolução. A quantificação é realizada por ICP-OES.

A estrutura zeolítica ou lamelar das amostras foi destruída por tratamento térmico a 1000°C durante 10 h em forno, sob fluxo de oxigênio. Em seguida, 30 mg de amostra foi dissolvida em 3 mL de HF 48% (Sigma Aldrich), 3 mL de HNO_3 (Sigma Aldrich) e 3 gotas de HClO_4 , sob aquecimento. Esse procedimento foi realizado 3 vezes e no final, adicionou-se uma quantidade de H_3BO_3 . A razão Si/Al no sólido mordenita foi determinada em um equipamento Optmar 3000 DV da marca Perkin Elmer.

4.5.2.2. Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A quantificação de carbono, nitrogênio e hidrogênio das amostras foi realizada em um aparelho CHNS/O Analyzer 2400, Série II, da Perkin Elmer.

4.5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha na faixa de 10000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} quando absorvida por uma molécula é convertida em energia de vibração molecular. Esse processo de absorção é quantizado e o espectro vibracional gerado consiste em bandas de vibração, cujos comprimentos de onda de absorção dependem das massas dos átomos envolvidos nas ligações, constante de ligação e geometria.⁽¹⁶³⁾

Somente as vibrações que provocam mudança do momento de dipolo da molécula são observadas. As vibrações moleculares são classificadas em estiramento simétrico, estiramento antissimétrico e deformação.^(163,164)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio é muito importante para a avaliação da organização a curto alcance das estruturas inorgânicas lamelares e zeolíticas, que apresentam bandas típicas na região de $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$. Esses sólidos apresentam duas classes de vibração nessa região do infravermelho médio: as vibrações internas, ou seja, aquelas vibrações relacionadas aos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ (unidade de construção primária de qualquer estrutura zeolítica) e que não dependem da estrutura ou da forma como os tetraedros estão ligados (Figura 23); e aquelas relacionadas ao tipo de estrutura do material, que correspondem a vibrações das ligações externas entre os tetraedros (USC') (Figura 24). Essas vibrações são também simplesmente denominadas de vibrações internas e externas, respectivamente.⁽¹⁶⁵⁾

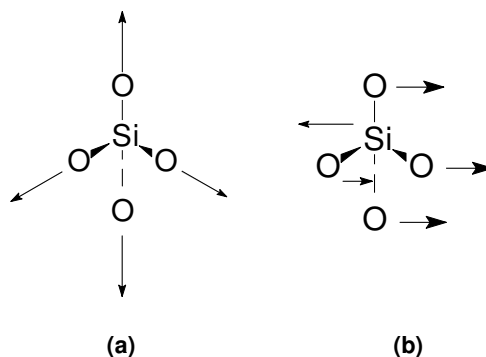


Figura 23. Modos de estiramento simétrico (a) e antissimétrico (b) de vibrações internas dos tetraedros de silício $[\text{SiO}_4]$.⁽¹⁶⁶⁾

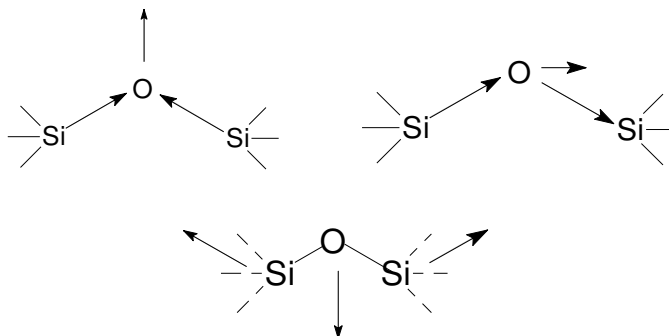


Figura 24. Modos de estiramento de vibrações externas sensíveis ao tipo de estrutura zeolítica.⁽¹⁶⁶⁾

Esta técnica também é de fundamental importância para verificar as vibrações características de moléculas orgânicas quando estão presentes no espaço interlamelar nas cavidades/canais ou na superfície de silicatos lamelares, por exemplo.

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras foram coletados um espectrômetro da marca Thermo Electron Corporation modelo Nicolet 6700 com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400cm^{-1} e acumulação de 128 scans. Utilizaram-se pastilhas de KBr na concentração de $0,011\text{ \% (m/m)}$.

4.5.4. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido dos Núcleos de Silício (^{29}Si) e Alumínio (^{27}Al)

A ressonância magnética nuclear (RMN), assim como as demais técnicas espectroscópicas, envolve a interação da radiação eletromagnética com a matéria.⁽¹⁶³⁾ No entanto, a separação entre os níveis de energia $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ é o resultado da interação entre o momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo atômico com um campo magnético \vec{B}_0 aplicado. O desdobramento nos níveis de energia é denominado Efeito Zeeman (Figura 25). Além disso, a interação ocorre com a componente magnética da radiação eletromagnética e não com a componente elétrica. Adicionalmente, é possível controlar a radiação eletromagnética (faixa de radiofrequência) e descrever a interação desta radiação com os spins nucleares.^(167,168)

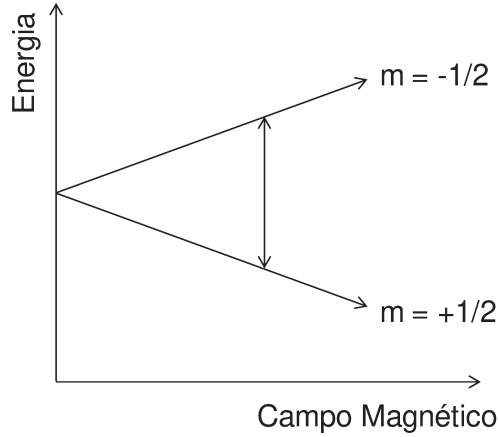


Figura 25. Desdobramento de energia. Adaptado de Pople *et al.*⁽¹⁶⁷⁾

A RMN só tem efeito sobre núcleos que possuem momento magnético, $\vec{\mu}$, e momento angular, $\vec{J} = h \cdot \vec{I}$. Onde \vec{I} é o momento angular ou spin do núcleo. Núcleo com spin nulo, como $^{16}\text{C}_6$ e $^{16}\text{O}_8$, não são mensuráveis em RMN. Quando os núcleos atômicos estão sujeitos a campos magnéticos, seus momentos magnéticos $\vec{\mu}$ ou angulares \vec{J} apresentam um movimento de precessão em torno do eixo z, o eixo do campo magnético resultante aplicado (Figura 26).^(167,168)

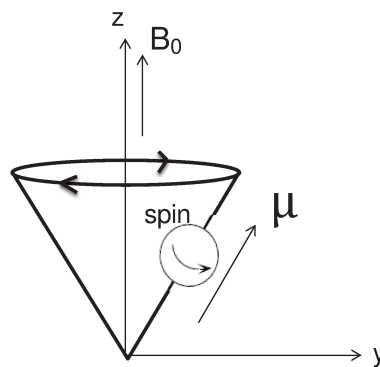


Figura 26. Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno de um campo magnético. Adaptado de Stejskal *et al.*⁽¹⁶⁸⁾

A ressonância magnética nuclear é uma técnica muito utilizada para a caracterização estrutural dos materiais lamelares, pois indica o ambiente químico para cada tipo de interação dos átomos no composto. Assim, é possível verificar a presença das estruturas orgânicas no material e observar o deslocamento dos sinais após a reação e modificação da superfície lamelar, e também identificar as diferentes vizinhanças dos átomos de silício nas amostras.

A abundância do núcleo de ^{29}Si é baixa (4,7 %) em relação ao núcleo de ^1H , por exemplo (100 %), e isso faz com que seja necessário um tempo de análise maior para os silicatos para que se obtenha um espectro com razão sinal-ruído aceitável.⁽¹⁶³⁾

A conectividade estrutural para a formação do retículo dos sólidos obtidos foi avaliada por ressonância magnética nuclear do estado sólido.

Os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras foram obtidos em um equipamento de 400 MHz Bruker Avance 400, operando em 79,49 MHz com frequência de rotação de 10 kHz, com pulso simples de 2 μs de duração e tempo de espera entre os pulsos de 60s para garantir que todos os núcleos relaxassem antes que outro pulso de relaxação atingisse o material.

Para a obtenção dos espectros de RMN de ^{27}Al das amostras, aplicou-se um pulso simples de 1 μs de duração e tempo de espera entre os pulsos de 5 s e a frequência utilizada foi de 104,261 MHz.

4.5.5. Propriedades de Porosidade

A determinação das propriedades de porosidade de um sólido, como área específica e dimensão e volume de seus poros é realizada através da construção de uma isoterma de adsorção de um adsorbato, geralmente o gás N_2 . A construção dessa isoterma se baseia na interação entre as moléculas do gás e o sólido.^(169,170)

Quando uma estrutura zeolítica, por exemplo, é exposta ao gás em um sistema fechado a uma temperatura constante durante um determinado tempo, o gás se difunde pelos poros e fica adsorvido, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser

calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. Esse procedimento gera uma isoterma da relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada versus a quantidade de gás, que mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvido ou dessorvido pelo sólido, à temperatura constante, em função da pressão do gás.^(169,170)

O formato da isoterma de adsorção/dessorção é função do tipo de porosidade do sólido. Elas são classificadas em isotermas tipo I, II, III, IV, V e VI (Figura 27). A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, enquanto as isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com mesoporos razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Já a isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.⁽¹⁷¹⁾

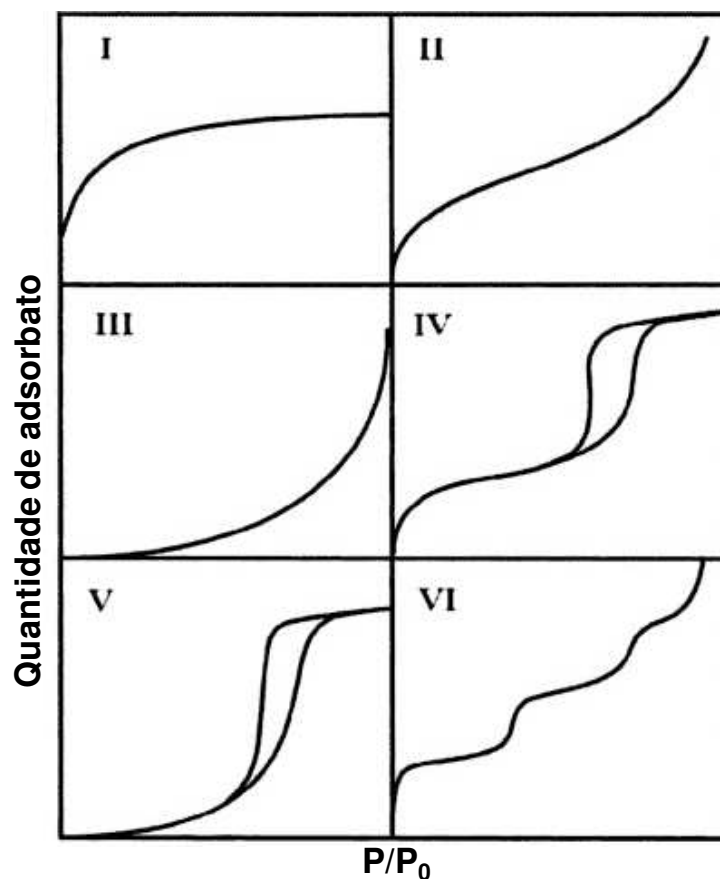


Figura 27. Isothermas de do tipo I ao tipo VI.⁽¹⁷²⁾

As isothermas de adsorção/dessorção das amostras de mordenita MRA20 e MRI21 foram obtidas após: as amostras terem sido degasadas a 300 °C sob vácuo durante 24h. O N₂ também foi utilizado como adsorbato durante as medidas. O volume de microporos foi calculado pela equação t-plot.

4.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos sólidos foi observada através de micrografias eletrônicas de varredura coletadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-T300, operando a 20 kV com imagens de elétrons secundários. As amostras foram analisadas sobre um porta-amostra de Cu-Zn e metalizadas com uma camada de 10 nm de ouro em metalizador Bal-tec MED020 Coating system.

4.5.7. Análise Termogravimétrica

Foi realizada com o objetivo de verificar e avaliar a perda de massa dos materiais em função da temperatura. A análise também foi realizada em equipamento de análise térmica acoplado a um espectrômetro de massas em algumas amostras com o objetivo de monitorar qual a identidade do material evoluído com o aumento de temperatura. Isto é fundamental na determinação da natureza das reações que ocorrem nos espaços vazios desses sólidos.

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento da marca Setaram SETSYS Evolution 16/18, em que se realizou o aquecimento das amostras de 20 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de N₂ com fluxo de 16 mL.min⁻¹.

O monitoramento das massas dos compostos que evoluem da amostra durante o aquecimento foi realizado através de um espectrômetro de massas THERMOSTAR GSD301T Pfeiffer Vacuum.

4.5.8. Dessorção Termoprogramada de amônia (TPD de NH₃)

A acidez das amostras de H-MOR foi avaliada através da técnica de dessorção termoprogramada de NH₃. Nas curvas de TPD de NH₃ de zeólitos, geralmente, são observadas duas regiões: uma abaixo de 400 °C e outra acima dessa temperatura.⁽¹⁷³⁾ Os picos de dessorção que aparecem abaixo de 400°C são atribuídos a moléculas de amônia dessorvidas de sítios ácidos fracos ou de acidez moderada; já os picos de dessorção acima que surgem acima de 400 °C são atribuídos a sítios ácidos fortes.^(173,174)

A obtenção de H-mordenita consistiu na troca iônica de íons Na⁺ por íons NH₄⁺. A quantidade de íons NH₄⁺ foi calculada com base na quantidade de íons Na⁺ trocáveis por cela unitária de mordenita e, em cada troca, utilizou-se um excesso de íons NH₄⁺ para garantir que a troca ocorresse na maior extensão possível. O procedimento de troca foi realizado três vezes e as amostras foram lavadas com água deionizada até que o teste para presença de íons Cl⁻ fosse negativo. Essas amostras foram calcinadas nas seguintes condições: foram aquecidas até 600 °C sob atmosfera de argônio numa

taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; em seguida, o argônio foi substituído por oxigênio, e as amostras foram aquecidas até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As medidas de TPD de NH_3 das amostras de H-mordenita foram realizadas um equipamento de TPD/TPR ChemBet-3000. As amostras foram tratadas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de He. Em seguida, foram resfriadas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e saturadas com NH_3 durante duas horas e foram aquecidas até $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de He.

Capítulo 5

5. Resultados e Discussão

5.1. Os Lamelares

5.1.1. Na-RUB-18

5.1.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 28 mostra o difratograma de raios X da amostra do silicato lamelar Na-RUB-18, o qual apresenta um perfil típico do material,^(28,71) com o sinal em 2θ igual a $8,06^\circ$ ($d=1,10$ nm), correspondendo ao plano de difração (004).⁽⁷¹⁾ Além disso, verificam-se também os sinais entre 20° e 30° 2θ que indicam a natureza cristalina das lamelas deste silicato lamelar. Assim, a organização da estrutura cristalina indica a formação da estrutura do Na-RUB-18.

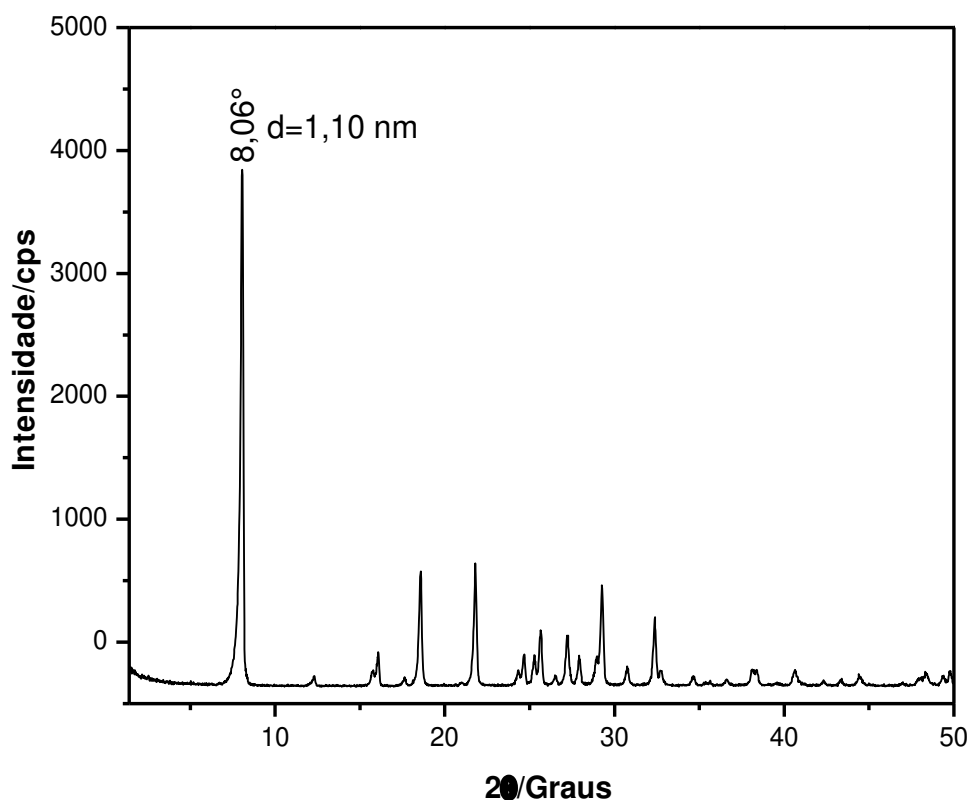


Figura 28. Difratoograma de raios X do precursor Na-RUB-18.

5.1.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 29 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho médio do silicato lamelar Na-RUB-18, onde foram observadas três bandas em 3650 cm^{-1} , 3589 cm^{-1} e em 3460 cm^{-1} . Essas três bandas são relacionadas a estiramentos de ligações O-H (ν O-H).^(166,175) A banda em 3650 cm^{-1} está relacionada a ligações O-H de grupos silanóis (sítios Q^3 ($[O_4Si]_3-Si-OH$)), enquanto as bandas em 3589 cm^{-1} e 3460 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento (ν OH) de moléculas de água de hidratação do Na-RUB-18. A banda em 1630 cm^{-1} é atribuída à deformação (δ H-O-H) de moléculas de água que interagem com os íons Na^+ , já a banda em 1655 cm^{-1} é característica de moléculas de água envolvidas em ligações de hidrogênio, respectivamente.^(166,175,176)

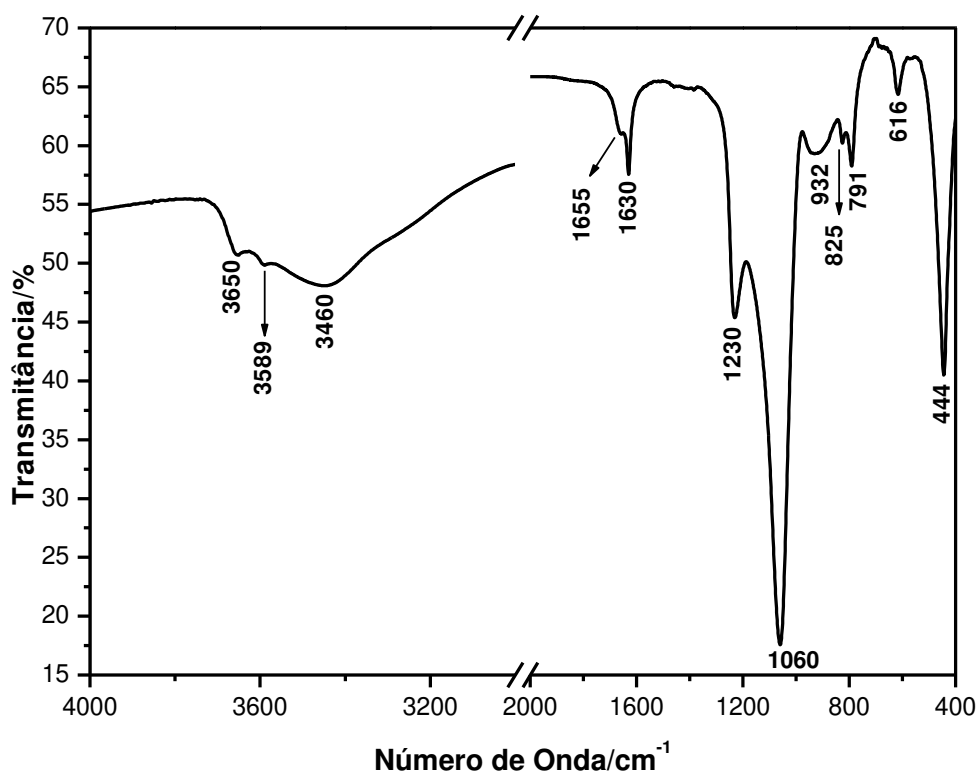


Figura 29. Espectro de absorção da região do infravermelho médio do silicato lamelar Na-RUB-18 preparado neste trabalho.

As bandas em 1060 cm^{-1} e 791 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações internas dos tetraedros de silício, atribuídas ao modo de estiramento antissimétrico $\leftarrow\text{O-Si}\rightarrow\leftarrow\text{O}$ ($\nu_{\text{as}} \leftarrow\text{O-T}\rightarrow\leftarrow\text{O}$) e simétrico ($\nu_{\text{s}} \leftarrow\text{O-T-O}\rightarrow$) $\leftarrow\text{O-Si-O}\rightarrow$, respectivamente. A banda em 444 cm^{-1} é atribuída à deformação Si-O-Si ($\delta\text{ T-O-T}$). As bandas em 1230 cm^{-1} e 825 cm^{-1} são atribuídas a modos vibracionais de ligações Si-O-Si sensíveis à estrutura do sólido, antissimétrico e simétrico, respectivamente. A banda em 932 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos Si-OH do Na-RUB-18. Além disso, a banda em 616 cm^{-1} é atribuída a vibrações do anel duplo de cinco membros. Essas atribuições estão resumidas na Tabela 2.⁽¹⁶⁵⁾

Tabela 2. Bandas de absorção na região do infravermelho do Na-RUB-18.

Número de Onda (cm⁻¹)	Atribuição
1060	$\nu_{as} (\leftarrow O-T \rightarrow \leftarrow O)$
791	$\nu_s (\leftarrow O-T-O \rightarrow)$
444	$(\delta T-O)$
1230	$\nu_{as} (\leftarrow O-T \rightarrow \leftarrow O)$
825	$\nu_s (\leftarrow O-T-O \rightarrow)$
616	Anel duplo
932	ν Si-OH
1655 e 1630	$\delta(H-O-H)$

5.1.1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos

5.1.1.3.1. Núcleo de Silício (²⁹Si)

O espectro do silicato lamelar Na-RUB-18 na Figura 30 mostra a presença dos sinais em -99 ppm e em -111 ppm que correspondem aos sítios Q³ ([O₄Si]₃Si-OH) ou ([O₄Si]₃Si(-O⁻)) e Q⁴ ([O₄Si]₄-Si), respectivamente, em proporção 1:1, aproximadamente, como observado na literatura.⁽⁸²⁾ Ou seja, a medida de RMN de ²⁹Si mostra que as lamelas do Na-RUB-18 são constituídas única e exclusivamente de grupos silanóis, silanolatos e siloxanos.

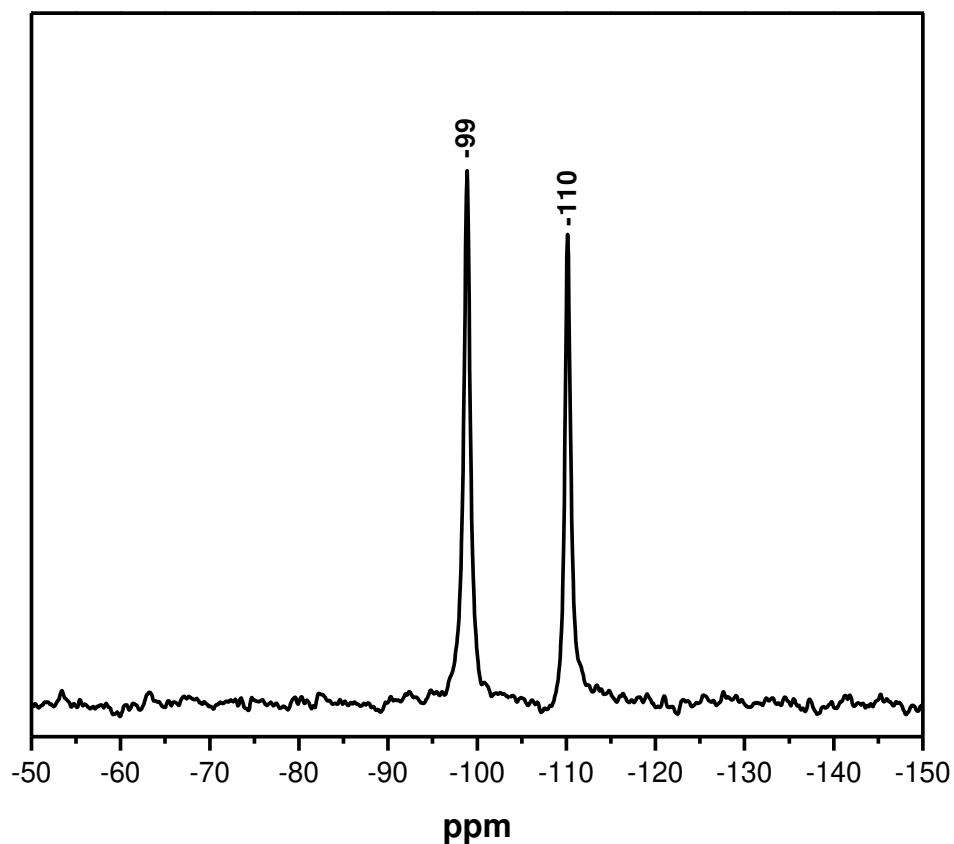


Figura 30. Espectro de RMN de ^{29}Si do silicato lamelar Na-RUB-18 preparado neste trabalho.

5.1.1.4. Microscopia eletrônica de Varredura

A Figura 31 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura do silicato lamelar Na-RUB-18. Verifica-se que os cristalitos do Na-RUB-18 apresentam morfologia típica de placas, como observado por Oumi *et al.*,⁽⁷⁰⁾ Ikeda *et al.*,⁽⁷¹⁾ e Borowski *et al.*⁽⁸⁴⁾

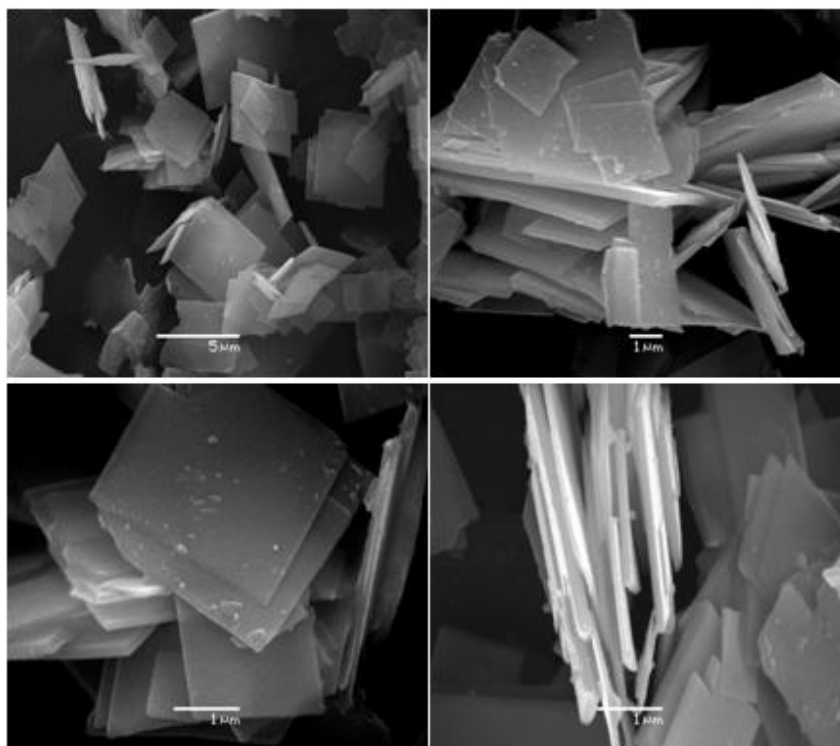


Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do silicato lamelar Na-RUB-18 preparado neste trabalho.

5.1.1.5. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (Figura 32) do Na-RUB-18 mostra uma perda de massa significativa até 250 °C. Através da curva derivada, podem-se perceber claramente três eventos de perda de massa. O primeiro ocorre entre 22,5 e 86,4 °C (2,8%) e corresponde à eliminação moléculas de água fracamente adsorvidas à superfície do material. O segundo evento acontece entre 86,4 e 133 °C onde há uma perda de massa de 12%, enquanto o terceiro evento de perda de massa ocorre entre 133 e 183 °C (11,3%). Esses eventos correspondem à saída de moléculas de água de hidratação coordenadas aos íons Na^+ , formando ligações de hidrogênio com grupos silanóis da superfície das lamelas (Figura 33). A quantidade total de perda de massa envolvendo o segundo e terceiro eventos corresponde a 23,3%, ou seja, 38 mols de $\text{H}_2\text{O}/100$ g de material. No entanto, há 32 mols de H_2O por cela unitária de Na-RUB-18 ($\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Assim, é provável que os 6 mols de H_2O que excedem esse

valor estejam associados também à perda de água fracamente adsorvida à superfície do material no início do segundo evento. Esses valores estão próximos àqueles encontrados na literatura: Gies e colaboradores relatam perda de 18,7%⁽⁵⁵⁾ e 20%⁽⁸²⁾ de água em duas etapas.

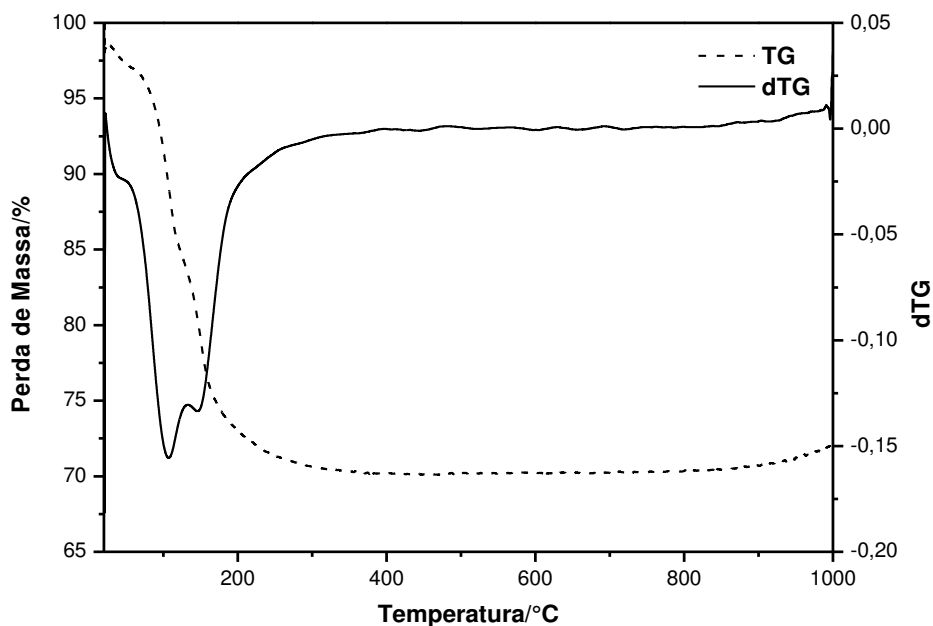


Figura 32. Termogravimetria do silicato lamelar Na-RUB-18 sob atmosfera de N_2 .

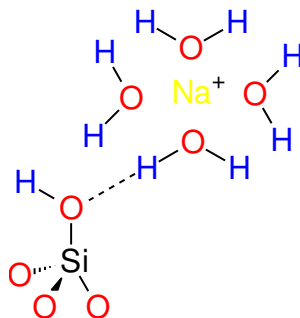


Figura 33. Ilustração das moléculas de água coordenadas aos íons Na^+ no espaço interlamelar do Na-RUB-18 que formam ligações de hidrogênio com grupos silanóis da superfície lamelar. Em cada cluster de Na^+ hidratado nesta figura, as moléculas de água na posição vertical representam as duas moléculas de água na posição axial enquanto aquelas na posição horizontal representam as quatro moléculas de água em posição equatorial.

5.1.2. Troca iônica dos íons Na⁺ por TETA⁴⁺ em Na-RUB-18: obtenção do TETA⁴⁺-RUB-18

5.1.2.1. Difração de Raios X (DRX)

O processo de troca iônica dos íons Na⁺ por íons TETA⁴⁺ no espaço interlamelar do Na-RUB-18 foi acompanhado por difração de raios X. Analisando os difratogramas das amostras de TETA⁴⁺-RUB-18 na Figura 34, verifica-se que houve troca iônica dos íons Na⁺ hidratados por íons TETA⁴⁺, no espaço interlamelar do RUB-18 com sucesso em todas as amostras, uma vez que se observa o deslocamento do plano de difração 004 de 8,06° 2θ (d₀₀₄=1,10 nm) para 9,84° 2θ (d₀₀₄= 0,90 nm) e 9,62 (d₀₀₄=0,92 nm), respectivamente, nas amostras TR45 e TR90. Este comportamento corresponde exatamente ao que foi observado e relatado na literatura.⁽⁷⁰⁾ Não foi acrescentada nenhuma hipótese sobre esse comportamento pelos autores. No entanto, sabendo que o comprimento do cátion orgânico é de 1,285 nm, a altura é de 0,31 nm e o diâmetro hidratado é de 0,922 nm^{**}, é sugerido que o íon trietilenotetramônio se encontra com seu eixo maior em posição paralela às lamelas no espaço interlamelar do silicato (Figura 35).

^{**} Otimização da geometria da molécula, utilizando o nível teórico B3LYP/aug-cc-pVDZ, incluindo efeito de solvente pelo método IEFPCM em nível DFT e posterior cálculo de volume de densidade pelo Monte Carlo. Para estes cálculos considerou-se como solvente a água e pH igual a 7, que são as condições de síntese descritas na parte experimental.

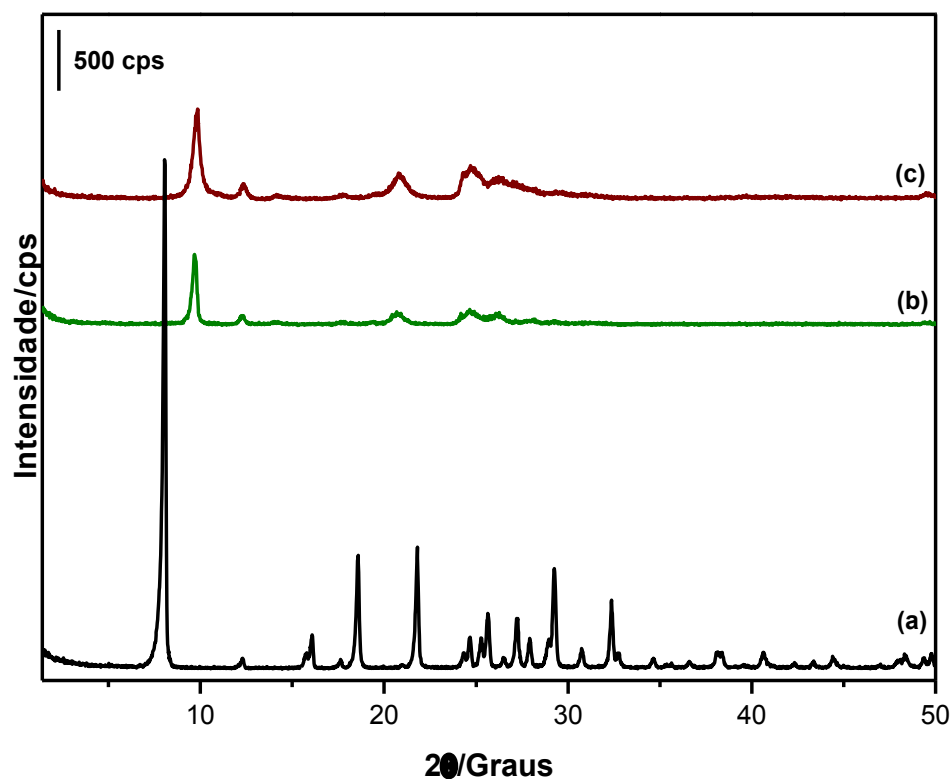


Figura 34. Difrátogramas de raios X das mostras de (a) Na-RUB-18; (b) TETA⁺-RUB-18, cuja troca iônica foi realizada a 90°C (TR90) e (c) TETA⁺-RUB-18, cuja troca iônica foi realizada a 45°C (TR45).

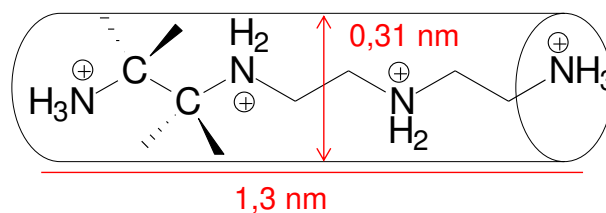


Figura 35. Ilustração do íon trietilenotetramônio TETA⁴⁺ e suas dimensões, obtidas por nível teórico B3LYP/aug-cc-pVDZ, incluindo efeito de solvente pelo método IEFPCM em nível DFT e posterior cálculo de volume de densidade pelo Monte Carlo.

Além disso, os picos de difração na região de 20 a 30° 2θ das amostras TR45 e TR90 perderam intensidade devido ao efeito turbostrático entre as lamelas adjacentes

do sólido, causado pela a troca iônica (Figura 36). Este efeito consiste no deslocamento das lamelas de tal maneira que o ponto médio de uma determinada lamela não mais coincide com o ponto médio da respectiva lamela adjacente.

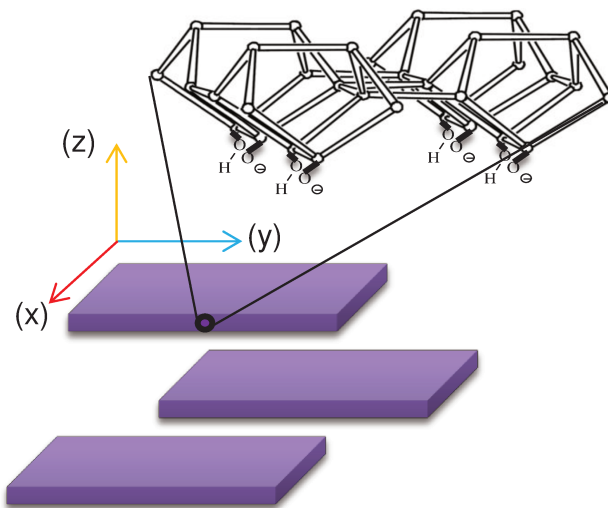


Figura 36. Representação esquemática do efeito turbostrático causado no RUB-18 e em detalhe a representação da estrutura cristalina de cada lamela.

Embora a amostra TR90 (Figura 34b) apresente o pico de difração em $9,62^\circ 2\theta$ ($d_{004}=0,92$ nm) menos intenso se comparado a este mesmo pico da amostra TR45 ($9,84^\circ 2\theta$), não há diferença significativa entre as duas amostras obtidas, uma vez que a intensidade de picos de difração abaixo de $10^\circ 2\theta$ sofre influência do grau de hidratação do material.

Adicionalmente, o fato de a troca iônica dos íons Na^+ por íons trietilenotetramônio ocorrer nas temperaturas de 45 e 90 °C reflete a intensidade das ligações de hidrogênio (H-O...H) entre os grupos silanóis vizinhos das lamelas do silicato e entre as moléculas de água de hidratação coordenadas aos íons sódio e os átomos de oxigênio dos grupos silanóis e siloxanos.⁽¹⁶⁾ Assim, é necessário fornecer energia ao sistema para romper tais ligações fortes de hidrogênio, ocasionando uma ligeira desorganização das lamelas e, conseqüentemente, permitindo a troca iônica no espaço interlamelar do sólido.

5.1.2.2. Análise Elementar

Uma vez que a cela unitária do Na-RUB-18 é $\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ e que o íon TETA^{4+} ($\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{N}^+\text{H}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{N}^+\text{H}_3$) possui 4 nitrogênios protonados, verifica-se que a troca iônica acontece na proporção 4 Na^+ :1 TETA^{4+} .

De acordo com cálculos previamente realizados, a razão molar C/N por cela unitária de TETA^{4+} -RUB-18 deve ser 1,60. Através dos resultados de CHN, essa razão para as duas amostras desse material foi 1,70. Esses resultados estão resumidos na Tabela 3. Com base nos resultados de porcentagem de C, N e H, foi possível calcular a quantidade e porcentagem de TETA^{4+} por cela unitária do material. Na amostra TR45 esse valor foi de 84%; já na amostra TR90 houve 100% de troca iônica. Esses valores sugerem que o procedimento de troca iônica realizado a 90 °C em sistema de refluxo favorece a troca completa de íons Na^+ por TETA^{4+} . Adicionalmente, foi possível escrever a cela unitária desses materiais:

- $\text{TR45} = \text{TETA}^{4+}_{1,58}\text{Na}^+_{1,68}[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$
- $\text{TR90} = \text{TETA}^{4+}_{2,13}[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 7,0\text{H}_2\text{O}$

A quantidade de água foi estimada a partir das medidas de análise térmica dessas amostras, mostradas em 5.2.2.5. (Figura 61) para a amostra TR90 e no Anexo 1 (Figura 1) para a amostra TR45.

Nota-se que o material que sofreu troca iônica a 90°C (TR90) tem cargas positivas em excesso do necessário para contrabalanceamento das 8 cargas negativas de silanolatos da cela unitária do Na-RUB-18. Isso se deve provavelmente à desprotonação parcial do íon TETA^{4+} nessa temperatura.

Tabela 3. Quantidade real de cada de TETA^{4+} nas amostras de TETA^{4+} -RUB-18.

Amostra	% C	% H	% N	C/N molar real
TR45	3,98	0,48	2,70	1,70
TR90	5,23	0,72	3,65	1,70

5.1.2.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 37 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho médio dos silicatos lamelares Na-RUB-18 e TETA⁴⁺-RUB-18 (TR90 e TR45). Comparando os espectros desses materiais, é possível perceber as mesmas bandas na região de 1300 a 400 cm⁻¹ no RUB-18 antes e após a troca iônica, relacionadas a vibrações internas dos tetraedros [SiO₄], insensíveis ao tipo de estrutura do material, e as vibrações externas, sensíveis à estrutura do silicato lamelar. Essas vibrações estão resumidas na Tabela 4 para as amostras de TETA⁴⁺-RUB-18. Esses resultados indicam que a estrutura do silicato se manteve inalterada após a troca iônica.

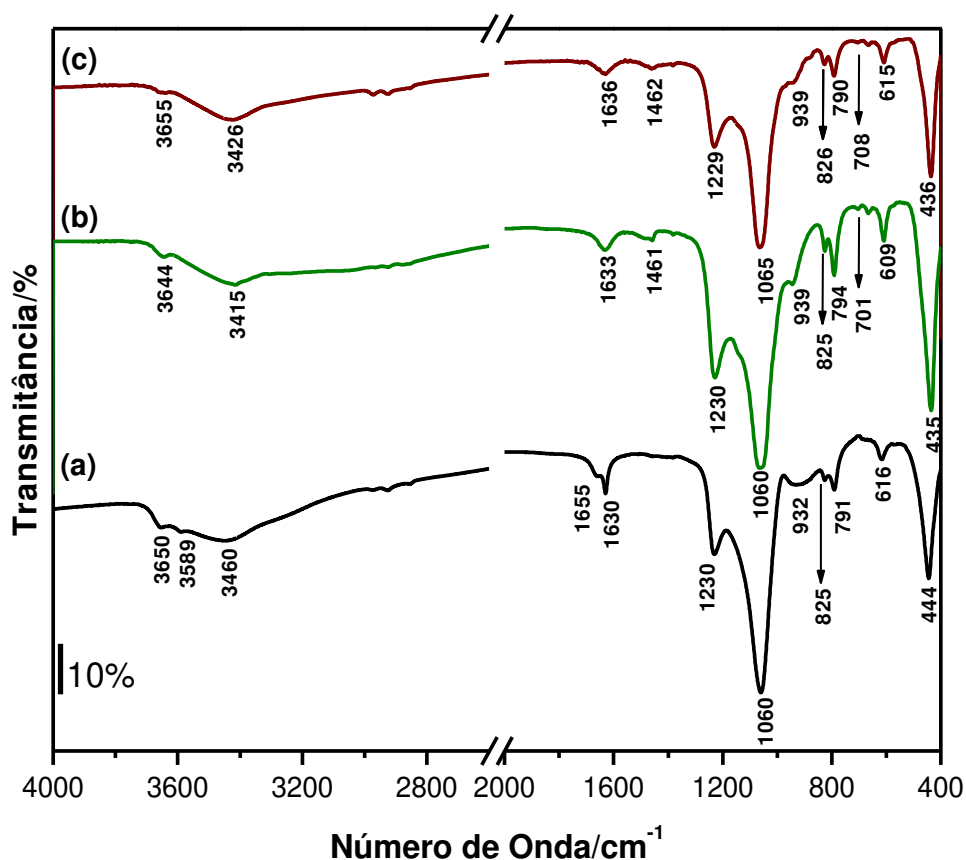


Figura 37. Espectros das amostras (a) Na-RUB-18, (b) TR90 e (c) TR45.

As bandas relacionadas às vibrações das ligações do íon trietilenotetramônio aparecem em torno de 1461-1462 cm^{-1} e 701-708 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular simétrica de CH_2 e à deformação angular simétrica da ligação N-H (δ H-N-H), respectivamente. Essas vibrações também estão na Tabela 4.^(163,177,178)

As bandas de estiramento em torno de 3650-3655 cm^{-1} e 3415-3426 cm^{-1} no espectro das amostras de TETA⁴⁺-RUB-18 (Figura 37 b e c), assim como no Na-RUB-18, são relacionadas a estiramentos simétricos de ligações O-H (ν O-H). As bandas em 3650-3655 cm^{-1} estão relacionadas a ligações O-H de grupos silanóis (sítios Q³ ($[\text{O}_4\text{Si}]_3\text{-Si-OH}$)) livres não envolvidos em ligações de hidrogênio, enquanto as bandas em 3415-3426 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento (ν OH) de moléculas de água de hidratação do TETA⁴⁺-RUB-18. As bandas em 1633-1636 cm^{-1} são atribuídas à deformação (δ H-O-H) de moléculas de água envolvidas em ligações de H (Tabela 4). Pode-se observar a ausência das bandas por volta de 3589 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} , relacionadas a estiramento simétrico de ligações O-H (ν O-H) e à deformação (δ H-O-H) de moléculas de H_2O de hidratação coordenadas a íons Na^+ no Na-RUB-18.

Tabela 4. Bandas de absorção na região do infravermelho do TETA⁴⁺-RUB-18

Região (cm^{-1})	Atribuição
1060-1065	$\nu_{\text{as}} (\leftarrow \text{O-T} \rightarrow \leftarrow \text{O})$
790-794	$\nu_{\text{s}} (\leftarrow \text{O-T-O} \rightarrow)$
435-436	(δ T-O)
1229-1230	$\nu_{\text{as}} (\leftarrow \text{O-T} \rightarrow \leftarrow \text{O})$
825-826	$\nu_{\text{s}} (\leftarrow \text{O-T-O} \rightarrow)$
609-615	Anel duplo
939	ν Si-OH
1633-1636	(δ H-O-H)
1461-1462	(δ H-N-H)
701-708	(δ CH_2)

Uma vez que a troca iônica de íons Na^+ por íon TETA^{4+} foi realizada com sucesso, houve redução de moléculas de água no RUB-18, o que explica a ausência especificamente dessas bandas. Além disso, como o ambiente químico no espaço interlamelar foi mudado com a presença dos íons TETA^{4+} , as interações entre as moléculas de água remanescentes e grupos Si-OH e Si-O^- também mudou, explicando os deslocamentos das bandas de vibração de moléculas de água nos espectros de TETA^{4+} -RUB-18.

5.1.2.4. Ressonância Magnética Nuclear do Núcleo de Silício (^{29}Si)

Os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de TETA^{4+} -RUB-18 estão mostrados na Figura 38. Eles contêm sinais em -99,6 e -109 ppm que correspondem aos sítios Q^3 ($[\text{O}_4\text{Si}]_3\text{Si-OH}$ ou $[\text{O}_4\text{Si}]_3\text{Si}(-\text{O}^-)$) e Q^4 ($[\text{O}_4\text{Si}]_4\text{-Si}$), respectivamente, em proporção 1:1, aproximadamente. No entanto, tais picos estão mais alargados, indicando que troca iônica realizada no sólido com íons TETA^{4+} afetou a organização local do material. Há também uma pequena variação nos deslocamentos químicos dos átomos de silício em relação aos deslocamentos do espectro de RMN de ^{29}Si do Na-RUB-18 (Figura 38 a) decorrem do ambiente químico dos íons TETA^{4+} no espaço interlamelar, interagindo com os grupos Si-OH e Si-O^- presentes na superfície interna das lamelas.

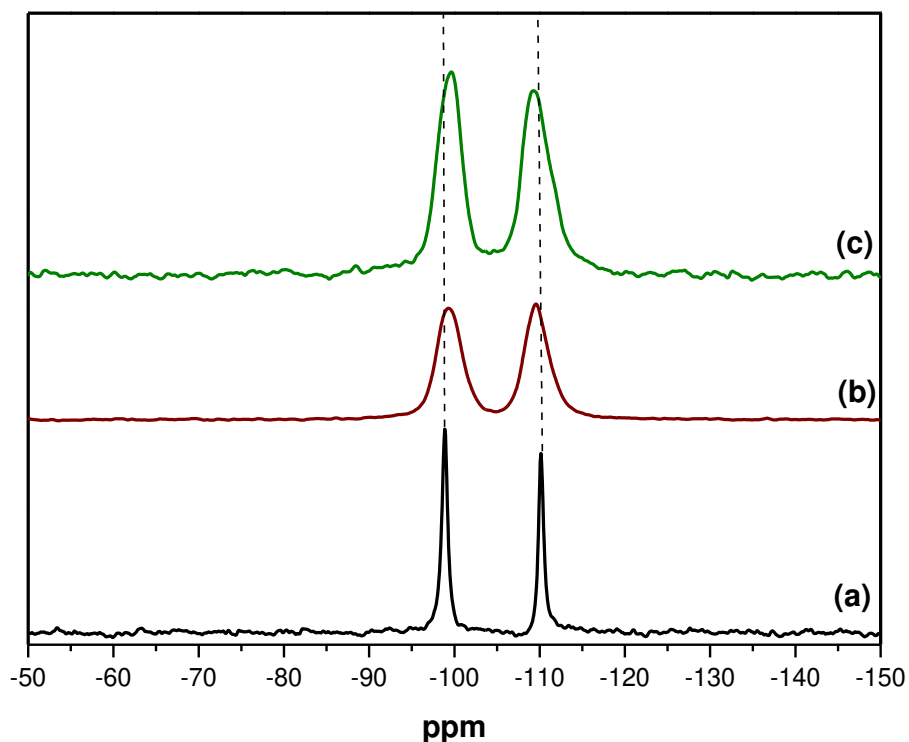


Figura 38. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de (a) Na-RUB-18 e de TETA^{4+} -RUB-18, (b) TR45 e (c) TR090.

5.1.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras do sólido TETA^{4+} -RUB-18 estão mostradas na Figura 39.

Verifica-se que a troca iônica não provocou mudanças expressivas na morfologia dos sólidos, uma vez que podemos observar que os cristalitos, assim como no Na-RUB-18, ainda têm forma de placa.

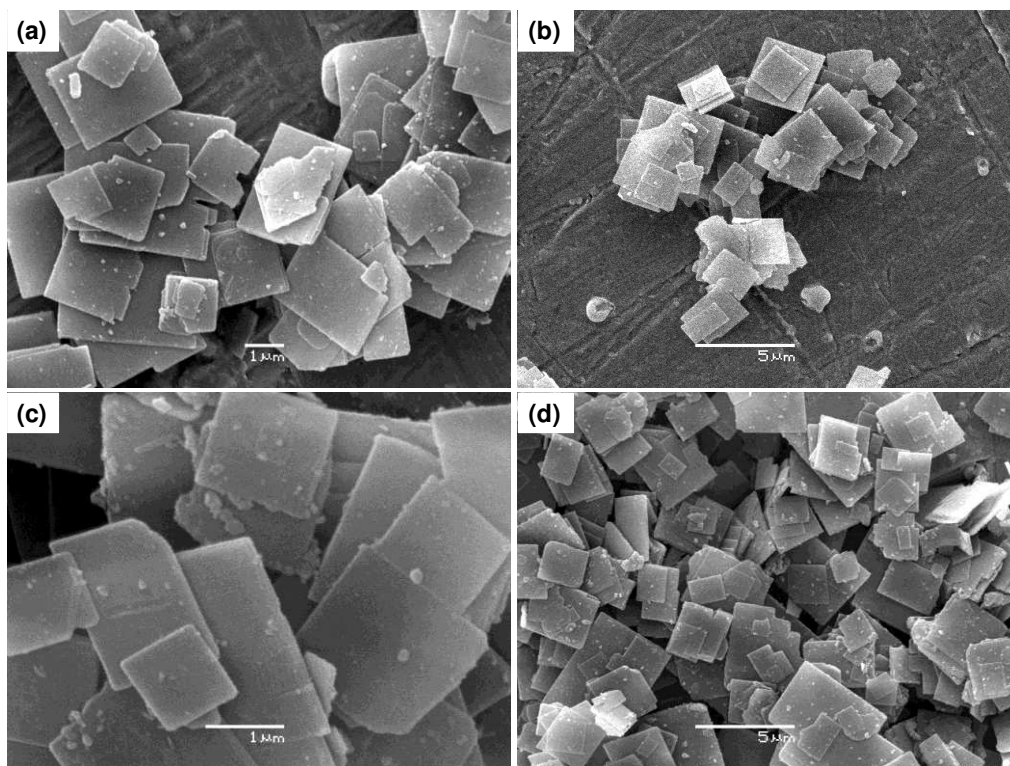


Figura 39. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de TETA⁴⁺-RUB-18, (a) e (b) TR45 e (c) e (d)TR90.

Capítulo 5

5. Resultados e Discussão

5.2. Estruturas Zeolíticas

5.2.1. Mordenita

5.2.1.1. Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 40, 41 e 42 mostram os difratogramas de raios X das amostras obtidas no acompanhamento da transformação hidrotérmica do silicato lamelar Na-RUB-18 no zeólito mordenita (MOR) com as diferentes fontes de alumínio na razão molar Si/Al igual a 22, do seu precursor e um difratograma padrão de MOR com razão Si/Al igual a 5 retirado do sítio da *International Zeolite Association* (IZA).
(81)

Usando o isopropóxido de alumínio e o aluminato de sódio, verificam-se picos de difração característicos do zeólito MOR, em concordância com a literatura,⁽⁸¹⁾ nas amostras MRI14, MRI15, MRI17, MRI20, MRI21 e MRA20. Esses resultados mostram claramente que a adição das fontes de alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ e $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ conduziram a transformação da estrutura lamelar do Na-RUB-18 na estrutura tridimensional da MOR. Nos difratogramas das amostras MRI16 e MRI17, é possível observar um sinal pouco intenso de difração em $8,06^\circ 2\theta$ referente à contaminação com a fase cristalina do Na-RUB-18. Isso pode ser atribuído à difícil homogeneização da mistura reacional na segunda etapa de obtenção do zeólito mordenita devido à hidrólise da fonte de alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$. As amostras obtidas com as demais fontes de alumínio

apresentam mistura de fases cristalinas, ou seja, muitos picos de difração característicos do precursor Na-RUB-18, além de picos de difração do zeólito MOR, que se pretende obter.

O acompanhamento da transformação do Na-RUB-18 em mordenita com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, acompanhado por difração de raios X (Figura 42), mostra que essa fonte de alumínio não induziu a transformação hidrotérmica. Alguns autores atribuíram a difícil incorporação de Al^{3+} em estruturas silícicas, quando a fonte deste heteroátomo foi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, à complexação de alumínio pelo sulfato.⁽⁴⁰⁾

Esses resultados de difração de raios X mostram que as fontes de alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ e $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, adicionadas na segunda etapa de síntese, conduziram a transformação hidrotérmica da estrutura 2D do Na-RUB-18 na estrutura 3D do zeólito MOR. No entanto, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ conduziu essa transformação em 7 dias, enquanto a transformação hidrotérmica com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ só foi possível após 13 dias da dessa adição de uma fonte de alumínio.

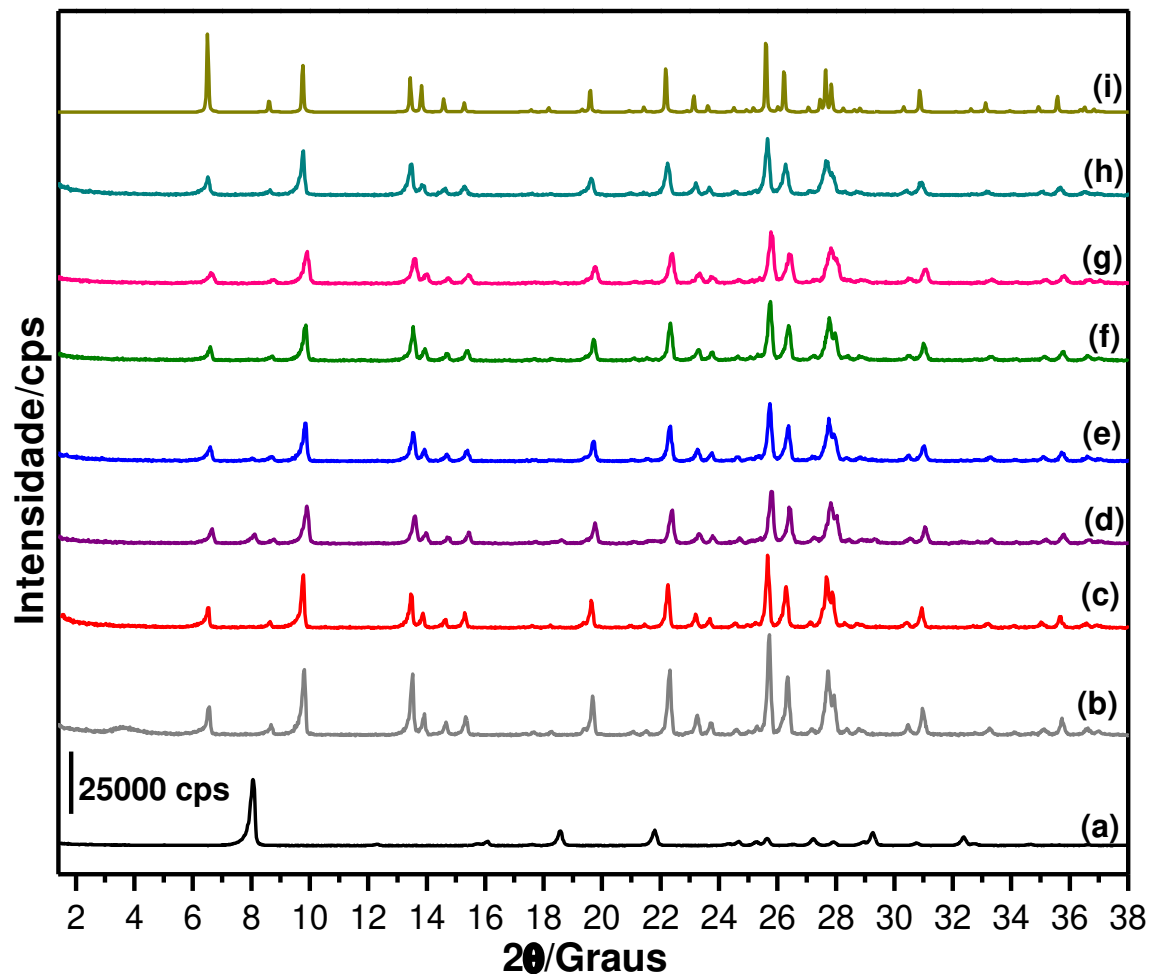


Figura 40. Difratogramas de raios X do (a) precursor Na-RUB-18 e das amostras de mordenita preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (b) após 7 dias (MRI14), (c) após 8 dias (MRI15), (d) após 9 dias (MRI16), (e) após 10 dias (MRI17), (f) após 12 dias (MRI19), (g) após 13 dias (MRI20) e (h) após 14 dias (MRI21) da adição da fonte de alumínio; e o (i) difratograma padrão do zeólito mordenita.⁽⁸¹⁾

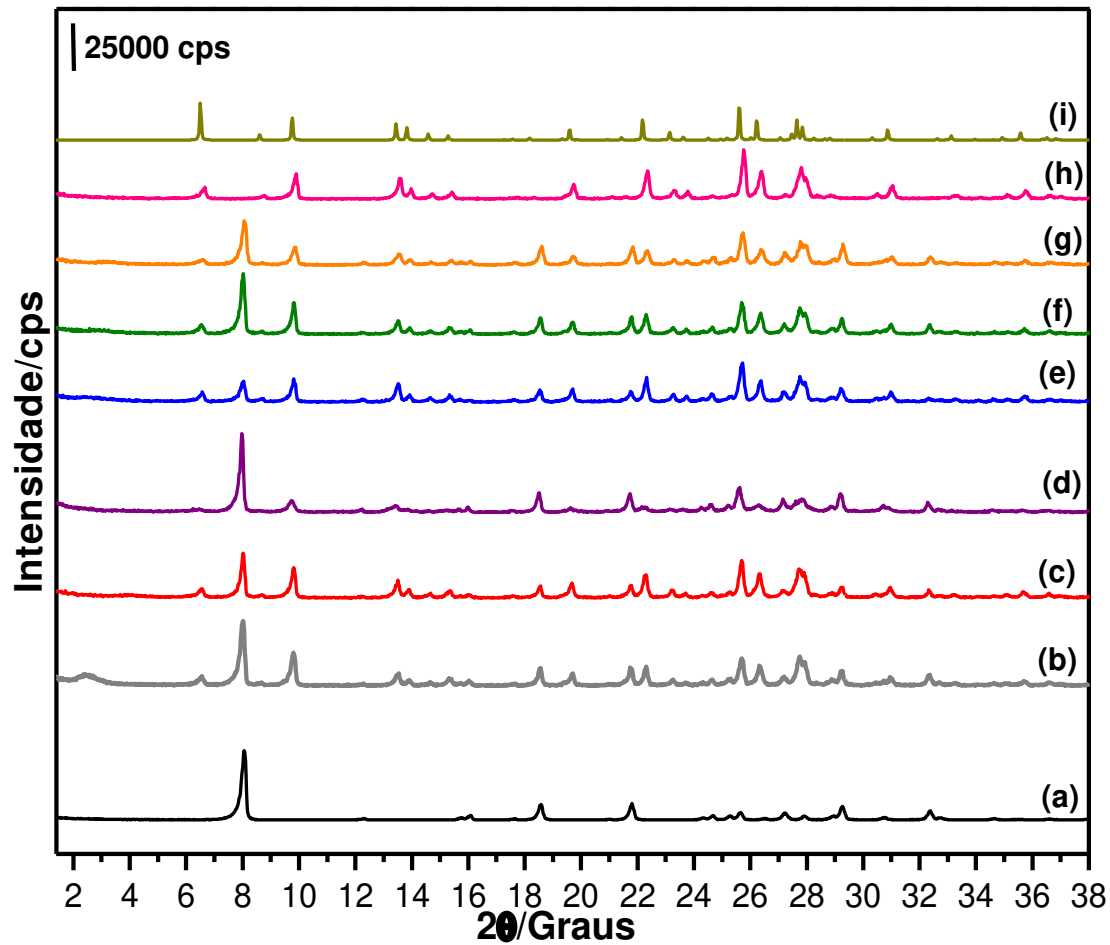


Figura 41. Difratoogramas de raios X do (a) do precursor Na-RUB-18 e das amostras de mordenita preparadas com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$: (b) após 7 dias (MRA14), (c) após 8 dias (MRA15), (d) 9 dias (MRA16); (e) 10 dias (MRA17); (f) 11 dias (MRA18); (g) 12 dias (MRA29), (h) 13 dias (MRA20) após a adição da fonte de alumínio e o (i) difratograma padrão do zeólito mordenita.⁽⁸¹⁾

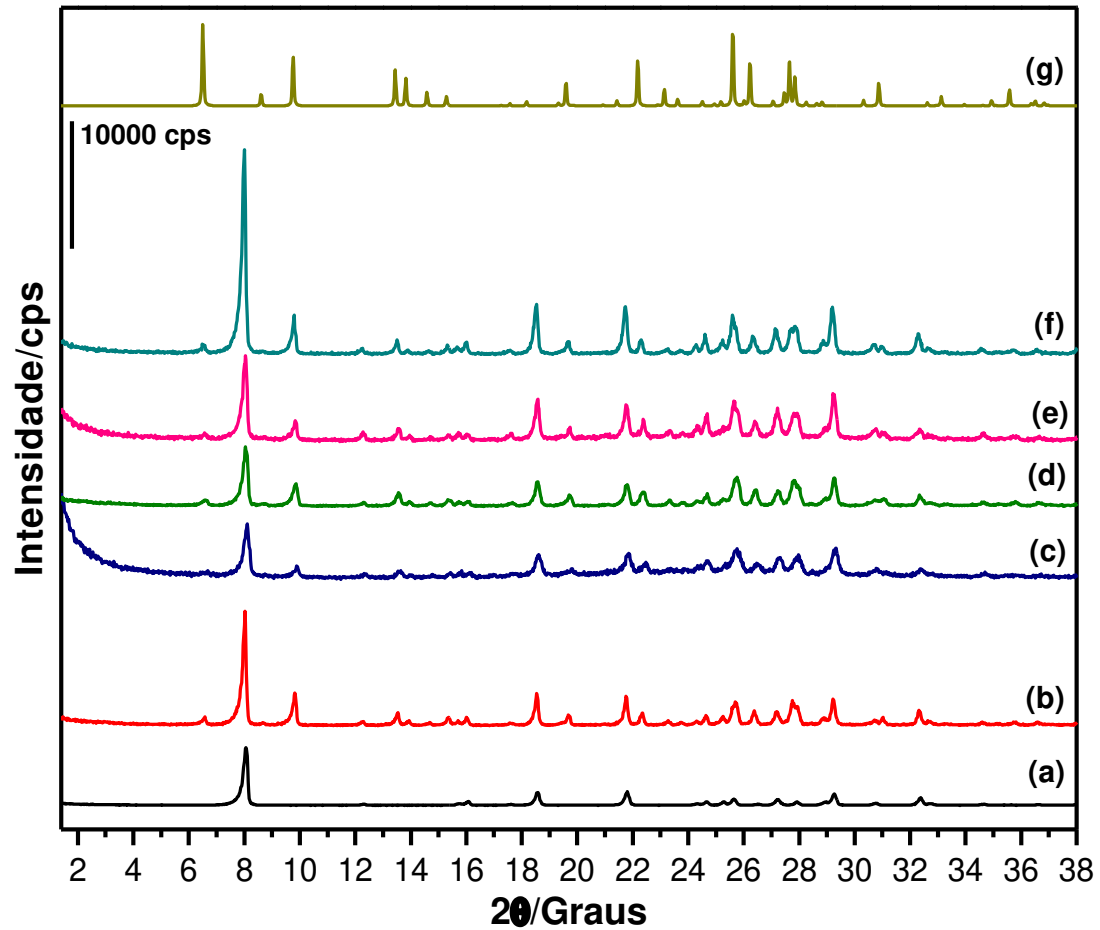


Figura 42. Difratogramas de raios X do (a) precursor Na-RUB-18 e das amostras de mordenita preparadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: (b) após 7 dias, (c) após 10 dias, (d) após 11 dias, (e) após 13 dias e (f) após 14 dias da adição da fonte de alumínio; (g) e o difratograma padrão do zeólito mordenita.⁽⁸¹⁾

5.2.1.2. Análise Química Elementar

A concentração de alumínio incorporado nas amostras de mordenita foi determinada através de análise elementar. Os resultados estão na Tabela 5.

Tabela 5. Análise Química Elementar das amostras de mordenita

Amostra	Razão molar Si/Al no sólido
MRI14	23
MRI15	14
MRI18	15
MRI20	15
MRI21	15
MRA20	14

Os resultados mostram que o alumínio foi incorporado à estrutura zeolítica independente do uso de isopropóxido de alumínio ou aluminato de sódio. A amostra MRI14 apresenta razão molar Si/Al ligeiramente maior que a razão Si/Al utilizada na síntese (22), sugerindo que todo alumínio adicionado na segunda etapa de síntese do MOR foi incorporado à rede cristalina do sólido durante os 7 dias de tratamento hidrotérmico.

Por outro lado, as demais amostras de mordenita, cujo tempo de cristalização após a adição da fonte de alumínio é superior a 7 dias, apresentam valores de razão molar Si/Al inferiores à razão Si/Al utilizada na síntese. Provavelmente, isso se deve ao fato de que parte do Si presente no meio reacional permaneceu dissolvido no meio reacional, cujo pH é aproximadamente 12.

Assim, podemos dizer que o método de obtenção de mordenita através da transformação hidrotérmica do silicato lamelar Na-RUB-18 descrito no presente trabalho consiste em uma rota de síntese de obtenção deste zeólito com valores de razão Si/Al superiores a 5 (cerca de 3 vezes superior a esse valor), diferente dos métodos pós síntese de obtenção de mordenita com elevadas razões Si/Al, como a desaluminação. Embora sejam relatados na literatura trabalhos sobre mordenita contendo baixa

quantidade de Al,^(130,134) na maior parte dos casos, utiliza-se o procedimento de desaluminação para obter mordenita com elevadas razões Si/Al e mesoporosidade.^(130,135)

5.2.1.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras de mordenita estão na Figura 43. Eles possuem bandas de estiramento na região de 3580 - 3650 cm^{-1} associadas tanto a sítios ácidos de Brönsted presentes nos canais livres ou envolvidos em ligações de H, como a grupos Si-OH isolados ou envolvidos em ligações de H, já que a esse nível de hidratação a distinção é difícil.⁽¹⁷⁹⁾ Verifica-se também uma banda alargada referente à água de hidratação do material em torno de 3444 - 3460 cm^{-1} . A banda na região de 1631-1638 cm^{-1} é atribuída à deformação (δ H-O-H) de moléculas de água de hidratação.

As bandas na região de 1300 a 400 cm^{-1} , relacionadas a vibrações internas dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$, insensíveis ao tipo de estrutura do material, e as vibrações externas, sensíveis à estrutura do silicato lamelar, estão melhor visualizadas na Figura 44.

Nos espectros das amostras de MOR (Figura 44 b e c), por exemplo, as bandas em torno de 1065-1071 cm^{-1} e 717-718 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações internas dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$, atribuídas aos modos de estiramentos antissimétrico ($\leftarrow\text{O-T}\rightarrow\leftarrow\text{O}$) e simétrico ($\leftarrow\text{O-T-O}\rightarrow$) $\leftarrow\text{O-Si-O}\rightarrow$, respectivamente. As bandas em torno de 444-445 e 463-465 cm^{-1} são associadas à deformação Si-O-Si (δ T-O-T). As bandas em torno de 1223-1225 cm^{-1} e 805-806 cm^{-1} são atribuídas a modos vibracionais de ligações Si-O-Si sensíveis à estrutura, estiramento antissimétrico e simétrico, respectivamente. As bandas em torno de 623-625 cm^{-1} , 580-583 cm^{-1} e 554-558 cm^{-1} são atribuídas a vibrações dos anéis duplos da mordenita de cinco, oito e quatro membros, respectivamente.^(125,165) Essas atribuições estão resumidas na Tabela 6. Vale ressaltar que nessas amostras as vibrações de ligações Si-O-Si sensíveis à estrutura sofreram deslocamento para maiores valores de número de onda, indicando

que tais modos de estiramentos são afetados pela presença de átomo de Al tetraédrico presentes na estrutura zeolítica, conforme já observado na literatura.⁽¹⁶⁵⁾

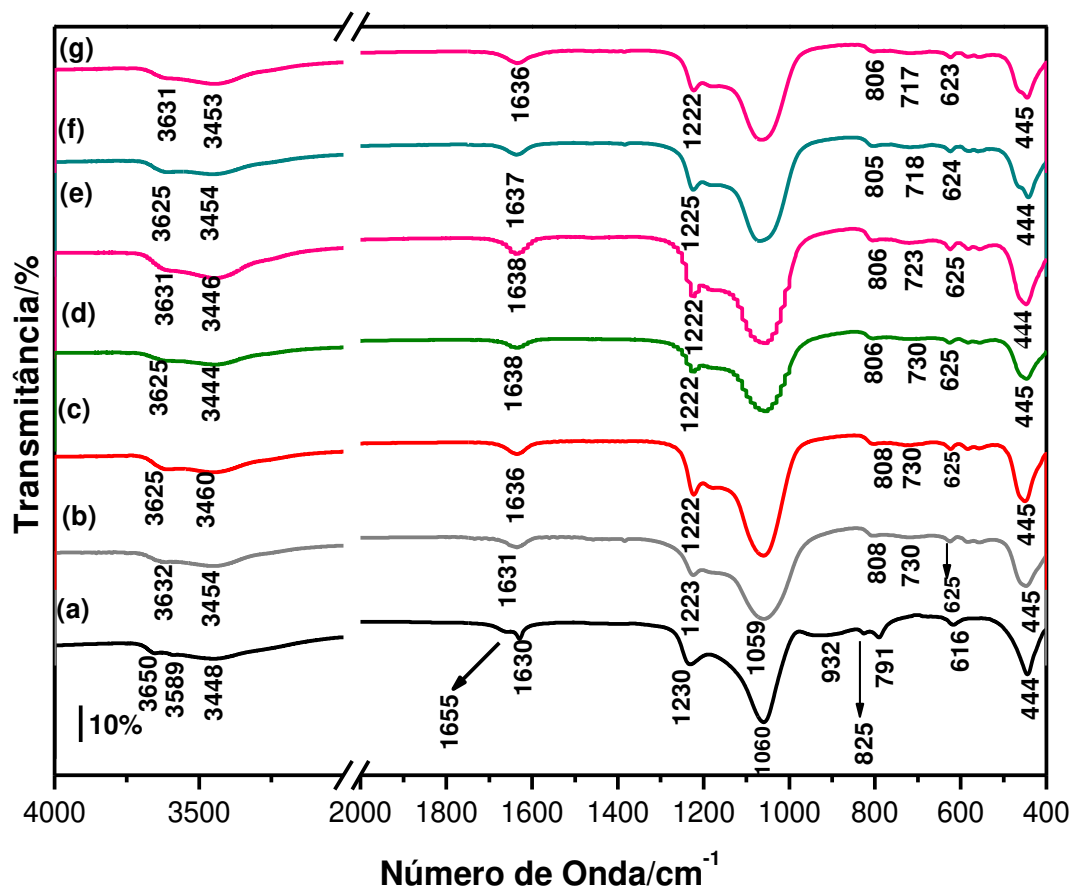


Figura 43. Espectros de FTIR do (a) Na-RUB-18 e das amostras de mordenita preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 7 dias (MRI14), (b) após 8 dias (MRI15), (c) após 11 dias (MRI18), (d) após 13 dias (MRI20) e (e) após 14 dias (MRI21) da adição da fonte de alumínio; e da (f) amostra de mordenita preparada com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, após 13 dias (MRA20) da adição da fonte de alumínio.

Através desses resultados, podemos observar que a adição das fontes de alumínio ao precursor Na-RUB-18 ocasionou alterações na estrutura, como o aparecimento das bandas referentes a vibrações dos anéis duplos da MOR e a deformação em torno de 465 cm^{-1} , além do deslocamento de bandas relacionadas a vibrações externas.

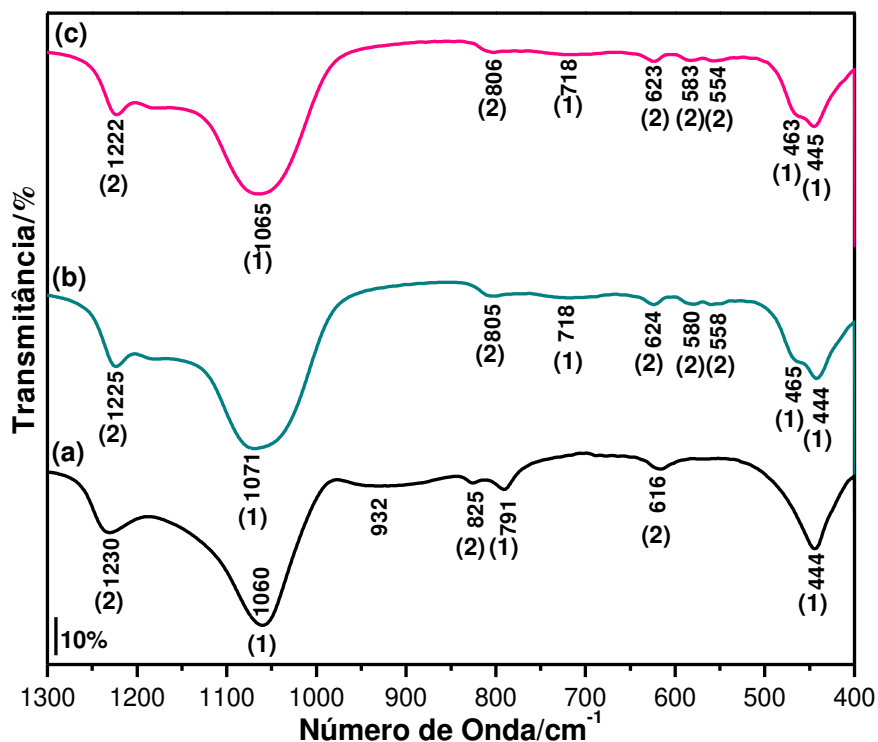


Figura 44. Espectros de infravermelho das amostras (a) Na-RUB-18, (b) MRI21 e (c) MRA20 na região de 1300 - 400 cm^{-1} . (1) Vibrações internas - insensíveis à estrutura; (2) vibrações externas - sensíveis à estrutura.

É interessante observar que as amostras em que há mistura de fases da mordenita e do Na-RUB-18 (Figuras A2, A3 e A4 no Anexo 2) não são observadas todas as bandas de vibrações da MOR: não se observa a banda em torno de 580 cm^{-1} referente a vibrações dos anéis duplos de quatro membros das paredes desse zeólito e há somente uma banda referente à deformação Si-O-Si (δ T-O-T), diferentemente da MOR onde duas bandas de deformação são observadas. Isso é um indício que esses tempos de tratamento hidrotérmico não foram suficientes para que as fontes de alumínio induzissem a total transformação do Na-RUB-18 na MOR.

Tabela 6. Bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de MOR

Região (cm ⁻¹)	Atribuição
1065-1071	$\nu_{as} (\leftarrow O-T \rightarrow \leftarrow O)$
717-718	$\nu_s (\leftarrow O-T-O \rightarrow)$
44-445	$(\delta T-O)$
463-465	
1223-1225	$\nu_{as} (\leftarrow O-T \rightarrow \leftarrow O)$
805-806	$\nu_s (\leftarrow O-T-O \rightarrow)$
623-625	Anéis duplos
580-583	
554-558	

5.2.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de Sólido

5.2.1.4.1. Núcleo de Silício (²⁹Si)

A Figura 45 mostra os espectros do núcleo de ²⁹Si das amostras de mordenita preparadas com Al[OCH(CH₃)₂]₃ e Na₂Al₂O₄. Verifica-se a presença de um sinal pouco intenso em torno de -99 ppm com intensidade variável que corresponde a sítios Q³ ([O₄Si]₃Si-OH ou [O₄Si]₃Si(-O⁻)). O sinal em torno de -112 ppm corresponde a sítios Q⁴ ([O₄Si]₄-Si).

Esses resultados sugerem que a adição de Al[OCH(CH₃)₂]₃ ou Na₂Al₂O₄ ao precursor causa importantes mudanças no ambiente químico do núcleo de Si: o alargamento de sinais e o aparecimento de um novo pico em torno de -105 ppm. O alargamento de sinais é típico de estruturas em que há uma variedade de ângulos de ligação. O sinal em torno de -105 ppm se deve a átomos de Si próximos a átomo de Al (Si[1Al(O₃Si)]) e confirma a inserção do átomo trivalente. ^(180,181,182,183,184,185) A presença de sítios Q³ nas amostras pode ser atribuída à presença de um resíduo do precursor Na-RUB-18 ou à superfície dos cristais de mordenita.

Esses resultados sugerem a transformação hidrotérmica da estrutura 2D do Na-RUB-18 - cuja rede é formada somente por grupos silanóis, silanolatos e siloxanos - na

estrutura 3D do zeólito MOR após a adição de uma fonte de alumínio, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ou $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, ao precursor lamelar.

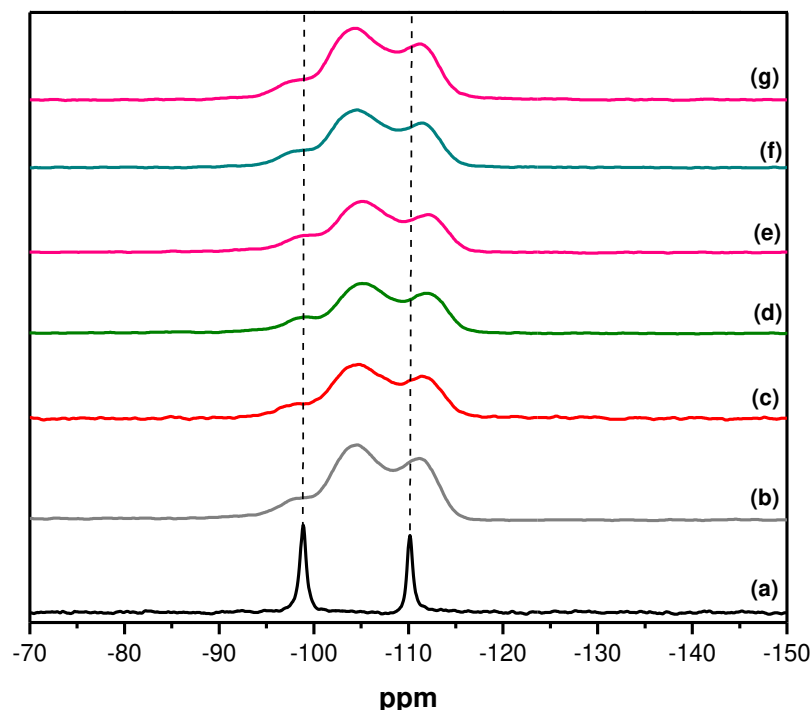


Figura 45. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de mordenita preparada com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 7 dias, (b) após 8 dias, (c) após 11 dias, (d) após 13 dias e (e) após 14 dias da adição da fonte de alumínio; (f) e da mostra de mordenita preparada com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, após 13 dias da adição da fonte de alumínio.

Observando os espectros de RMN de ^{29}Si (Figuras A5 e A6 no Anexo 2) das amostras obtidas com as fontes de alumínio $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, podemos perceber que os sinais em torno de -99 e -111 ppm, referentes a sítios Q^3 e Q^4 , são mais intensos que aquele em torno de -105 ppm, principalmente nas amostras cuja fonte de alumínio foi o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. De modo geral, esses resultados acrescentam que é a fonte de alumínio adicionada ao gel de síntese do Na-RUB-18 após 7 dias de cristalização que induz sua transformação no zeólito MOR e que a incompleta incorporação desse heteroátomo também induz uma transformação incompleta do Na-RUB-18 a mordenita.

5.2.1.4.2. Núcleo de Alumínio (^{27}Al)

A Figura 46 ilustra os espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de mordenita obtidas. Todos possuem um sinal intenso em torno de 55 ppm, que revela a presença predominante de alumínio em coordenação tetraédrica nas amostras como único sítio de alumínio no sólido.

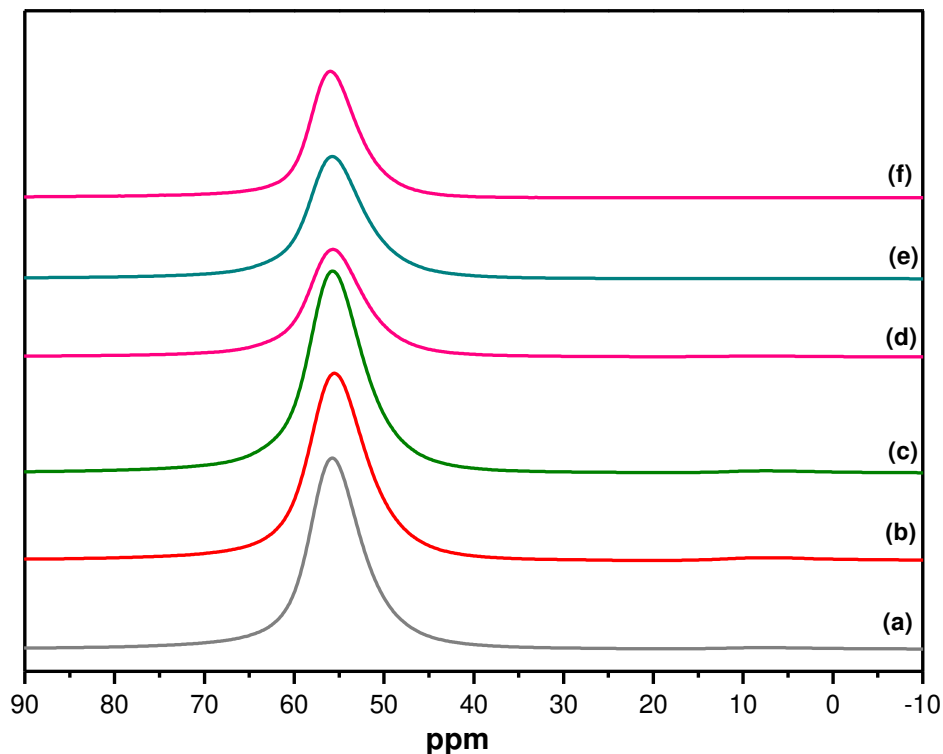


Figura 46. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras das mostras preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 7 dias, (b) após 8 dias, (c) após 11 dias, (d) após 13 dias e (e) após 14 dias da adição da fonte de alumínio; (f) e da mostra de mordenita preparada com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, após 13 dias da adição da fonte de alumínio.

É importante observar que também houve a inserção de alumínio tetraédrico (Figuras A7, A8 e A9 no Anexo 2) nas amostras que consistem em mistura de fases do precursor e da MOR, embora algumas possuam também um sinal de baixa intensidade de alumínio octaédrico. Isso indica que esse método de obtenção de MOR proporciona inserção de Al na estrutura cristalina do zeólito. Comparando as três fontes de alumínio

utilizadas no presente estudo, podemos verificar que os fatores limitantes são o tipo de fonte e o tempo de cristalização. Quando comparamos apenas as fontes de alumínio que induziram a transformação hidrotérmica do Na-RUB-18 em MOR - $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ e $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ - podemos concluir que o fator limitante foi o tempo de reação.

5.2.1.5. Propriedades de Porosidade

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras MRI21 e MRA20 estão representadas na Figura 47. Elas mostram um ramo quase vertical na primeira região da curva (em $P/P_0 < 0,05$) e são classificadas como tipo I, como observado na literatura,^(130,131,169) revelando a natureza microporosa da estrutura dessas amostras de mordenita. Esse perfil se deve à grande facilidade de adsorção das moléculas de N_2 nos microporos do zeólito. De $P/P_0 \cong 0,05$ até 0,9, a curva de adsorção mostra uma região sem variação no volume adsorvido, que volta a aumentar quando o fenômeno de condensação do gás começa a ocorrer em mesoporos secundários. Os dados de volume total e volume de microporos estão na Tabela 7; apresentando valores próximos aos da literatura.⁽¹⁸⁶⁾

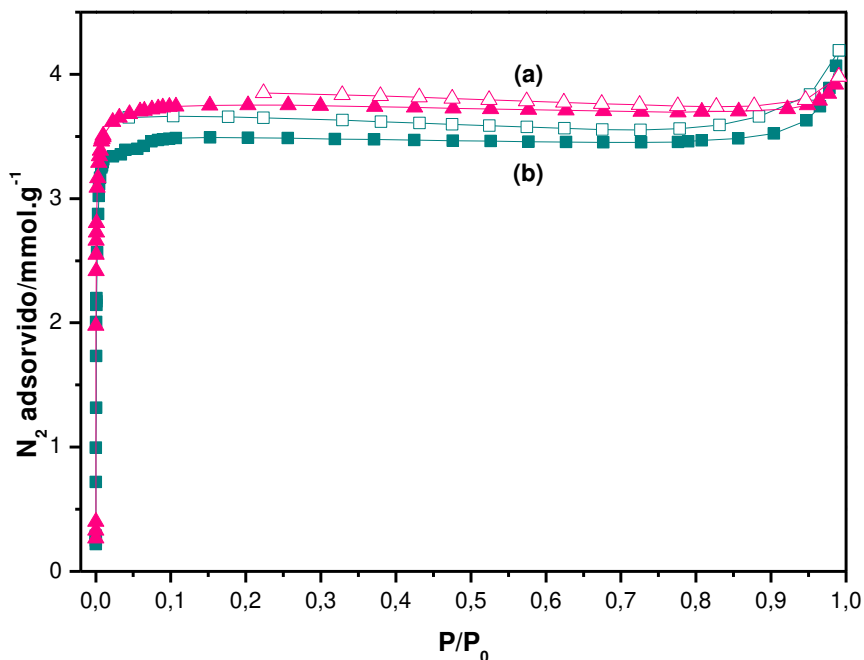


Figura 47. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras de mordenita (a) MRA20 e (b) MRI21. Símbolos preenchidos: adsorção; símbolos vazios: dessorção.

Tais resultados mostram que o método de obtenção de descrito no presente trabalho permite obter este sólido com elevada razão Si/Al com natureza microporosa, livre de mesoporos, como ocorre no tratamento pós síntese de desaluminação.⁽¹³⁰⁾

Tabela 7. Resultados de volume total de poros e volume de microporos.

	MRI21	MRA20
Volume Total de Poros	0,125	0,123
Volume de Microporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,101	0,114

5.2.1.6. Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD de NH₃)

A Figura 48 mostra as curvas de TPD de NH₃ das amostras de H-MOR. Observa-se a presença de dois picos, um intenso na faixa de temperatura de 150 a 275 °C, e outro de baixa intensidade entre 350 e 550 °C, aproximadamente. O primeiro pico está na faixa de temperatura associada à dessorção de amônia proveniente de sítios ácidos de Brønsted fracos ($\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$) e/ou de sítios ácidos de Lewis fracos ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$, íons Na⁺, tal como observado no Na-RUB-18).^(173,174,187,188) O segundo pico de dessorção está numa faixa de temperatura que caracteriza a dessorção de amônia principalmente em sítios ácidos com acidez moderada e, em alguns casos, em sítios ácidos de Brønsted fortes.^(172,173,174) As faixas de temperatura que caracterizam os sítios ácidos descritos, fracos, moderados e fortes, são 100-300°C, 300-500 °C, e 500-700 °C, respectivamente.⁽¹⁷⁴⁾

A acidez total (sítios ácidos de Brønsted e Lewis), em termos da concentração de sítios ácidos e a força destes, varia com a razão Si/Al de tal forma que se espera que a densidade de sítios ácidos decresça com o aumento da razão Si/Al, como verificado na literatura.⁽¹⁸⁹⁾ Sebastian *et al.*⁽¹⁸⁹⁾ realizaram estudos de acidez com amostras de H-mordenita nas razões Si/Al 20 (M-20), 45 (M-45) e 90 (M-90). Os TPD's de NH₃ mostraram um pico de dessorção nas amostras M-20, M-45 e M-90 abaixo de 400 °C (sítios ácidos fracos) e um pico acima dessa temperatura (sítios de acidez moderada e forte), no entanto a amostra M-90 apresentou um pico extra de

dessorção acima de 400 °C, atribuído a sítios ácidos de Lewis fortes. Adicionalmente, houve um decréscimo gradual na intensidade dos picos atribuídos a sítios ácidos fortes e àqueles de acidez moderada com o aumento da razão Si/Al. Na amostra com razão Si/Al=90 houve uma drástica redução na intensidade do pico de dessorção relacionado a sítios ácidos fracos. Assim, a amostra M-90 com elevada razão Si/Al possui sítios ácidos fortes, mas apresentou baixa densidade de acidez total.

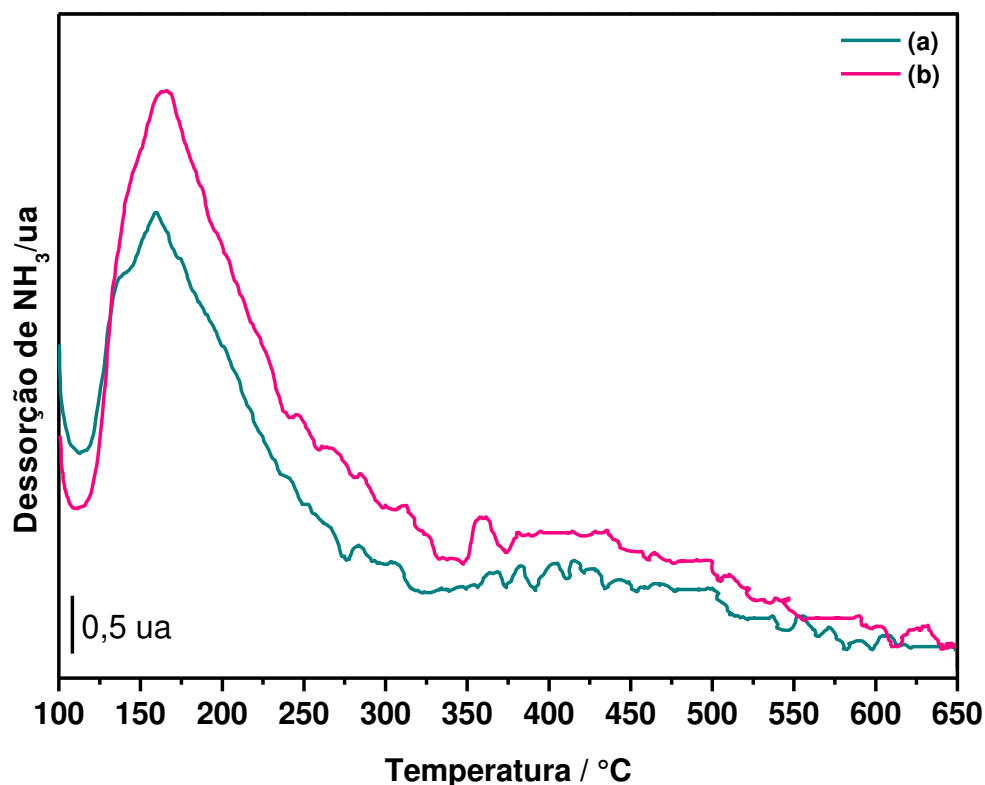


Figura 48. Curvas de TPD de NH₃ obtidas das amostras de H-MOR (a) MRI21 e (b) MRA20, preparadas neste trabalho.

Adicionalmente, se a distribuição dos átomos Al ocorrer da seguinte forma $-Al-O-Si-O-Al-$, a amostra será composta principalmente de sítios ácidos fracos.⁽¹⁹⁰⁾

É possível que nas amostras de mordenita obtidas no presente trabalho a inserção de Al na estrutura tenha ocorrido somente na superfície das lamelas já que não se observou dissolução do precursor. Desta forma, ainda que a razão molar Si/Al obtida esteja em torno de 15, a situação de proximidade de sítios de Al estrutural é real,

como comentado no parágrafo acima. Isso explica os resultados de TPD de NH_3 das amostras de mordenita preparadas nesse trabalho que apresentam sítios fracos e moderados como apresentado na literatura,⁽¹⁸⁹⁾ porém em temperaturas menores que as observadas na literatura,⁽¹⁸⁹⁾ portanto, mais fracos.

5.2.1.7. Microscopia eletrônica de Varredura

As Figuras 49, 50 e 51 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, MRI14, 15, 18-21, MRA14-18 e 20 e MRS14, 17-21, respectivamente.

As amostras de mordenita, MRI14, MRI15, MRI18, MRI20, MRI21 e MRA20, apresentam morfologia prismática, conforme já mencionado na literatura.⁽¹⁰⁸⁾ No entanto, os cristais são uniformes somente naquelas amostras com maior tempo de tratamento hidrotérmico, MRI21 e MRA20. Assim, a uniformidade na morfologia dos cristais é proporcional ao tempo de tratamento hidrotérmico após a adição da fonte de alumínio, ou seja, o tempo de reação favorece o grau de transformação hidrotérmica, como já comentado. Adicionalmente, o método de obtenção de mordenita via transformação hidrotérmica do Na-RUB-18, induzida por $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ou $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, não altera a morfologia desse zeólito.

Em suma, se observa através da microscopia eletrônica de varredura que o precursor Na-RUB-18, com morfologia de placas ortogonais, é transformado no zeólito MOR, cuja morfologia consiste em cristais prismáticos. Podemos dizer ainda que a amostra MRI21 possui cristais maiores (2,01 μm de comprimento e 0,64 μm de largura, aproximadamente) que a amostra MRA20 (1,44 μm de comprimento e 0,55 μm de largura, aproximadamente), porém verificamos uma morfologia mais uniforme nesta última.

Adicionalmente, as imagens das amostras que consistem em mistura das fases cristalinas do Na-RUB-18 e MOR (conforme verificados nos DRX nas Figuras 40, 41 e 42) mostram as morfologias prismáticas e placas finas, que caracterizam o zeólito mordenita e o silicato lamelar Na-RUB-18, respectivamente, confirmando mistura de fases dessas amostras, como verificado nos difratogramas de

raios X. As amostras MRI19 e MRS18 apresentam cristais com morfologia tipo placa e agulha. A morfologia tipo agulha também caracteriza o zeólito mordenita.⁽¹⁰⁴⁾

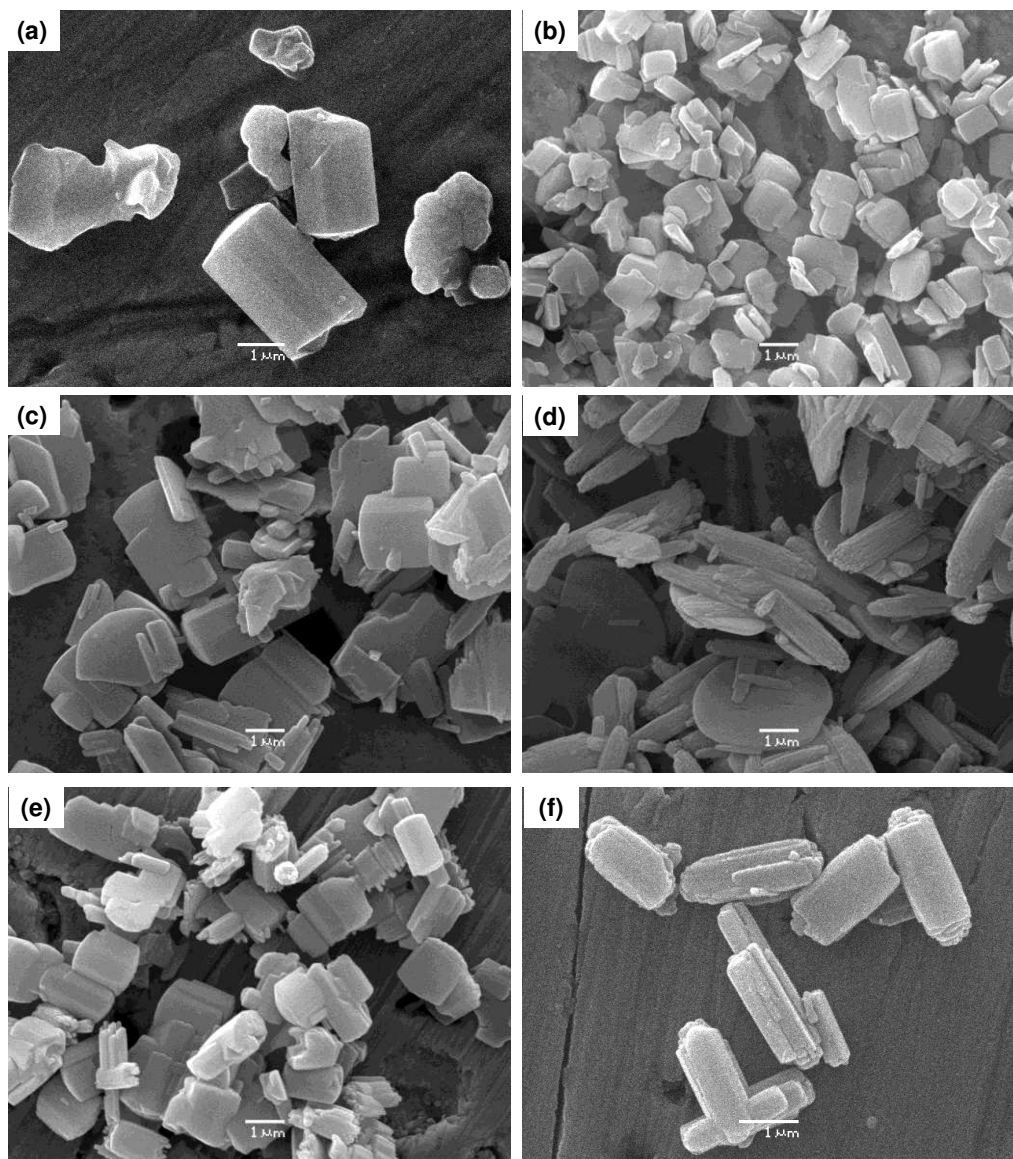


Figura 49. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 7 dias (MRI14) , (b) após 8 dias (MRI15), (c) após 11 dias (MRI18), (d) após 12 dias (MRI19), (e) após 13 dias (MRI20) e (f) após 14 dias (MRI21) da adição da fonte de alumínio.

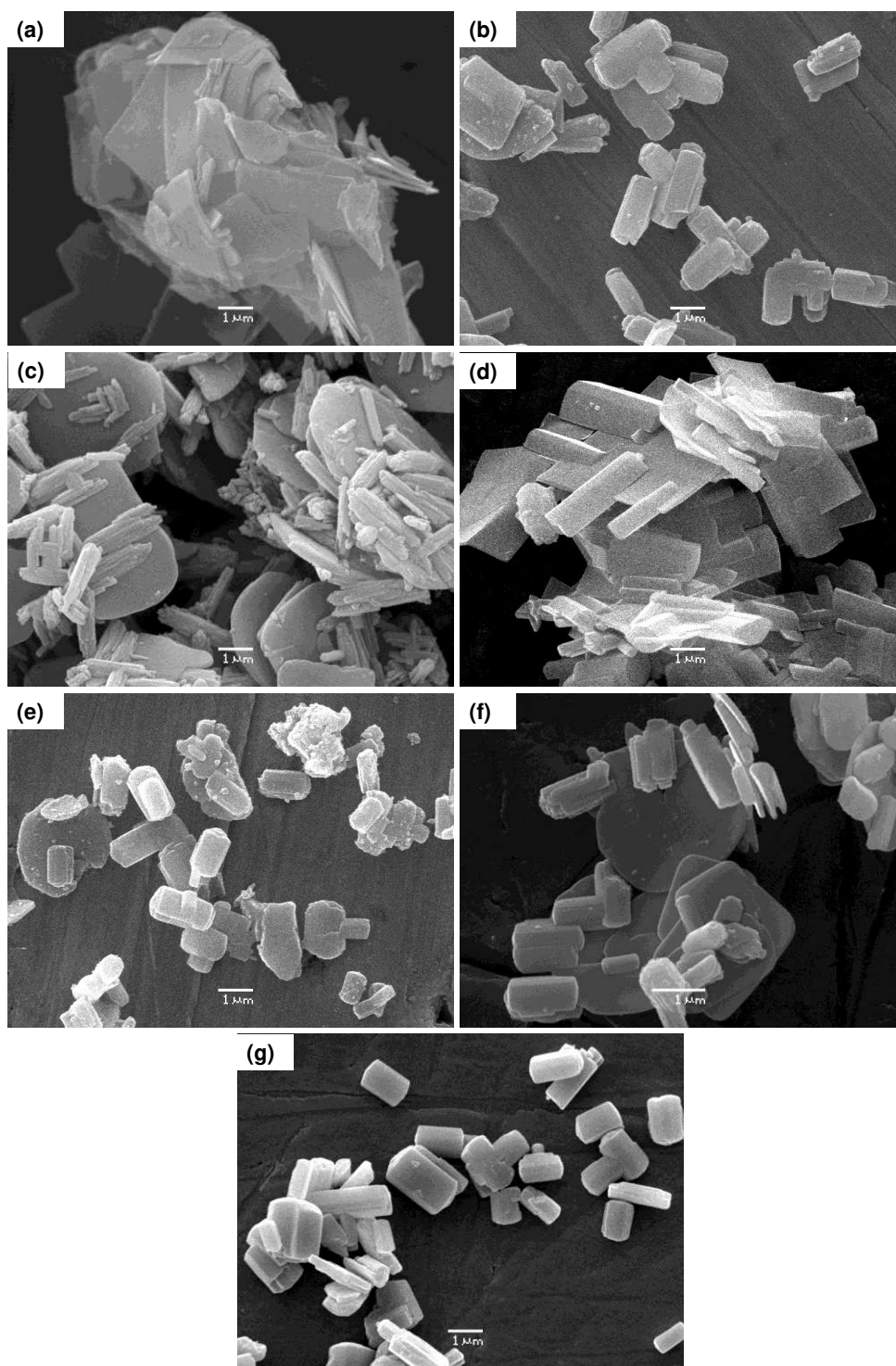


Figura 50. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras preparadas com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$: (a) após 7 dias (MRA14), (b) após 8 dias (MRA15), (c) 9 dias (MRA16); (d) 10 dias (MRA17); (e) 11 dias (MRA18) e (f) 13 dias (MRA20) após a adição da fonte de alumínio.

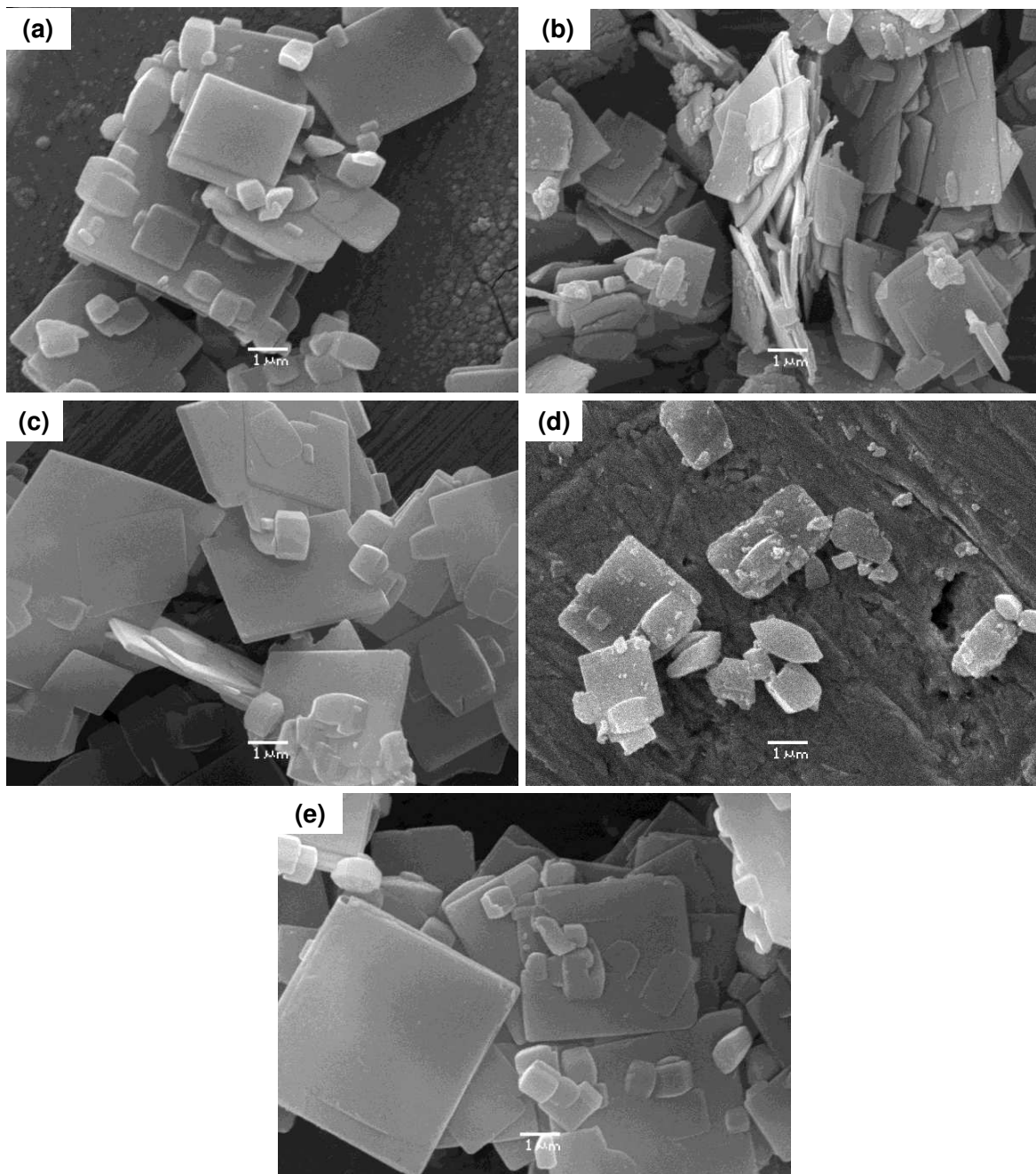


Figura 51. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras preparadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: (a) após 7 dias (MRS14), (b) após 10 dias (MRS17), (c) após 11 dias (MRS18), (d) após 13 dias (MRS20) e (e) após 14 dias (MRS21) da adição da fonte de alumínio.

Como sugerem as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais ao longo do acompanhamento da transformação, podemos sugerir que a transformação de morfologia dos cristais ocorre de acordo com a Figura 52.

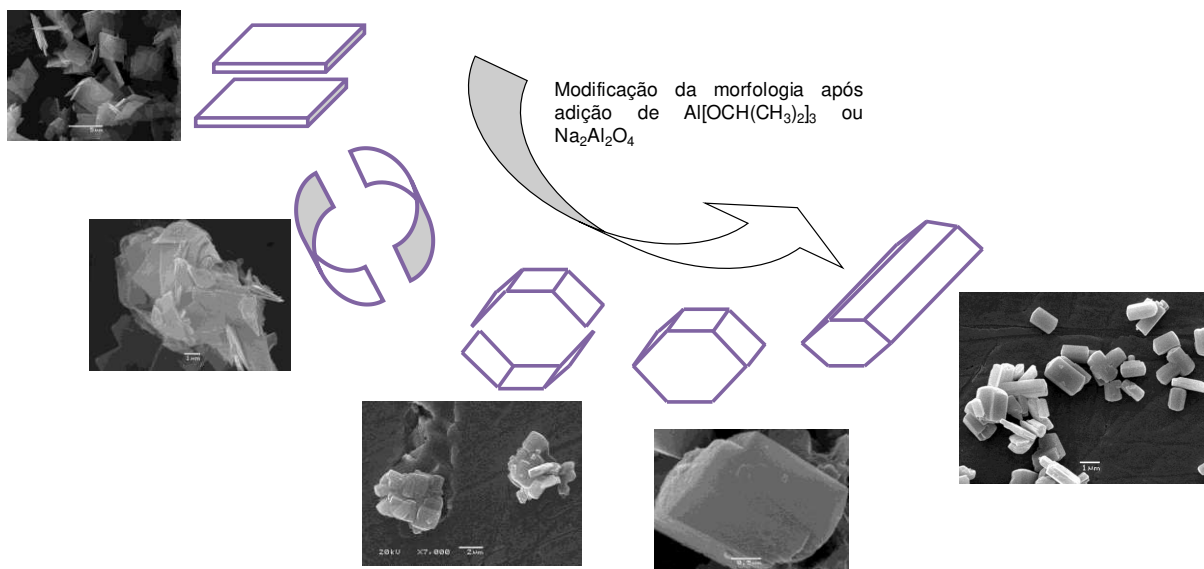


Figura 52. Representação esquemática da mudança de morfologia durante o processo de transformação hidrotérmica do Na-RUB-18 em mordenita, induzida pela adição de $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ou $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Adaptado de Zhang *et al.*⁽¹⁰⁴⁾

5.2.1.8. Análise Termogravimétrica

As Figuras 53 e 54 mostram os resultados de análise térmica das amostras de mordenita MRI21 e MRA20. Observa-se nas duas curvas TG das amostras uma perda de massa significativa até 400-450 °C, referente a dois eventos de perda de massa. A primeira perda ocorre entre 70 e 220 °C (7,5%) e a segunda, entre 220 e 350 °C (5,5%) na amostra MRA20. O primeiro evento de perda de massa da MRI21 é de 8% (60 e 200 °C). No segundo evento desta amostra, há perda de 4% entre 200 e 340 °C. A primeira perda de massa em ambos materiais se deve a moléculas de água adsorvidas no material e a segunda se deve a moléculas de água ocluídas nos poros desse zeólito. Comparando o comportamento térmico dessas amostras com o seu precursor (Figura

32), verificamos que nas amostras de mordenita o processo de perda de massa ocorre em uma faixa de temperatura mais ampla, uma vez que a perda total de água nestas amostras ocorre até 350 °C, enquanto que no Na-RUB-18 ocorre até 250 °C.⁽¹²⁵⁾

De acordo com esses resultados de análise térmica, pode-se calcular a quantidade de H₂O por cela unitária para essas amostras:

- MRI21: Na₈Al₈Si₄₀O₉₆·23,2H₂O;
- MRA20: Na₈Al₈Si₄₀O₉₆·25,4H₂O

A quantidade de água liberada com o aquecimento dessas amostras é inferior à quantidade liberada por seu precursor, 26,1%.

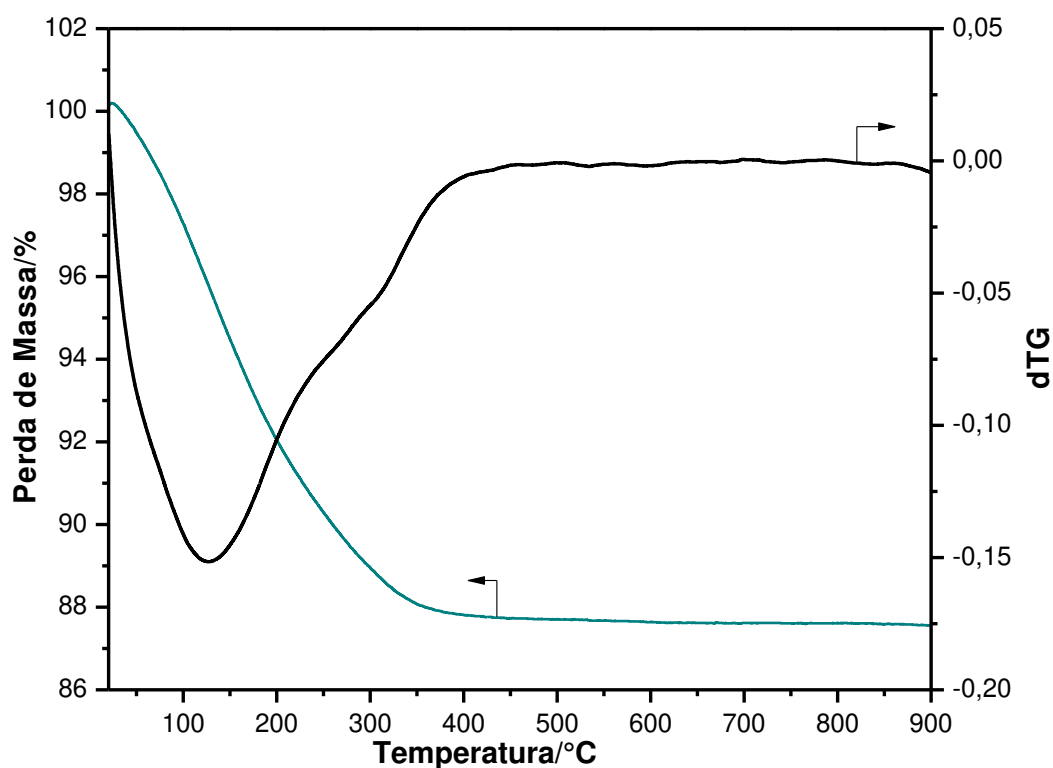


Figura 53. Termogravimetria e sua derivada da amostra de mordenita preparada com Al[OCH(CH₃)₂]₃ após 14 dias da adição da fonte de alumínio (MRI21).

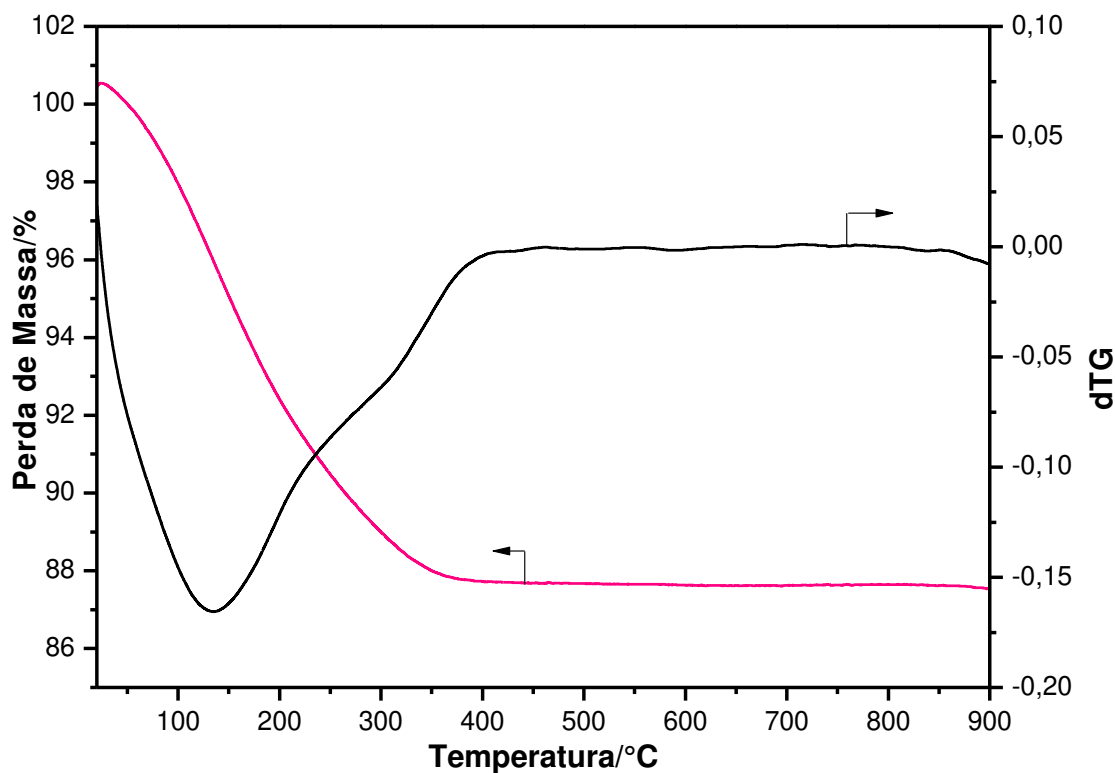


Figura 54. Termogravimetria e sua derivada da amostra de mordenita preparada com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ após 13 dias da adição da fonte de alumínio (MRA20).

5.2.1.9. Como ocorre a transformação hidrotérmica

Os estudos de caracterização mostram que o tratamento hidrotérmico do Na-RUB-18 na presença das fontes de alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ e $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ leva à sua transformação ao zeólito mordenita. De fato, as estruturas são fortemente relacionadas. Os passos abaixo mostram como uma estrutura se relaciona/transforma na outra:

- A lamela A sofre uma rotação de 180° no eixo *c* e 180° no eixo *a*. A lamela B gira 180° no eixo *a*. Formam-se ligações de óxido entre elas, gerando anéis de 8 membros e anéis duplos de 4 membros (Figura 55 a e b);
- Em seguida, dois conjuntos formados como descrito acima podem se ligar intercalados com lamelas do Na-RUB-18 acima e abaixo, lamelas C e D (Figura 55 b);

É sugerido que, após a adição da fonte de alumínio na segunda etapa de cristalização no meio reacional, cujo pH está alcalino (pH =12), alguns grupos $\equiv\text{SiOH}$ transformam-se em $\equiv\text{SiO}^-$ e ambos podem se ligar aos precursores de alumínio, tal como mostrado no esquema 2. Naturalmente, esses silanóis/silanolatos estão na superfície das lamelas do Na-RUB-18 que, após a ligação do alumínio, tornam-se reativos e ligam-se umas às outras, formando a estrutura da mordenita, tal como na Figura 55.

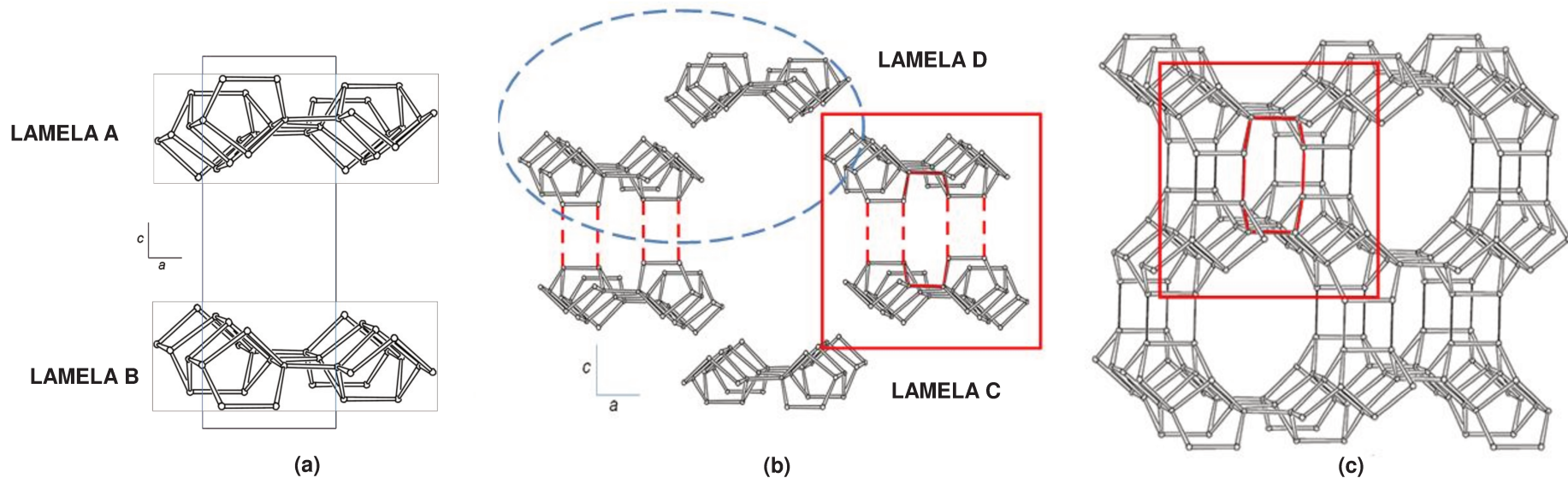
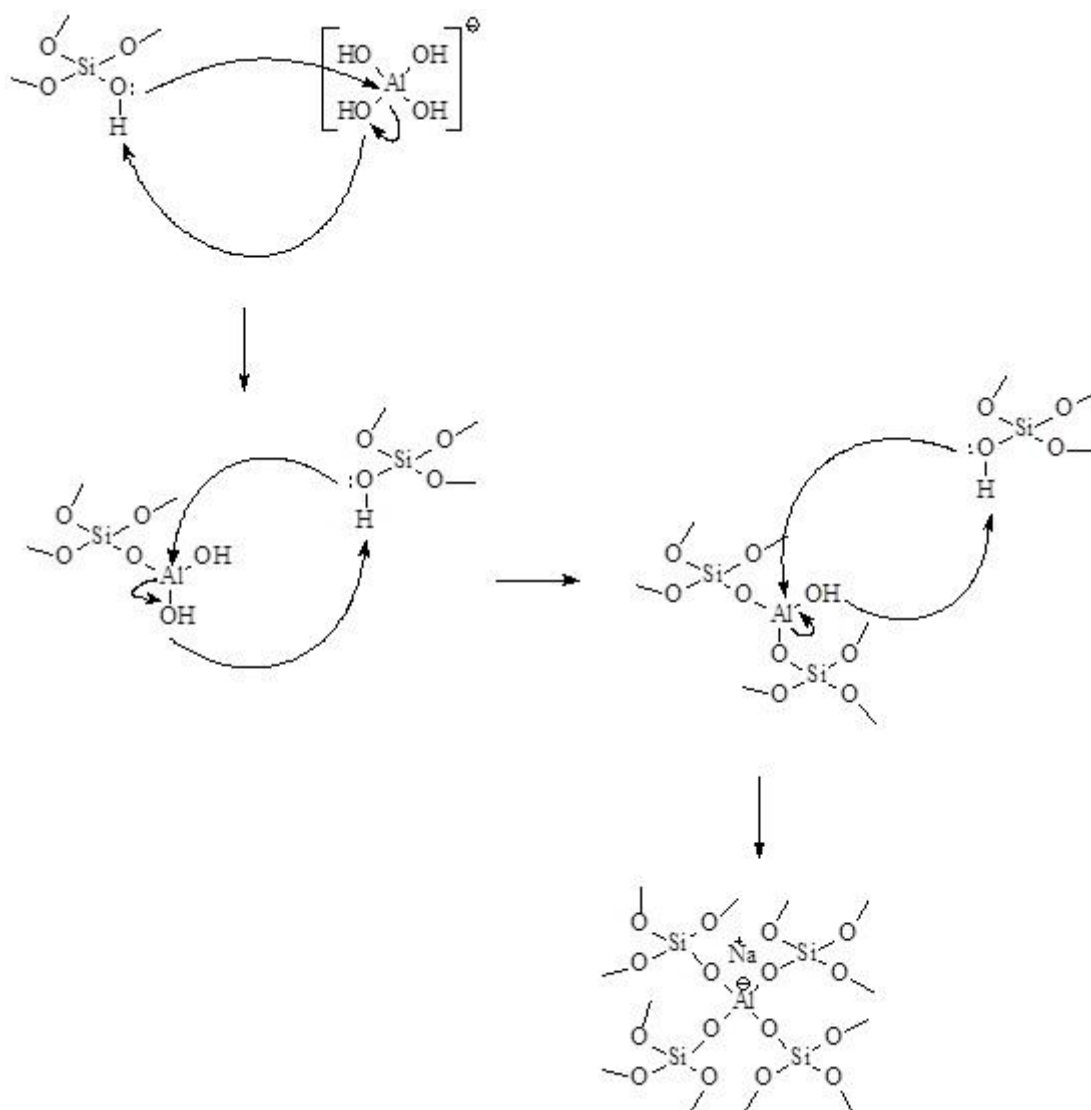


Figura 55. (a) Relação entre as estruturas Na-RUB-18 e da mordenita. Os íons Na^+ estão omitidos. A linha azul indica uma cela unitária do Na-RUB-18, (b) a lamela A sofre uma rotação de 180° nos eixos a e c . A lamela B sofre uma rotação de 180° em relação a ao eixo a e ambas se ligam através de ligações de oxigênio, formando anéis duplos de 4 membros (detalhe em vermelho); as lamelas adjacentes C e D e as lamelas A e B se aproximam, demonstrando a formação da estrutura tridimensional do zeólito MOR (em destaque o anel de 8 membros).



Esquema 2. Ataque nucleofílico dos grupos Si-OH das lamelas do precursor Na-RUB-18 à fonte de alumínio hidrolisada, resultando na inserção de alumínio em posição tetraédrica na estrutura 3 D formada.

5.2.2. RUB-24

5.2.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do RUB-24 (Figura 56) obtidos em diferentes condições de calcinação mostram todos os picos de difração característicos desse material, principalmente, aquele em torno de $13^\circ 2\theta$ correspondente ao plano (004).

Esses resultados estão em concordância com aqueles observados por Oumi *et al.*⁽⁷¹⁾ (Figura 57) No entanto, as amostras de RUB-24 obtidas no presente trabalho apresentam cristalinidade inferior àquela obtida por Gies *et al.*⁽⁷⁰⁾ e Ikeda *et al.*⁽⁷²⁾ (Figuras 58 e 59). Assim decidiu-se examinar a transformação do RUB-18 em RUB-24 através da difração de raios X com variação de temperatura (Figura 60).

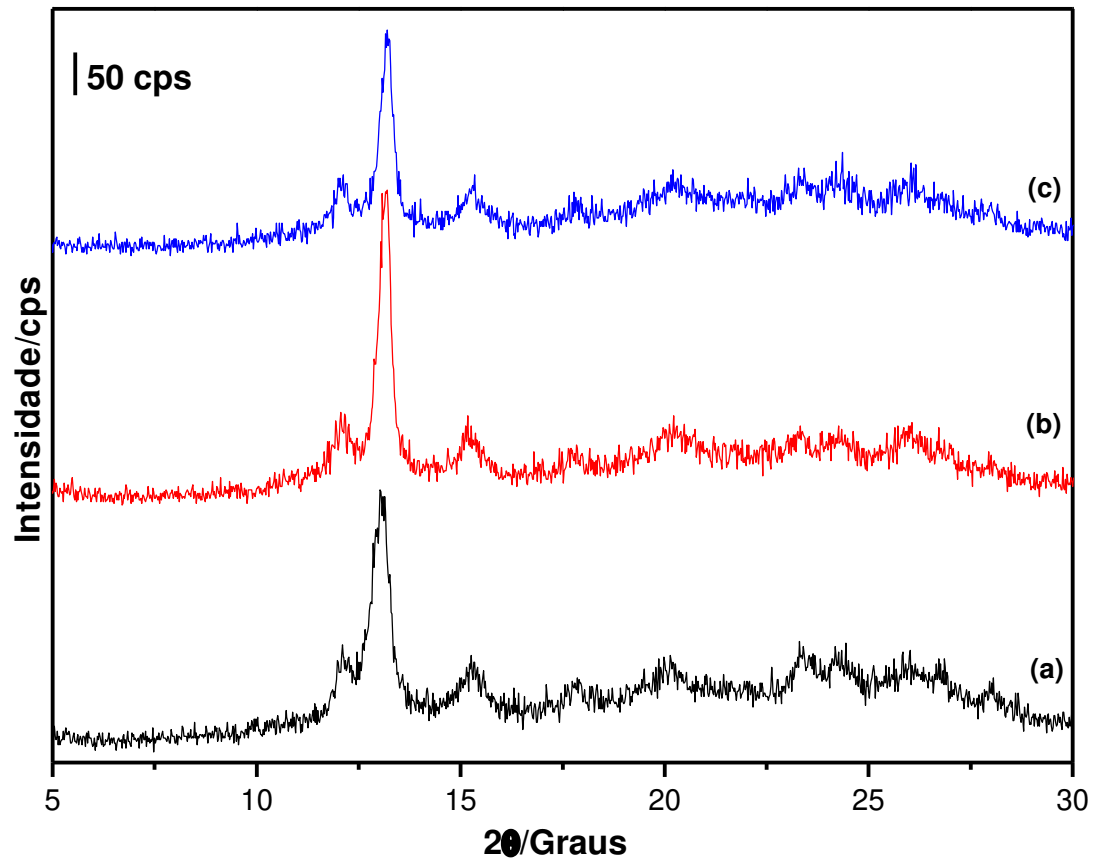


Figura 56. Difratogramas de raios X das mostras de RUB-24 obtidas a (a) 500 °C durante 24 h (TRC1); a (b) 600 °C durante 24 h (TRC2) e a (c) 650 °C durante 48 h (TRC3).

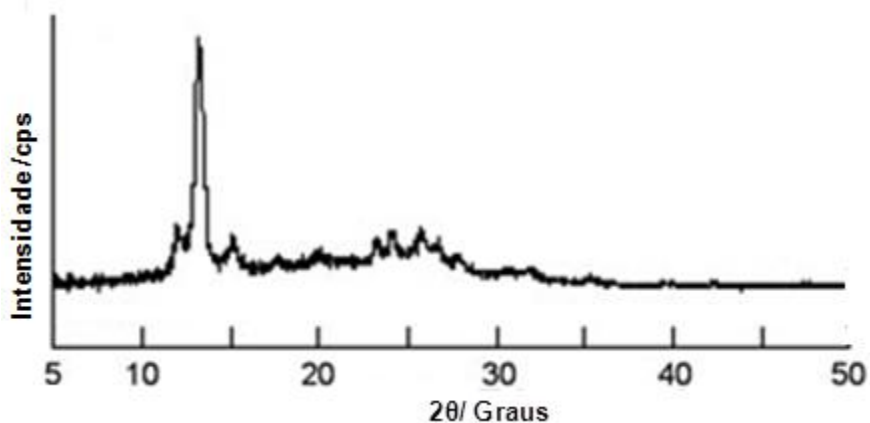


Figura 57. Difratoograma de raios X do RUB-24 obtido por Oumi *et al.*⁽⁷¹⁾

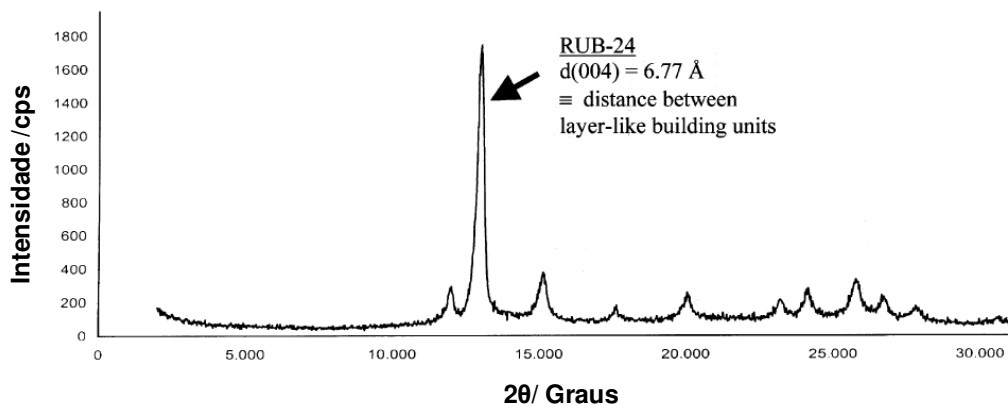


Figura 58. Difratoograma de raios X do RUB-24 obtido por Gies *et al.*⁽⁷⁰⁾

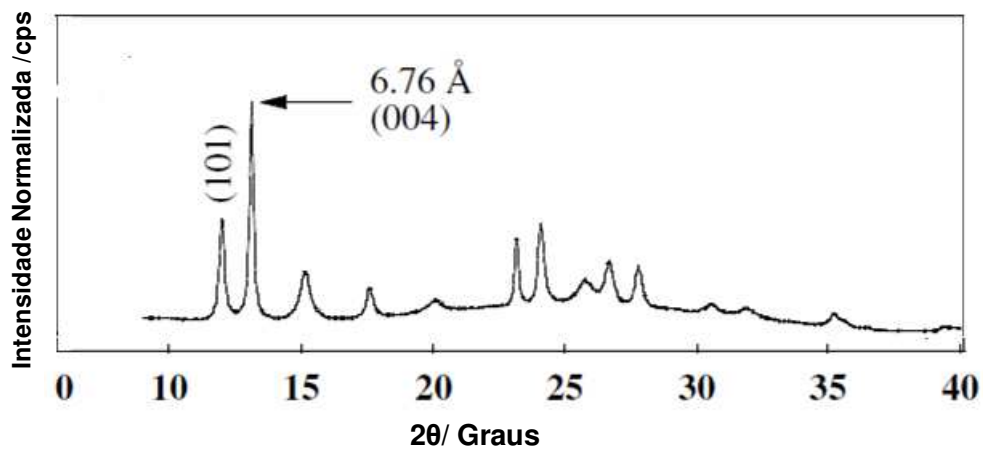


Figura 59. Difratoograma de raios X do RUB-24 obtido por Ikeda *et al.*⁽⁷²⁾

A Figura 60 mostra os difratogramas do TETA⁴⁺-RUB-18 à temperatura ambiente e em temperaturas crescentes até 500 °C. Verifica-se que a 125 °C já se inicia o processo de transformação do silicato lamelar TETA⁴⁺-RUB-18 na estrutura tridimensional do RUB-24, quando o pico de difração em 9,62° 2θ (d₀₀₄=0,92 nm) referente ao plano (004) do TETA⁴⁺-RUB-18 sofre deslocamento para 10,6° 2θ (d=0,88 nm) em 200 °C, 10,94°(d=0,81 nm) 2θ em 300 °C e 11,36° 2θ (d= 0,78 nm) em 400°C. Nessas temperaturas, observa-se outra estrutura lamelar cujo espaço interlamelar é menor que no RUB-18, mostrando que a transformação de R-RUB-18 em RUB-24 envolve a aproximação de suas lamelas adjacentes, como sugerido na literatura por resultados de refinamento DLS (*distance-least-squares*) e Rietveld.⁽⁷⁰⁾ Em 200 °C os resultados já sugerem que houve transformação da estrutura das lamelas do RUB-18, quando se observa os picos de difração na faixa de 22° a 28° 2θ, e que esta permanece essencialmente a mesma no RUB-24. Após a amostra ter atingido a temperatura de 500 °C, ela foi mantida nessa temperatura durante 20 h para que ocorressem as reações de condensação topotática e, conseqüentemente, a obtenção da estrutura 3D (Figura 61). Verifica-se que o RUB-24 é obtido em 10 h de tratamento térmico a 500 °C.

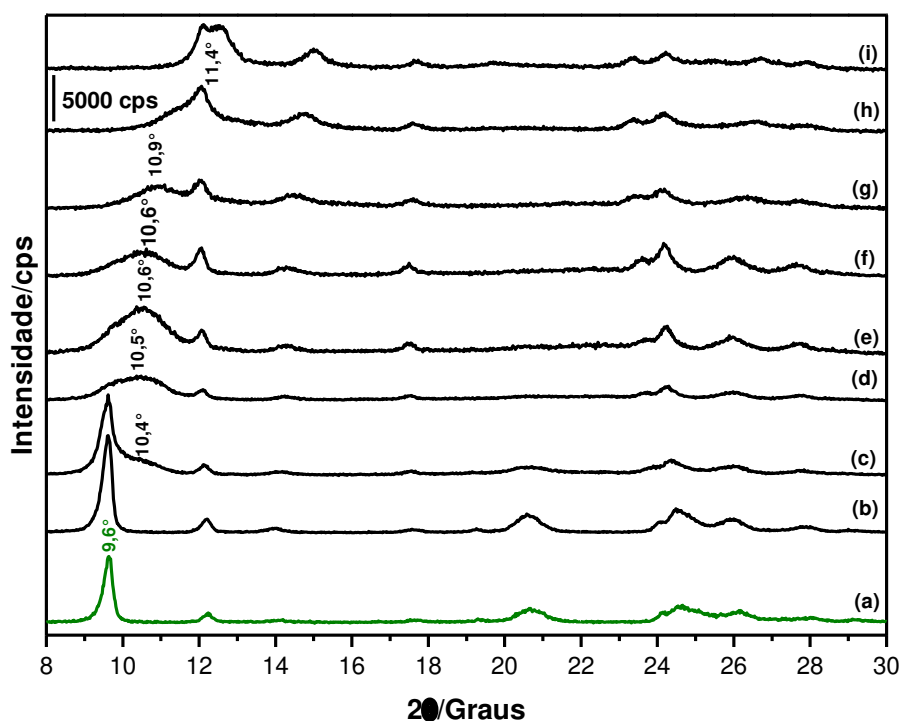


Figura 60. Difratoogramas de raios X da amostra TETA^{4+} -RUB-18 (TR90) à (a) temperatura ambiente e nas temperaturas de (b) 100 °C, (c) 125 °C, (d) 150 °C, (e) 175 °C, (f) 200 °C, (g) 300 °C, (h) 400 °C e (i) 500 °C.

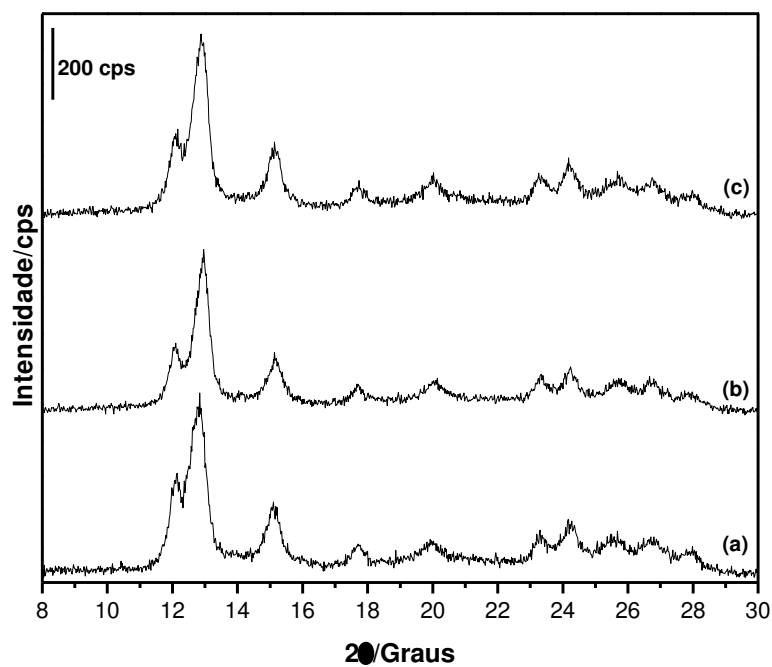


Figura 61. Difratoogramas de raios X do tratamento térmico para obter o RUB-24 após (a) 5, (b) 10 e (c) 20 h de tratamento térmico a 500 °C.

5.2.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 62 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho médio do Na-RUB-18 e do RUB-24 obtidos nas diferentes condições de calcinação. No espectro das amostras de RUB-24, há uma banda em torno de 3440 cm^{-1} , relacionada ao estiramento (ν OH) de moléculas de água de hidratação do material. As bandas em 1630 cm^{-1} são atribuídas à deformação (δ H-O-H) de moléculas de água de hidratação do material.

As bandas em torno de 1070 cm^{-1} e $731\text{-}737\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas a vibrações internas dos tetraedros de silício, atribuídas ao modo de estiramento antissimétrico $\leftarrow\text{O-Si}\rightarrow\leftarrow\text{O}$ ($\nu_{\text{as}} \leftarrow\text{O-T}\rightarrow\leftarrow\text{O}$) e simétrico ($\nu_{\text{s}} \leftarrow\text{O-T-O}\rightarrow$), respectivamente. A banda em torno de $463\text{-}465\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à deformação Si-O-Si (δ T-O-T). As bandas em torno de 1180 cm^{-1} e 810 cm^{-1} são atribuídas a modos vibracionais de ligações Si-O-Si sensíveis à estrutura, antissimétrico e simétrico, respectivamente. A banda em $596\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ está na faixa de vibrações do anel duplo de 8 membros. Esses resultados estão resumidos na Tabela 8.

Comparando os espectros desses materiais, Na-RUB-18 e RUB-24, é possível perceber que houve uma mudança significativa na região de $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, onde há bandas relacionadas a vibrações internas dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$, insensíveis ao tipo de estrutura do material e as vibrações externas e sensíveis à estrutura da estrutura, indicando que houve mudança de estrutura. Percebemos ainda que a banda em 932 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de grupos Si-OH do Na-RUB-18, desapareceu nas amostras de RUB-24, indicando a extensiva condensação dos grupos Si-OH em Si-O-Si.

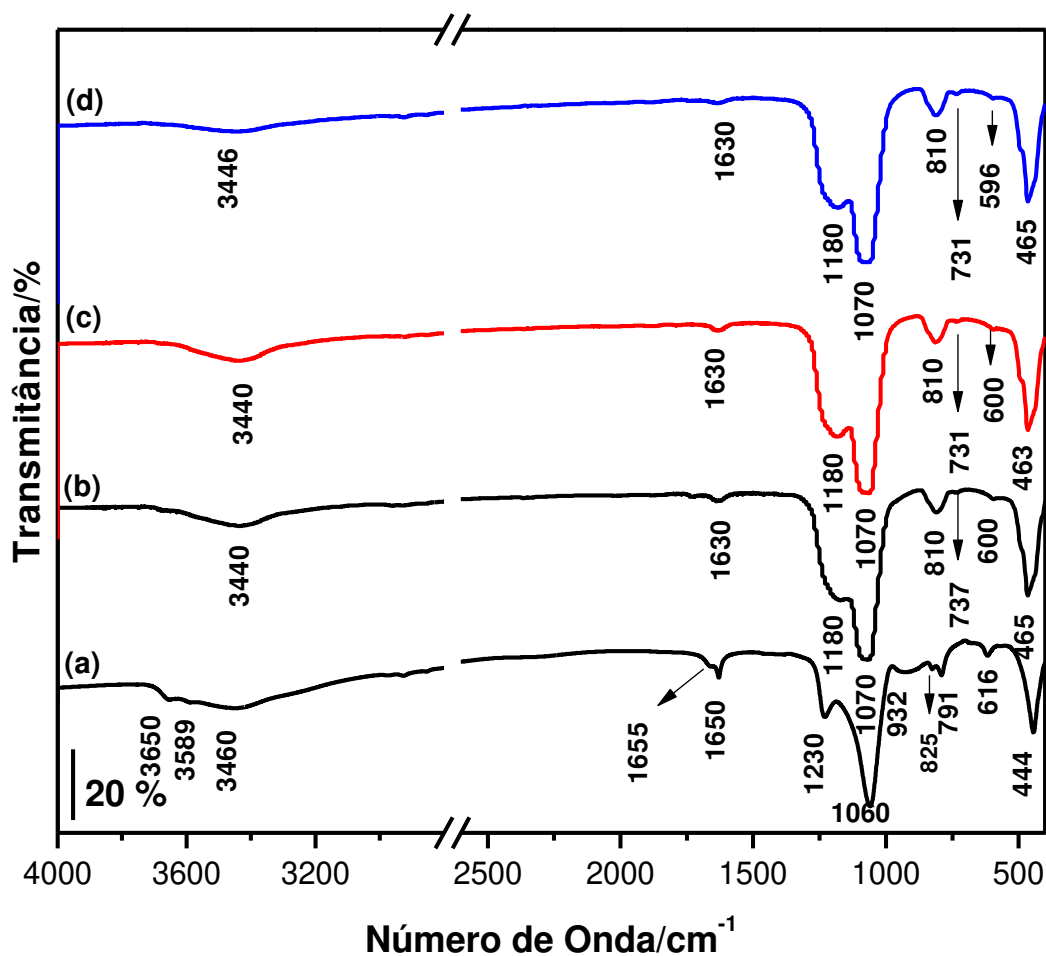


Figura 62. Espectros de FTIR das amostras de (a) Na-RUB-18 e RUB-24 obtidas com calcinação a (b) 500°C durante 24h (TRC1); a (c) 600°C durante 24h (TRC2); e a (d) 650 °C durante 48h (TRC3).

Tabela 8. Bandas de absorção na região do infravermelho do RUB-24

Região (cm ⁻¹)	Atribuição
1070	$\nu_{as} (\leftarrow O-T \rightarrow \leftarrow O)$
731-737	$\nu_s (\leftarrow O-T-O \rightarrow)$
463-465	$(\delta T-O)$
1180	$\nu_{as} (\leftarrow O-T \rightarrow \leftarrow O)$
810	$\nu_s (\leftarrow O-T-O \rightarrow)$
596-600	Anel duplo
1630	$\delta (H-O-H)$

5.2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Sólido

5.2.2.3.1. Núcleo de Silício (^{29}Si)

A Figura 63 mostra a organização à curta distância das amostras de RUB-24 com relação ao núcleo de ^{29}Si . O sinal alargado em -107 ppm e o ombro em torno de -115 ppm são atribuídos a sítios Q^4 , $([\text{O}_4\text{Si}]_4\text{-Si})$. Esses resultados de organização estrutural a curto alcance das amostras sugerem que o tratamento térmico pelo qual o precursor $\text{TETA}^{4+}\text{-RUB-18}$ é submetido causa importantes mudanças no ambiente químico do núcleo de ^{29}Si : há o alargamento de sinais de Q^4 e o desaparecimento do sinal em -99 ppm atribuído a sítio Q^3 . Esses resultados confirmam que houve a desidratação topotática de grupos silanóis das lamelas adjacentes do precursor $\text{TETA}^{4+}\text{-RUB-18}$. Esses sinais muito alargados mostram que estrutura formada apresenta uma grande variedade de ângulos de ligação.

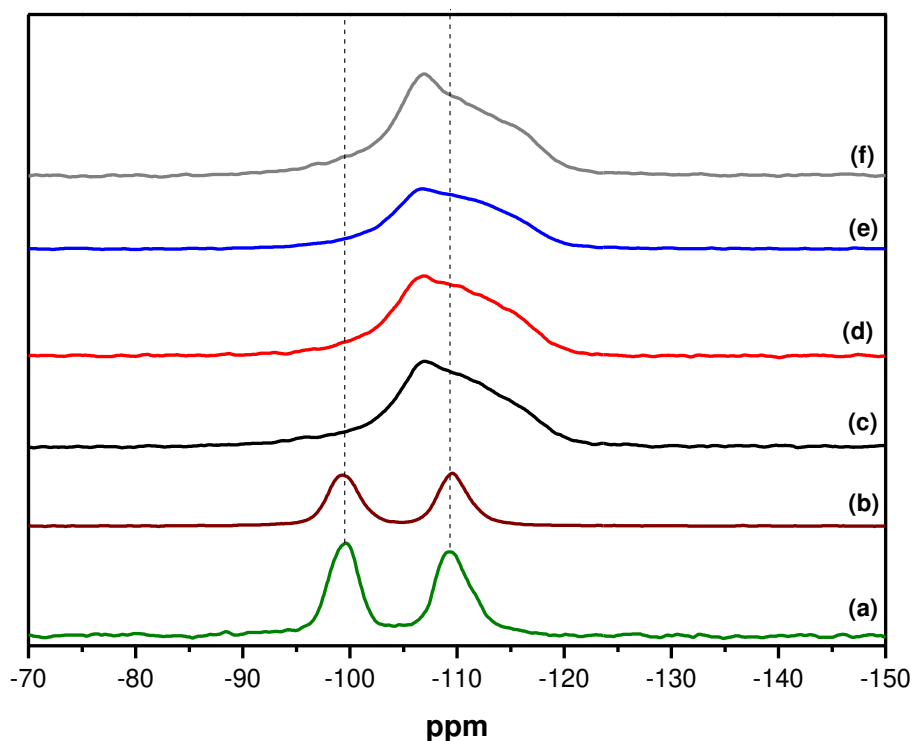


Figura 63. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de $\text{TETA}^{4+}\text{-RUB-18}$: (a) TR90 e (b) TR45; e de RUB-24 obtidas a (c) 500 °C durante 24h (TRC1) (d) a 600 °C durante 24h (TRC2), a (e) 650 °C durante 48h (TRC3) e; da amostra obtida através (f) da calcinação *in situ*.

5.2.2.4. Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de RUB-24 ilustradas na Figura 64 mostram que esse material possui morfologia tipo placa, conforme observada na literatura,^(71,72) idêntica a do seu precursor, uma vez que em na conversão de silicatos lamelares em estruturas zeolíticas via condensação topotática não há modificação da morfologia.

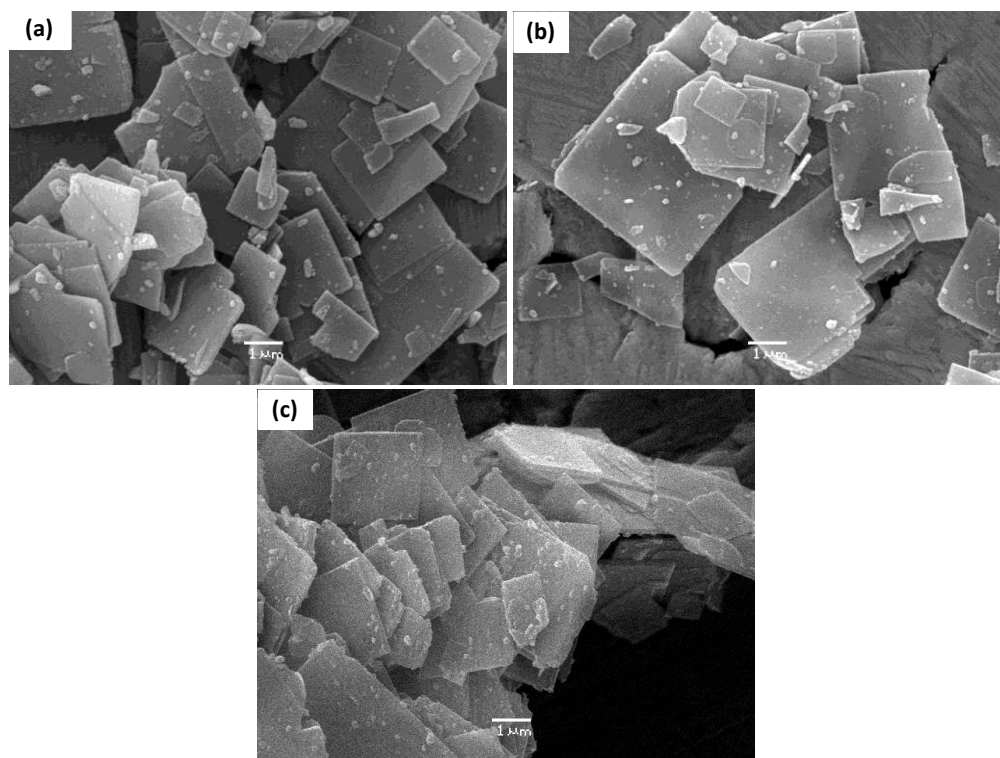


Figura 64. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de RUB-24 obtidas a (a) 500 °C durante 24h (TRC1); a (b) 600 °C durante 24h (TRC2) e (c) a 650 °C durante 48h (TRC3).

5.2.2.5. Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de compreender como ocorre a condensação topotática nas lamelas do R-RUB-18, realizou-se também o estudo do comportamento térmico, bem como monitoramento das massas dos compostos que evoluem da amostra durante o aquecimento. A Figura 65 mostra a curva de perda de massa (TG) da amostra TR90

com os perfis de massa. Verifica-se que tal amostra apresenta cinco eventos de perda de massa: 3,1% entre 75° e 150°C, 1,6% entre 150 e 175 °C, 1,1% entre 175 °C e 263 °C, 5,5% entre 263 °C e 388 °C e 3,5% entre 388°C e 512 °C.

Os dois primeiros eventos de perda de massa nessa amostra se devem à saída de moléculas de água de hidratação e ao início da decomposição do íon trietilenotetramônio. São observadas perdas de massa referentes aos fragmentos H_3N ($m/z=17$) e H_2O ($m/z=18$), entre 75 e 150 °C e entre 150 e 175 °C. Tais perdas de massa coincidem com as mudanças de estrutura observadas no experimento de calcinação *in situ* dessa amostra (Figura 60). Foi observado na Figura 60, na faixa de 20 a 30° 2 θ , o aparecimento de outra estrutura lamelar com sinal em 2 θ 10,6° devido ao início da aproximação das lamelas do TETA⁴⁺-RUB-18, com variação de distância interplanar de 0,92 nm para 0,88 nm à 125 °C.

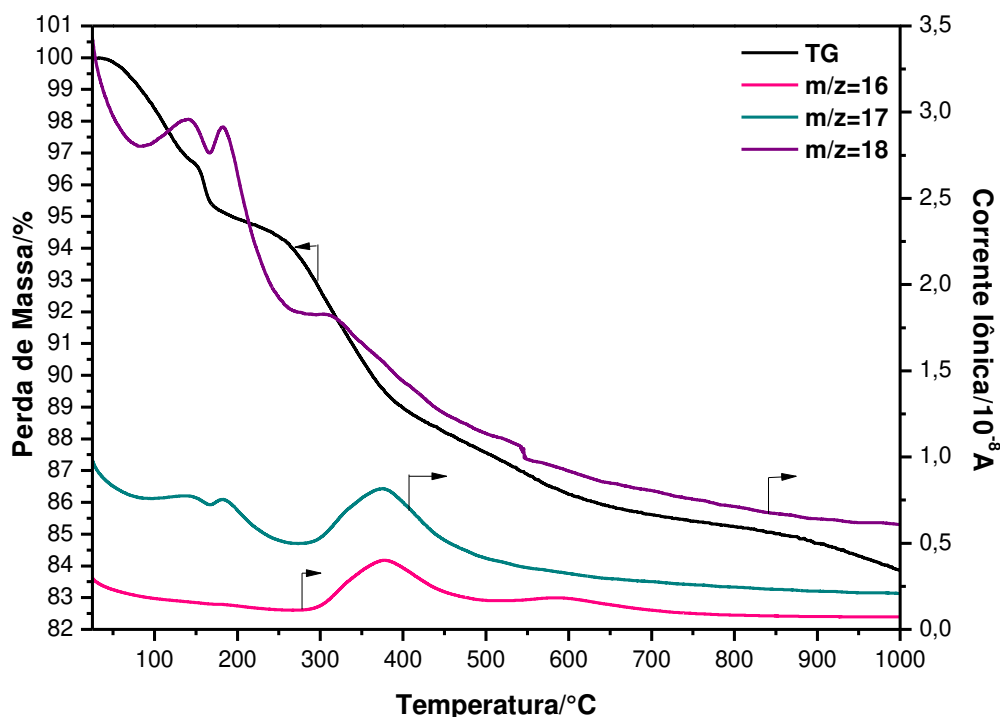


Figura 65. Curva termogravimétrica e perfis de massas obtidos da TETA⁴⁺-RUB-18, cuja troca iônica foi realizada a 90 °C (TR90).

A decomposição do íon TETA⁴⁺ prossegue ao longo do aquecimento do material; onde se observam as duas maiores perdas referentes aos fragmentos H₂N (m/z=16) e H₃N (m/z=17) entre 263 °C e 388 °C e entre 388 °C e 512 °C. Em todas essas faixas de temperatura ainda se observa perda de massa referente à água. É justamente quando há maior perda de massa referente à saída de fragmentos do íon TETA⁴⁺, que ocorre a maior aproximação das lamelas do RUB-18 (Figura 60 g, h e i), tal como observado em temperaturas crescentes. Verifica-se evolução de fragmentos do íon TETA⁴⁺ ao longo de toda faixa de temperatura usada na análise termogravimétrica da amostra. O mecanismo de formação de alguns desses fragmentos está representado na Figura 66.

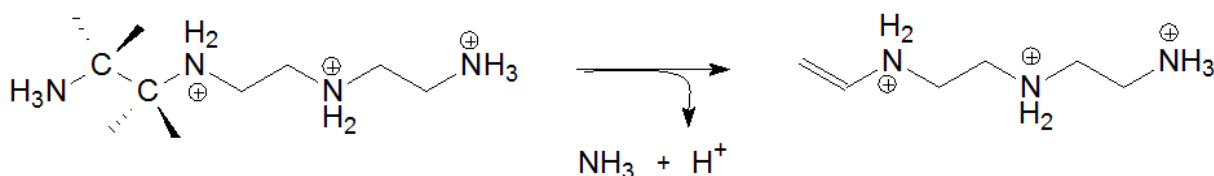
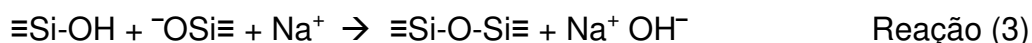


Figura 66. Proposta de mecanismo de formação do fragmento NH₃.

Os resultados de calcinação *in situ* associados ao estudo do comportamento térmico, bem como monitoramento das massas dos compostos que evoluem da amostra durante o aquecimento, comprovam porque se deve realizar troca iônica dos íons Na⁺ pelo ADE TETA⁴⁺ na transformação topotática do RUB-18 na estrutura zeolítica RUB-24 em vez de simplesmente aquecer o silicato lamelar na forma sódica a 500 °C. Como o empilhamento das lamelas do Na-RUB-18 se deve às interações não covalentes entre moléculas de H₂O de hidratação dos cátions Na⁺ entre grupos silanóis e siloxanos, durante o tratamento térmico, a água de hidratação é desorvida antes que as reações de condensação de grupos Si-OH aconteçam e ocorre o colapso de estrutura. Além disso, é possível que, a 500 °C ocorra formação de OH⁻, provocando a degradação da estrutura do sólido (Reação 3).



Tais experimentos também mostram que a atmosfera utilizada no tratamento térmico do precursor não influencia na condensação dos grupos silanóis, uma vez que a calcinação *in situ* e o tratamento térmico no equipamento de TGA foram realizados sob fluxo de ar sintético e nitrogênio, respectivamente, e mostram que a gradual aproximação das lamelas adjacentes acontece nas mesmas faixas de temperaturas quando se comparam os resultados de tais experimentos.

Capítulo 6

6. Conclusões

6.1. Mordenita

As diferentes técnicas de caracterização mostram que foi possível obter o zeólito mordenita com valores de razão Si/Al superiores a 5 através da transformação hidrotérmica da estrutura lamelar do Na-RUB-18, induzida pelas fontes de alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ e $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Diferentemente dos trabalhos de transformação de silicatos em zeólitos relatados na literatura, essa transformação ocorreu na ausência de um agente direcionador de estrutura. Houve indução da transformação da estrutura 2 D do precursor na estrutura 3 D da MOR sem a formação de fases contaminantes e com a melhor cristalinidade após 14 dias de adição de $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (MRI21). Por outro lado, a obtenção de mordenita com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ livre de fases contaminantes foi possível após 13 dias (MRA20) de cristalização.

As mordenitas aqui preparadas apresentam átomos de Al exclusivamente em coordenação tetraédrica, o que garante sua presença no esqueleto do zeólito. Adicionalmente, esses materiais são microporosos, com volume de poros em torno de $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, em concordância com valores relatados na literatura. A morfologia dos materiais obtidos via transformação hidrotérmica induzida por alumínio é prismática, semelhante ao relatado na literatura para mordenita, diferente daquela do seu precursor. A amostra obtida com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ é a que possui cristais mais uniformes, assim como a amostra obtida com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ após 21 dias de tempo total de

cristalização. As medidas de acidez mostraram que tais amostras apresentam principalmente sítios ácidos fracos, diferentemente da mordenita preparada pelo método convencional. Isso indica que talvez ocorra inserção de Al em sítios preferenciais no precursor.

O método de obtenção do zeólito MOR descrito no presente trabalho consiste em um novo procedimento de obtenção deste zeólito com razão Si/Al elevada, sem provocar o surgimento de mesoporos no sólido, consistindo em uma alternativa ao método pós síntese de desaluminação comumente descrito na literatura. Ainda, não há necessidade do uso de ADE, que seria uma alternativa para a diminuição da quantidade de Al estrutural.

6.2. RUB-24

A estrutura zeolítica RUB-24 foi obtida a partir da condensação topotática dos grupos silanóis do RUB-18, utilizando como agente direcionador de estrutura o íon trietilenotetramônio. A amostra mais cristalina foi aquela obtida por calcinação *in situ*.

Através dos resultados de RMN de ^{29}Si foi possível confirmar a condensação de grupos Si-OH em toda extensão da estrutura do RUB-18, originando a estrutura 3 D do RUB-24 pela presença exclusiva de sinais de sítios Q^4 .

Adicionalmente, o monitoramento por DRX da transformação de RUB-18 em RUB-24 associados ao estudo do comportamento térmico, bem como monitoramento das massas dos compostos que evoluem da amostra durante o aquecimento, mostram que o tipo de atmosfera utilizada no tratamento térmico não afeta a gradual aproximação das lamelas do RUB-18 e conseqüente condensação dos grupos Si-OH, demonstrando que a eliminação de água e oxidação do ADE não alteram o processo.

O fato de que o aquecimento do Na-RUB-18 na ausência de um ADE causa a formação de uma estrutura densa comprova que a condensação topotática não acontece aleatoriamente e mostra a importância de se utilizar um ADE a fim de evitar o colapso estrutural antes que a condensação ocorra em toda extensão do precursor e se obtenha o material desejado.

Os procedimentos desenvolvidos no presente trabalho consistem em rotas de síntese de preparação de zeólitos a partir de silicatos lamelares e representam mais um passo na direção de compreender os processos que relacionam a existência de materiais porosos bi e tridimensionais.

Anexo 1

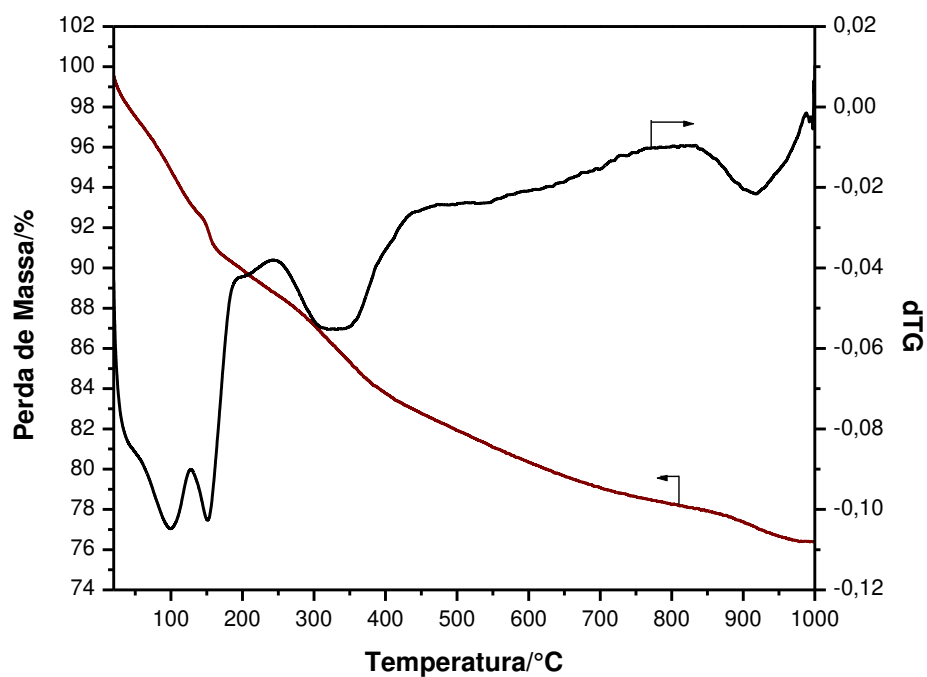


Figura A1. Termogravimetria e sua derivada da amostra de TETA⁺-RUB-18 (TR45).

Anexo 2

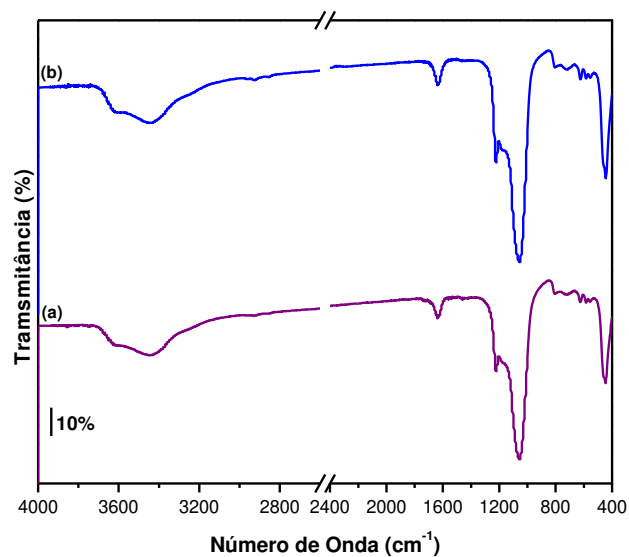


Figura A2. Espectros de FTIR das amostras das mostras preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 9 dias (MRI16) e (b) após 10 dias (MRI17).

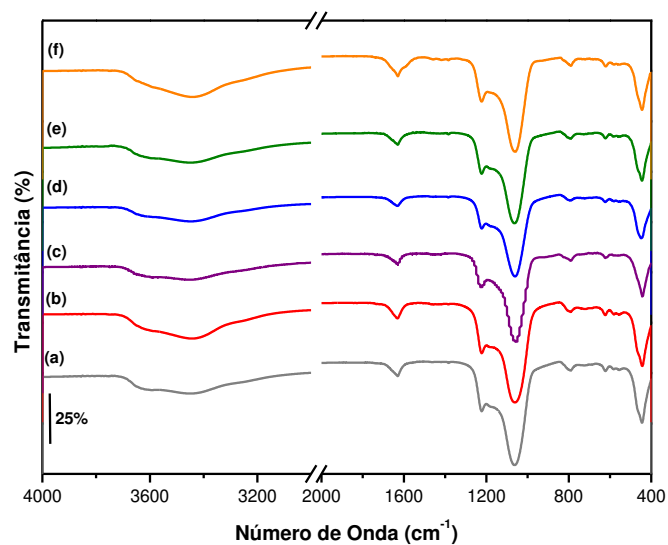


Figura A3. Espectros de FTIR das amostras preparadas com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$: (a) após 7 dias (MRA14), (b) após 8 dias (MRA15), (c) 9 dias (MRA16); (d) 10 dias (MRA17); (e) 11 dias (MRA18) e (f) 12 dias (MRA29) após a adição da fonte de alumínio.

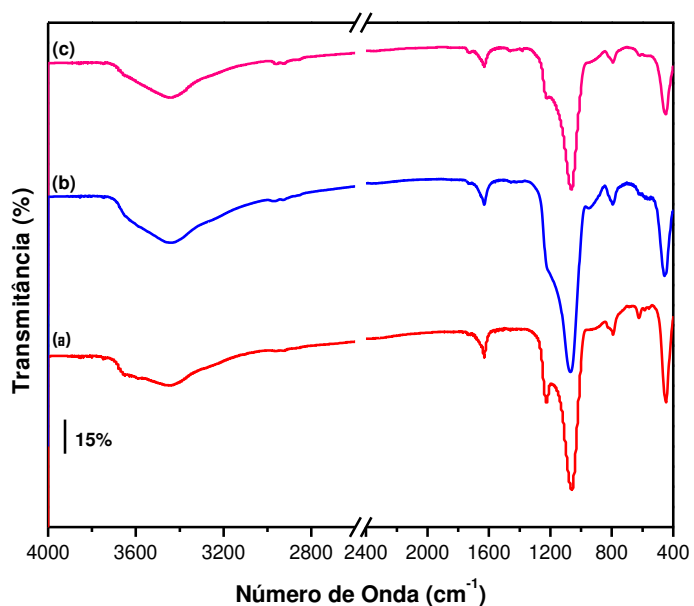


Figura A4. Espectros de RMN de ²⁹Si das amostras preparadas com Al₂(SO₄)₃.18H₂O: (a) após 8 dias (MRS15), (b) após 10 dias (MRS17); e (c) após 13 dias (MRS20) após adição da fonte de alumínio.

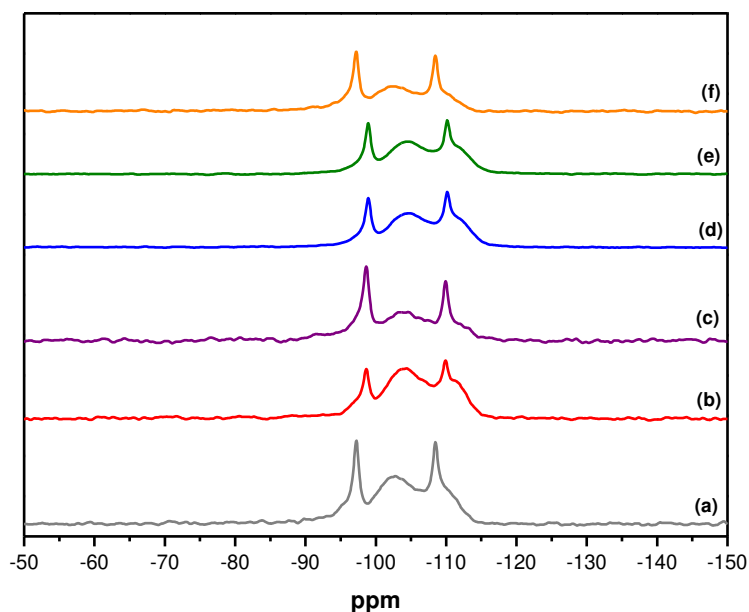


Figura A5. Espectros de RMN de ²⁹Si das amostras preparadas com Na₂Al₂O₄: (a) após 7 dias (MRA14), (b) após 8 dias (MRA15), (c) 9 dias (MRA16); (d) 10 dias (MRA17); (e) 11 dias (MRA18) e (f) 12 dias (MRA20) após a adição da fonte de alumínio.

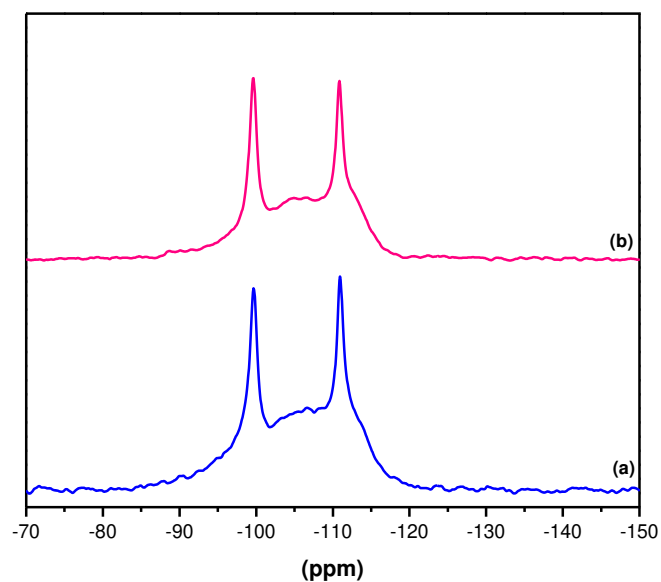


Figura A6. Espectros de RMN de ^{29}Si das amostras das mostras preparadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: (a) após 10 dias (MRS14) e (b) após 13 dias (MRS20) de adição da fonte de alumínio.

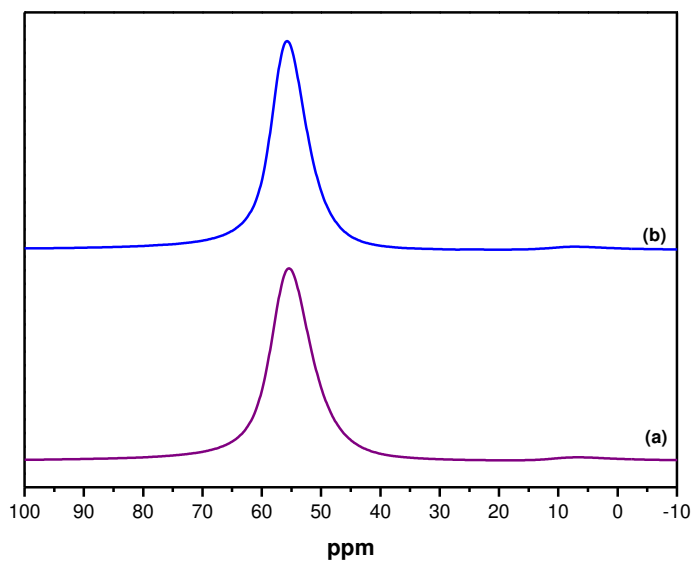


Figura A7. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras das mostras preparadas com $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$: (a) após 9 dias (MRI16) e (b) após 10 dias (MRI17).

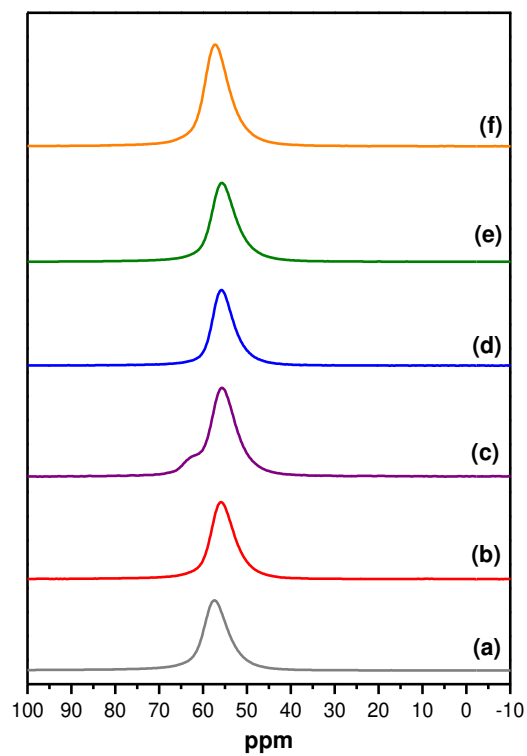


Figura A8. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras preparadas com $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$: (a) após 7 dias (MRA14), (b) após 8 dias (MRA15), (c) 9 dias (MRA16); (d) 10 dias (MRA17); (e) 11 dias (MRA18) e (f) 12 dias (MRA20) após a adição da fonte de alumínio.

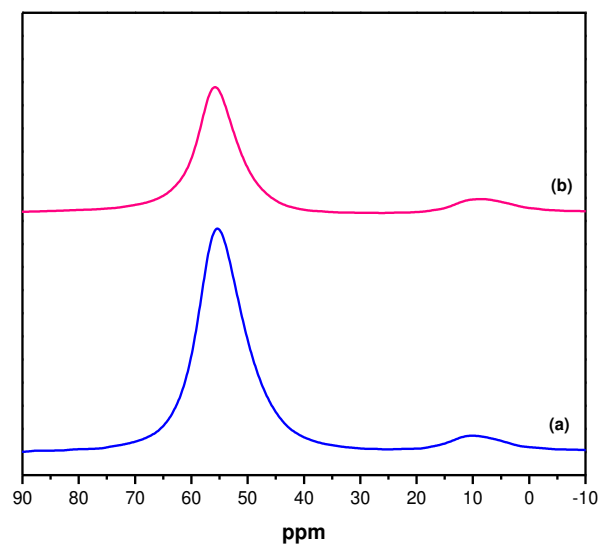


Figura A9. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras das mostras preparadas com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: (a) após 10 dias (MRS14) e (b) após 13 dias (MRS20) de adição da fonte de alumínio.

Capítulo 7

7.Referências Bibliográficas

-
- ¹ Eugster, H. P. *Science*. **1967**, *157*, 1177–1180.
- ² Brindley, G. W. *Am. Mineral*. **1969**, *54*, 1583.
- ³ Randall, D. J.; Wood, C. M.; Perry, S. F.; Bergman, H.; Maloij, G. M. O.; Mommsen, T. P.; Wright, P. A.; *Nature*, **1989**, *337*, 165.
- ⁴ Wang, Y-R.; Wang, S.-F.; Chang, L.-C. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *33*, 73–77.
- ⁵ Beneke, K.; Lagaly, G. *Am. Mineral*. **1977**, *62*, 763–771.
- ⁶ Gies, H.; Marler, B.; Vortmann, S.; Oberhagemann, U.; Bayat, P.; Krink, K.; Rius, J.; Wolf, I.; Fyfe, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 183–197.
- ⁷ Takahashi, N.; Tamura, H.; Mochizuki, D.; Kimura, T.; Kuroda, K. *Langmuir*, **2007**, *23*, 10765–10771.
- ⁸ Hay, R. L. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1968**, *17*, 255–274.
- ⁹ Annehed, H.; Falth, L.; Lincoln, F. J. *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 203–210.
- ¹⁰ Beneke, k.; Thiesen, p.; Lagaly, G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 900–907.
- ¹¹ Beneke, K.; Lagaly, L. *Am. Mineral*. **1983**, *68*, 818–826.
- ¹² Park, K.-W.; Jung, J. H.; Seo, H.-J.; Kwon, O.-Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *121*, 219–225.
- ¹³ Wang, Y. X.; Gies, H.; Lin, J. H. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4181-4188.
- ¹⁴ MacDonald, R. T. Roy. Soc. Edin.-Earth, **2003**, *93*, 239.

-
- ¹⁵ Wang, X.; Liu, L.; Huang, J.; Jacobson, A. J. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2499–2505.
- ¹⁶ Borowski, M.; Kovalev, O.; Gies, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *107*, 71–80.
- ¹⁷ Iler, R.K.; *J. Coll. Sci.* **1964**, *19*, 648-657.
- ¹⁸ Wolf, F.; Schwieger, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *457*, 224-228.
- ¹⁹ Iwasaki, T.; Matsuyama, A.; Nakamura, H.; Watano, S. *App. Clay Sci.* **2012**, *58*, 39–43.
- ²⁰ Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K.-H. *Rev. Chim. Mineral.* **1985**, *22*, 639-650.
- ²¹ Borbely, G.; Beyer, H. K.; Karge, H.-G.; Schwieger, W.; Brandt, A.; Bergk, H.-G. *Clays and Clay Minerals*, **1991**, *39*, 490.
- ²² Ikeda.; Akiyama, Y.; Oumi, Y.; Kawai, A.; Mizukami, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 5000-5004.
- ²³ Ikeda, T.; Oumi, Y.; Hida, E.; Yokoyama, T.; Sano, T.; Mizukami, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *158*, 223-230.
- ²⁴ Oberhagemann, U.; Bayat, P.; Marler, B.; Gies, H.; Rius, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2869.
- ²⁵ Gies, H.; Marler, B.; Vortmann, S.; Oberhagemann, U.; Bayat, P.; Krink, K.; Rius, J.; Wolf, I.; Fyfe, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 183.
- ²⁶ Kawai, A.; Urabe, Y.; Itoh, T.; Mizukami, F. *Mater. Chem. Physics* **2010**, *122*, 269–272.
- ²⁷ Li, Z.; Marler, B.; Gies, H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1896–1901.
- ²⁸ Brenn, U.; Ernst, H.; Freude, D.; Herrmann, R.; Jähnig, R.; Karge, H. G.; Kärger, J.; König, T.; Mädler, B.; Pingel, U.-T.; Prochnow, D.; Schwieger, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *40*, 43-52.
- ²⁹ Takahashi, N.; Kuroda, K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14336–14353.
- ³⁰ G. Alberti, T. Bein, Eds. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 1st ed. Italy, 1996
- ³¹ Francisca Solânea de Oliveira Ramos. Resultados não publicados.
- ³² Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C.; Lebeu, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.

-
- ³³ Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K. H. *Cryst. Res. Technol.* **1988**, *23*, 1201–1203.
- ³⁴ Mochizuki, D.; Shimojima, A.; Kuroda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12082–12083.
- ³⁵ Kim, S. J.; Lee, G.; Ryu, Y. K.; Yu, Y.-B. *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38*, 1191–1202.
- ³⁶ Wang, S.-F.; Lin, M.-L.; Shieh, Y.-N.; Wang Y.-R.; Wang, S.-J. *Ceramics Inter.* **2007**, *33*, 681–685.
- ³⁷ Arroyabe, E.; Kaindl, R.; Töbrens, D. M.; Kahlenberg, V. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11929–11934.
- ³⁸ Ray, S. S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539–1641.
- ³⁹ Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1119–1198.
- ⁴⁰ Bi, Y.; Blanchard, B.; Lambert, J.-F.; Millot, Y.; Casale, S.; Zeng, S.; Nie, H.; Li, D. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *57*, 71–78.
- ⁴¹ Alam, N.; Mokaya, R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143*, 104–114.
- ⁴² Park, K.-W.; Jung, J. H.; Kim, S.-K.; Kwon, O.-Y. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *46*, 251–254.
- ⁴³ Mochizuki, D.; Shimojima, A.; Imagawa, T.; Kuroda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7183–7191.
- ⁴⁴ Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O. *European J. Mineral.* **2012** DOI: 10.1127/0935-1221/2012/0024-2226.
- ⁴⁵ Gies, H.; Müller, U.; Yilmaz, B.; Tatsumi, T.; Xie, B.; Xiao, F.-S.; Bao, X.; Zhang, W.; De Vos, D. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2545–2554.
- ⁴⁶ Schwieger, S.; Selvam, T.; Gravenhorst, O.; Pfänderb, N.; Schlöglb, R.; Maband, G. T. P. *J. Phys. Chem. Solid.* **2004**, *65*, 413–42.
- ⁴⁷ Pergher, S.; Detoni, C.; Mignoni, M. L. *Materiais Lamelares Pilarizados: preparação, caracterização, propriedades e aplicações.* Edifapes, 2005.
- ⁴⁸ Wang, S.-F.; Lin, M.-L.; Shieh, Y.-N.; Wang, Y.-R.; Wang, S.-J. *Ceramics Inter.* **2007**, *33*, 681–685.
- ⁴⁹ Iler, R. K *The chemistry of Silica.* A Wiley-Interscience Publication. New York, 1979.
- ⁵⁰ Donia, A. M.; Atia, A. A. Al-amrani, W. A.; El-Nahas, A. M. *J. Hazardous Mater.* **2009**, *161*, 1544–1550.
- ⁵¹ Ide, Y.; Iwasaki, S.; Ogawa, M. *Langmuir* **2011**, *27*, 2522–2527.
- ⁵² Ide, Y.; Ozaki, Go.; Ogawa, M. *Langmuir* **2009**, *25*, 5276–5281.

-
- ⁵³ Takahashi, N.; Hata, H.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3340–3348.
- ⁵⁴ Ikeda, T.; Akiyama, Y.; Izumi, F.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; Kodaira, T. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1286-1295.
- ⁵⁵ Ishimaru, S.; Togawa, M.; Shinohara, E.; Ikeda, R.; Kawasaki, H.; Maed, M. *J. Phys. Chem. Solid.* **2004**, *65*, 425–427.
- ⁵⁶ Ryo, I.; Ikeda, T.; Mizukami, F. *J. Coll. Inter. Sci.* **2009**, *331*, 417–424.
- ⁵⁷ Kim, S. J.; Kim, M. H.; Seo, G.; Uh, Y. S. *Res. Chem. Intermed.* **2012**, *38*, 1181–1190.
- ⁵⁸ Takahashi, N.; Hata, H.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 266–273.
- ⁵⁹ Kosuge, K.; Singh, P. S. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 421-427.
- ⁶⁰ Kim, M. H.; Ko, Y.; Kim, S. J.; Uh, Y. J. *Appl. Catal. A* **2001**, *210*, 345–353.
- ⁶¹ Kim, S. J. Kim, e. j.; Kang, t. B.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S.; Shin, C.-H. *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 27–35.
- ⁶² Kosuge, K.; Tsunashima, A. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2427-2428.
- ⁶³ Tijsebaert, B.; Henry, M.; Gies, H.; Xiao, F.-S.; Zhang, W.; Bao, X.; Imai, H.; Tatsumi, T.; Müller, U.; Yilmaz, B.; Jacobs, P.; De Vos, D. *J. Catal.* **2011**, *282*, 47-53.
- ⁶⁴ Ahn, S.-H.; Kim, S.-H.; Hahm, H.-S. *Res. Chem. Intermed.* **2008**, *34*, 793–801.
- ⁶⁵ Kim, S. J.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S.; Kim, E. J.; Kang, T. B. *Appl. Catal. A* **2004**, *266*, 173–180.
- ⁶⁶ Schwieger, W.; Poh, K.; Brenn, U.; Fyfe, C. A.; Grondey, H.; Fu, G.; Kokotailo, G. T. *Stud. Surf. Sci. Catal. Catalysis by Microporous Materials.* **1995**, *94*, 47-54.
- ⁶⁷ Pal-Borbely, G.; Auroux, A. *Stud. Surf. Sci. Catal. Catalysis by Microporous Materials.* **1995**, *94*, 55–62.
- ⁶⁸ Superti, G. B.; Oliveira, E. C.; Bordo, A.; Bisio, C.; Marchese, L.; Pastore, H. O. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4300-4315.
- ⁶⁹ Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Vinhas, R. C. G.; Landers, B.; Pastore, H. O. *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 5428-5438.
- ⁷⁰ Marler, B.; Ströter, N.; Gies, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83*, 201–211.
- ⁷¹ Oumi, Y.; Takeoka, T.; Ikeda, T.; Yokoyama, T.; Sano. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 593–597.

-
- ⁷² Ikeda, T.; Oumi, Y.; Takeoka, T.; Yokoyama, T.; Sano, T.; Hanaoka, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 488–500.
- ⁷³ Yilmaz, B.; Müller, U.; Tijsebaert, B.; De Vos, D.; Xie, B.; Xiao, F.-S.; Gies, H.; Zhang, W.; Bao, X.; Imai, H.; Tatsumi, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1812–1814.
- ⁷⁴ Komura, K.; Murase, T.; Sugi, T.; Koketsu, M. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 948-949.
- ⁷⁵ Moteki, T.; Chaikittisilp, W.; Sakamoto, Y.; Shimojima, A.; Okubo, T. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3564–3570.
- ⁷⁶ Selvam, T.; Bandarapu, B.; Mabande, G.T.P.; Toufar, H.; Schwieger, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64*, 41–50.
- ⁷⁷ Wang, Y.; Wu, J.; Zhu, J.; Yang, Y.; Qi, L.; Ji, S.; Meng, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *135*, 143–148.
- ⁷⁸ Wang, Y.; Yang, Y.; Cui, M.; Sun, J.; Qi, L.; Ji, S.; Meng, C. *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 2124-2128.
- ⁷⁹ Marler, B.; Gies, H. *Eur. J. Mineral.* **2012**, *24*, 405-428.
- ⁸⁰ Wolf, I.; Gies, H.; Fyfe, C. A. J. *Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5933-5938.
- ⁸¹ International Zeolite Association (IZA). Disponível em: <http://iza-online.org>, consultado em 10/06/2011.
- ⁸² Vortmann, S.; Rius, J.; Siegmann, S.; Gies, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1292-1297.
- ⁸³ Borowski, M.; Wolf, I.; Gies, H. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 38-43.
- ⁸⁴ Borowski, M.; Marler, B.; Gies, H. *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 233–241.
- ⁸⁵ Mochizuki, D.; Kowata, S.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5223–5229.
- ⁸⁶ Ishii, R.; Ikeda, T.; Mizukami, F. *J. Coll. Interf. Sci.* **2009**, *331*, 417–424.
- ⁸⁷ Guisnet, M.; Ribeiro, F. R. Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise. Editora Gulbekian, Lisboa, 2004.
- ⁸⁸ Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O. Química Nova na Escola, **2001**, 25-34.
- ⁸⁹ Damour, A. *Ann. Mines* **1840**, *17*, 191.
- ⁹⁰ Morey, G. W.; Ingerson, E. *Econ. Geol.* **1937**, *32*, 607.
- ⁹¹ Eichhorn, H. *Poggendorf Ann. Phys. Chem.* **1858**, *105*, 126.
- ⁹² Claire-Deville, H. de St. *Compt. Rend.* **1862**, *54*, 324.

-
- ⁹³ Friedel, G. *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.* **1896**, *19*, 94-118.
- ⁹⁴ Grandjean, F. *Compt. Rend.* **1909**, *149*, 866-68.
- ⁹⁵ Leonard, R. J. *Econ. Geol.* **1927**, *22*, 18-43.
- ⁹⁶ Taylor, W. H.; *Z. Kristallogr.* **1930**, *74*, 213.
- ⁹⁷ Pauling, L. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1930**, *16*, 453.
- ⁹⁸ McBain, J. W.; *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*. Rutledge and Sons, London, 1932.
- ⁹⁹ Milton, R. M. M. L. Ocelli and H. E. Robson. *Zeolite Synthesis*, A. C. S. Sympos. Ser. American Chemical Society, Washington, D. C. 1989.
- ¹⁰⁰ Barrer R, M. Denny, P. J. *J. Chem. Soc.* **1961**, 971.
- ¹⁰¹ Flanigen, E. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 13-34.
- ¹⁰² Čejka, J. Centi, C.; Perez-Pariente, J. Roth, W. J. *Catal. Today* **2012**, *179*, 2– 15.
- ¹⁰³ Lim, I. H.; Schrader, W.; Schüth, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**. doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.059
- ¹⁰⁴ Zhang, L.; van Laak, A. N. C.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *126*, 115–124.
- ¹⁰⁵ Giannetto, G. *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Caracas. Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- ¹⁰⁶ Tijsebaert, B.; Varszegi, C.; Gies, H.; Xiao, F.-S. Bao, X.; Tatsumi, T.; Müller, U.; De Vos, D. *Chem. Commun.* **2008**, 2480–2482.
- ¹⁰⁷ Inagaki, S.; Kamino, K.; Kikuchi, E.; Matsukata, M. *Appl. Catal. A* **2007**, *318*, 22–27.
- ¹⁰⁸ Gil, B.; Marszałek, B.; Micek-Ilnicka, A.; Olejniczak, Z. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1340–1348.
- ¹⁰⁹ Oumi, Y.; Manabe, T.; Sasaki, H.; Inuzuka, T.; Sano, T. *Appl. Catal. A* **2010**, *388*, 256–261.
- ¹¹⁰ Hao, K.; Shen, B.; Wang, Y.; Ren, J. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**. DOI:10.1016/j.jiec.2012.03.019
- ¹¹¹ Delitala, C.; Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Delpiano, D.; Meloni, D.; Musu, E.; Ferino, I. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 1–10.

-
- ¹¹² Yilmaz, B.; Müller, U.; Tijsebaert, B.; De Vos, D.; Xie, B.; Xiao, F.-S.; Gies, H.; Zhang, W.; Bao, X.; Imaig, H.; Tatsumig, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1812–1814.
- ¹¹³ Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Casapu, M.; Tissler, A.; Althoff, R. *Appl. Catal. B* **2011**, *101*, 649–659.
- ¹¹⁴ Tuan, Vu. A.; Falconer, J. L.; Noble, R.; D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 269–280.
- ¹¹⁵ Nicolas, C.-H.; Pera-Titus, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 254–262.
- ¹¹⁶ Ali, I. B.; Ali, A. M.; Shabaan, S. M.; El-Nascir, K. S. *J. Photochem. Photobio. A* **2009**, *204*, 25–31.
- ¹¹⁷ Lu, J.; Zhao, Z.; Xu, C.; Zhang, P.; Duan, A. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 199.
- ¹¹⁸ Yu, J. *Studies in Surface Science and Catalysis. Chapter 3: Synthesis of zeolites.* **2007**, *168*, 39–103.
- ¹¹⁹ Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1–78.
- ¹²⁰ Barrer, R. M.; Baynham, J. W.; Bultitude, F. W.; Meier, W. M. *J. Chem. Soc.* **1959**, 195.
- ¹²¹ Meise, W.; Schwocho, F. E. *Adv. Chem. Serv.* **1973**, 169.
- ¹²² Xu, G.; Zhu, X.; Li, X.; Xie, S.; Liu, S.; Xu, L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 278–284.
- ¹²³ H. How, *J. Chem. Soc.* **1864**, *17*, 100.
- ¹²⁴ Hincapie, B. O.; Garces, L. J.; Zhang, Q.; Sacco, A.; Suib, s. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *67*, 19–26.
- ¹²⁵ Sharma, P.; Rajaram, P.; Tomar, R. *J. Coll. Inter. Sci.* **2008**, *325*, 547–557.
- ¹²⁶ Su, B.-L.; Norberg, V. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, *187–188*, 311–318.
- ¹²⁷ Kato, M.; Itabashi, K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1788–1797.
- ¹²⁸ Selvan, T.; Schwieger, W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 407–414.
- ¹²⁹ Segawa, K.; Shimura, T. *Appl. Catal. A* **2000**, *194–195*, 309–317.
- ¹³⁰ Samanta, S.; Mal, N. K.; Kumar, P.; Bhaumik, A. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *215*, 169–175.

-
- ¹³¹ Paixão, V.; Monteiro, R.; Andrade, M.; Fernandes, A.; Rochad, J.; Carvalho, A. P.; Martins, A. *Appl. Catal. A* **2011**, *402*, 59–68.
- ¹³² Müller, M.; Harvey, G.; Prins, R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *34*, 135.
- ¹³³ Boveri, M.; Marqués-Álvarez, C.; Laborde, M. A.; Sastre, E. *Catal. Today* **2006**, *114*, 217–225.
- ¹³⁴ Meyers, B. L.; Fleisch, T. H.; Ray, G. J.; Miller, J. T.; Hall, J. B.; *J. Catal.* **1988**, *110*, 82.
- ¹³⁵ Tromp, M.; van Bokhoven, J. A.; Garriga, Oostenbrink, M. T.; Bitter, J.H.; de Jong, K.P.; Koningsberger, D. C. *J. Catal.* **2000**, *190*, 209.
- ¹³⁶ Karge, H.G.; Dondur, V. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 765.
- ¹³⁷ Hayashi, S.; Kojima, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 49–55.
- ¹³⁸ Frontera, P.; Testa, F.; Aiello, R.; Candamano, S.; Nagy, J. B. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *106*, 107–114.
- ¹³⁹ Chlubná, P.; Roth, W. J.; Zukal, A.; Kubů, M.; Pavlatová, J. *Catal. Today* **2012**, *179*, 35–42.
- ¹⁴⁰ Antunes, M. M.; Lima, S.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A. *Appl. Catal. A* **2012**, *417–418*, 243–252.
- ¹⁴¹ Chica, A.; Diaz, U.; Fornés, V.; Corma, A. *Catal. Today* **2009**, *147*, 179–185.
- ¹⁴² Marques, A. L. S.; Monteiro, J. L. F.; Pastore, H. O., Pastore, H. D. O., Pastore, H. D. ou H. Q. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *32*, 131–145.
- ¹⁴³ Díaz, U.; Fornés, V.; Corma, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 73–80.
- ¹⁴⁴ Kim, S.-Y.; Jang, S.-Y.; Ahn, W.-S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 10.
- ¹⁴⁵ Roth, W. J.; Čejka. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 43–53.
- ¹⁴⁶ He, Y.; J.; Nivartly, G.; S.; Eder, F.; Seshan, K.; Lercher, J.; A. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 207.
- ¹⁴⁷ Wu, P.; Kan, Q.; Wang, D.; Xing, H.; Jia, M.; Wu, T. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 449–454.
- ¹⁴⁸ Laforge, S.; Ayrault, P.; Martin, D.; Guisnet, M. *Appl. Catal. A* **2005**, *279*, 79–88.
- ¹⁴⁹ Wu, P.; Kan, Q.; Wang, D.; Xing, H.; Jia, M.; Wu, T. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 449.

-
- ¹⁵⁰ Kornatowski, J.; Barth, J.-O. Erdmann, K.; Rozwadowski, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 251.
- ¹⁵¹ Onida, B.; Borello, L.; Bonelli, B.; Geobaldo, F.; Garrone, E. *J. Catal.* **2003**, *214*, 191–199.
- ¹⁵² Narkhede, V. V.; Gies, H. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4339–4346.
- ¹⁵³ de Pietre, M. K.; Bonk, F. A.; Rettori, C.; Garcia, F. A.; Pastore, H. O. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *145*, 108-117.
- ¹⁵⁴ de Pietre, M. K.; Bonk, F. A.; Rettori, C.; Garcia, F. A.; Pastore, H. O. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *156*, 244–256.
- ¹⁵⁵ Da Costa-Serra, J. F.; Chica, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *6*, 3862-3869.
- ¹⁵⁶ Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Boulahya, K.; Gonzalez-Calbet, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9305–9308.
- ¹⁵⁷ Shvets, O. V.; Zukal, A.; Kasian, N.; Žilková, N.; Čejka. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10134 – 10140.
- ¹⁵⁸ Paillaud, J.-L.; Harbuzaru, B.; Patarin, J.; Bats, N. *Science* **2004**, *304*, 990–992.
- ¹⁵⁹ K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16035 – 16039.
- ¹⁶⁰ Roth, W. J.; Shvets, O. V.; Shamzhy, M.; Chlubná, P.; Kubů, M.; Nachtigall, P.; Čejka, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6130.
- ¹⁶¹ Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Química Inorgânica*, 4a ed., Bookman, PortoAlegre, 2008.
- ¹⁶² Smart, L. E. Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. 3th. 2005
- ¹⁶³ Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrel, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed.; John Wiley and Sons. New York, 1991.
- ¹⁶⁴ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 5th. New York. 1997.
- ¹⁶⁵ Flanigen, E. M.; Khatami, H. *Adv. Chem. Series.* **1971**, *101*, 201-229.
- ¹⁶⁶ Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwieger, W. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1210-1217.
- ¹⁶⁷ Pople, J. A.; Schneider, W. G.; Bernstein, H. J. *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. New York, 1959.

-
- ¹⁶⁸ Stejskal, E. D.; Memory, J. D. *High-Resolution NMR in the Solid State*. Oxford University Press, New York, 1994.
- ¹⁶⁹ Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press. London, 1982.
- ¹⁷⁰ Allen T.; *Particle Size Measurement*. Chapman and Hall. 4th ed. London, 1990.
- ¹⁷¹ Web, P. A.; Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, 1997.
- ¹⁷² Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Springer. 1th. Holanda, 2004.
- ¹⁷³ Lónyi, F.; Valyon, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 293-301.
- ¹⁷⁴ Khandan, N.; Kazemeini, M.; Aghaziarati, M. *Catal Lett.* **2009**, *129*, 111–118.
- ¹⁷⁵ Eypert-Blaison, C.; Michot, L. J.; Humbert, B.; Pelletier, M.; Villieras, F.; de la Caillerie, J.-B. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 730-742
- ¹⁷⁶ Eypert-Blaison, C.; Sauzéat, E.; Pelletier, M.; Michot, L. J.; Villieras, F.; Humbert, B. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1480.
- ¹⁷⁷ Lagadic, I.L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *95*, 226–233.
- ¹⁷⁸ Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2th ed.; Saunders College Publishing: Orlando, FL, 1996.
- ¹⁷⁹ Zbolobenko, V. L.; Makarova, Marina A.; Dwyer, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5962-5964.
- ¹⁸⁰ Davis, R. J.; Liu, Z. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2311-2324.
- ¹⁸¹ Sano, T.; Wakabayashi, Oumi, Y.; Uozimi, T. *Microporous Mesoporous. Mater.* **2001**, *46*, 67.
- ¹⁸² Salla, I.; Bergadà, O.; Salagre, P.; Cestros, Y.; Medina, F.; Sueiras, J. E.; Montanari, T. *J. Catal.* **2005**, *232*, 239-245.
- ¹⁸³ Li, X.; Prins, R.; Bokhoven, A. J. *J. Catal.* **2009**, *262*, 257-265.
- ¹⁸⁴ Hayashi, S.; Kojima, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 49–55.
- ¹⁸⁵ Lv, A.; Xu, H.; Wu, H.; Liu, Y.; Wu, P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *145*, 80–86.

-
- ¹⁸⁶ Viswanadham, N.; Kumar, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *92*, 31–37.
- ¹⁸⁷ Hidalgo, C. V.; Itoh, H.; hattori, T.; Niwa, M.; Murakami, Y. *J. Catal.* **1984**, *85*, 362.
- ¹⁸⁸ Karge, H. G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *65*, 133.
- ¹⁸⁹ Sebastian, C. P.; Pai, S.; Sharanappa, N.; Satyanarayana, C. V. V. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *223*, 305–311.
- ¹⁹⁰ Dixit, L.; Rao, P. *Appl. Spectroscopy Reviews* **1996**, *31*, 369.