



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Gabriel de Biasi Báfero**

**Crescimento topotático do zeólito mordenita a partir do  
silicato lamelar Na-RUB-18**

**CAMPINAS  
2020**

**Gabriel de Biasi Báfero**

**Crescimento topotático do zeólito mordenita a partir do  
silicato lamelar Na-RUB-18**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Química Inorgânica.

**Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore**

**O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Gabriel de Biasi Báfero e orientada pela Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore.**

**CAMPINAS  
2020**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

B145c Báfero, Gabriel de Biasi, 1996-  
Crescimento topotático do zeólito mordenita a partir do silicato lamelar Na-RUB-18 / Gabriel de Biasi Báfero. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Heloise de Oliveira Pastore.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Transformação hidrotérmica. 2. Transformação topotática. 3. Zeólitos. 4. Silicatos lamelares. I. Pastore, Heloise de Oliveira, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Topotactic growth of mordenite zeolite from Na-RUB-18 lamellar silicate

**Palavras-chave em inglês:**

Hydrothermal transformation

Topotactic condensation

Zeolites

Layered silicates

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:**

Heloise de Oliveira Pastore [Orientador]

Leandro Martins

Fernando Aparecido Sigoli

**Data de defesa:** 27-02-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-9920-0632>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9410174410733202>

## **BANCA EXAMINADORA**

Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (Orientadora)

Prof. Dr. Leandro Martins (IQ-UNESP)

Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **Gabriel de Biasi Báfero**, aprovada pela Comissão Julgadora em 27 de fevereiro de 2020.

## Dedicatória

A todas as mulheres que já cruzaram o meu caminho. Em especial à minha mãe, Ana Lúcia, e às minhas avós, Lidia e Nydia.

## **Agradecimentos**

Felizmente, tenho muitos a quem agradecer pela conclusão desse trabalho.

Em primeiro lugar, a todas as agências de fomento, cujo auxílio tem sido fundamental para o bom desenvolvimento da ciência e tecnologia no Brasil.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Instituto de Química (IQ) e à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) por serem minha segunda casa e também palco do meu crescimento profissional. Agradeço a todas as oportunidades, seja na forma de funcionários, docentes, infraestrutura ou da variedade de auxílios oferecidos.

À Profa. Dra. Heloíse Pastore, a Lolly, pela recepção no seu grupo GPM<sup>3</sup> quando eu ainda era aluno de graduação. Na química e no meio acadêmico, foi a primeira pessoa a acreditar no meu potencial e me concedeu uma quantidade de oportunidades que julgo não ter sido merecedor. Agradeço por ser uma orientadora sempre presente, por tudo que já me ensinou e tem ensinado, pelas longas discussões acerca deste e de outros trabalhos; e também pela amizade, carinho, confiança e preocupação.

À Dra. Erica Munsignatti, pesquisadora do GPM<sup>3</sup>, pelos conhecimentos compartilhados e por sua imensa contribuição para este trabalho. Nessa minha jornada, tem sido uma grande amiga. Agradeço pelos conselhos e lições, sempre valiosos.

Às Dras. Solânea Ramos, Hipassia Moura e Mariana Rodrigues que, em diferentes momentos do GPM<sup>3</sup>, dividiram comigo tudo o que podiam em termos acadêmicos. Foram também amigas sinceras e ótimas companhias no trabalho.

Ao Caio Fava, ex-aluno de iniciação científica do GPM<sup>3</sup>, por ter possibilitado os meus primeiros passos no campo da orientação. Me ajudou a ter mais certeza acerca da profissão que escolhi, da pesquisa e da docência. Agradeço também pela terna amizade e pelas risadas constantes que me proporcionou.

A todos os demais membros do GPM<sup>3</sup>, passados e presentes, que se mostraram grandes amigos e colegas de trabalho formidáveis. Ramon Almeida, Rômulo Vieira, Gizeuda Paz, Marcos Andrade, Eliane Ribeiro, Giulianna Bosco, Victor Abrão, Fábio Bonk, Heitor Seleghini, Leonardo Menedez, Júlia Bueno, Natália Bonfim, Paulo Pastorino, Guilherme Campos, Telma Zacharias, Carolina Luchetta, Gustavo Senra, Erika Lima, Lanousse Petiote, Jessica Othoni, Camila Kubota, Mariana Prigioli e Celso Soares, sou muito grato por terem cruzado o meu caminho e espero sempre poder reencontrá-los ao longo desta vida.

Aos professores do IQ e da UNICAMP, pela competência, dedicação e por tudo que puderam me ensinar. Em especial, às queridas Profas. Dras. Regina Buffon e Adriana Rossi, que têm me acompanhado de perto desde o princípio. Agradeço pelos ensinamentos, pelos conselhos e pela amizade sincera.

Também aos Profs. Drs. Fernando Sigoli (IQ-UNICAMP) e Leandro Martins (IQ-UNESP), por aceitarem participar da banca examinadora deste trabalho e pelas valiosas contribuições.

Aos técnicos e funcionários do IQ, por sua atenção, gentileza e servilidade. Em particular, à Deborah Simoni e à Sonia Fanelli, pela amizade e pelo carinho. Também aos funcionários terceirizados do IQ, por contribuírem para o bom funcionamento da nossa unidade. Especialmente, à Vera, que me traz alegria todos os dias.

Um agradecimento especial à minha família, por ter sido tudo que eu sempre precisei. À minha mãe, Ana Lúcia, e ao meu pai, Marco Túlio, que foram sempre a pedra angular da minha existência. Nunca encontrei nada em vocês que não fosse amor e apoio incondicionais. Aos meus amados avós, por serem figuras tão importantes e presentes na minha vida. À minha avó Lidia, por sua simplicidade e doçura; tem sido um porto seguro para todas as ocasiões. Ao meu avô João, por seu apoio e carinho, além das risadas sem fim. À minha avó Nydia, por ser uma fonte inesgotável de alegria e divertimento. Ao meu avô Antônio de Pádua, por ser o meu melhor amigo, por tantos ensinamentos e pela constante preocupação comigo. Às minhas queridas tias Carla e Maria Inês, pelo amor e carinho ininterruptos. Também, aos meus irmãos Miguel e Izadora, por serem os meus maiores amores e preocupações.

Aos amigos de UNICAMP, pois sem vocês teria sido muito mais difícil. À Natália Rodrigues, Carolina Vilarindo, Mariana Scaranello, Laura Vitoriano, Elisa Tresinari, Natália Bordin, Rebeca Freitas, Felipe Aggio, Flávia Filliettaz, Rebeca Mercês, Bruno Sousa, entre tantos outros, um agradecimento sincero. Em especial, agradeço à Iris Oliveira, sempre leal, companheira, além de ouvido para todo momento.

Aos amigos, funcionários e professores do colégio Educap, de onde tenho as melhores lembranças da infância e adolescência. Agradeço aos amigos Júlia Claro, Isabella Pedreira, Lívia Azevedo, Lucas Jansen e Leonardo Agostinho, pelo eterno companheirismo e carinho. Também, aos saudosos professores e aos queridos Mário e Margarida Novaes; foi com vocês que tudo começou.

Agradeço mais uma vez ao meu pai, Marco Túlio, e ao meu avô, Antônio de Pádua. A inserção dos cavalos e da sua criação na minha vida foi um dos gestos de maior significância para a minha formação. A proximidade desses animais divinos tem sido muito positiva e gratificante; eles drenam o melhor da minha energia.

Como dediquei esse trabalho a todas as mulheres que já cruzaram o meu caminho, acho justo agradecer a mais algumas delas. Tanto àquelas ainda presentes, quanto àquelas que já se foram. Sem repetir nomes já mencionados, agradeço às minhas bisavós Maria, Adelina, Lélia e Zuleika; às minhas tias Liliam, Daniela, Viviane, Mariana, Maria, Lúcia, Elisabete, Maria Isabel, Ana Maria, Odete, Cristina, Adelina, Lourdes e Odila; às minhas primas Nathalia, Laura, Juliana, Lia e Alice; ainda à Dona Amabile e à Dona Maria Lydia; às queridas Zenaide, Socorro e Vera; e a tantas outras mulheres que peço o perdão de não mencionar.

## Resumo

A aplicação dos silicatos lamelares apresenta algumas limitações relacionadas a sua baixa área superficial e acidez. No entanto, esses materiais possuem grupos silanóis reativos na superfície de suas lamelas, além de um espaço interlamelar flexível, que os torna bons trocadores iônicos e intercaladores. Em função dessas propriedades, os silicatos lamelares podem sofrer uma variedade de modificações covalentes e não covalentes, bem como serem empregados como precursores de estruturas tridimensionais. Existe grande similaridade entre a estrutura desses sólidos e dos zeólitos, uma vez que são essencialmente compostos de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si$  ou  $Al$ ), além de, muitas vezes, apresentarem unidades básicas em comum. As lamelas do silicato Na-RUB-18, recobertas por grupos silanóis e silanolatos, são constituídas por cavidades de quatro anéis de cinco membros [5<sup>4</sup>], também presentes na estrutura do zeólito mordenita. Dessa forma, o principal objetivo desse trabalho foi investigar e compreender os mecanismos envolvidos na conversão hidrotérmica do Na-RUB-18 em mordenita e outras estruturas zeolíticas. Para tanto, além do precursor silícico, foi empregado aquele com alumínio incorporado, em meio básico, na presença ou ausência de isopropóxido de alumínio. As misturas reacionais apresentaram razões molares Si/Al iguais a  $\infty$ , 30, 20, 10 e 5. A estrutura cristalina dos materiais obtidos foi analisada por difração de raios X; a sua composição por fluorescência de raios X; o hábito dos seus cristais por microscopia eletrônica de varredura; e a conectividade entre os seus átomos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e por ressonância magnética nuclear no estado sólido dos núcleos de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al. Nas diferentes sínteses empreendidas, observou-se não apenas a formação do zeólito mordenita, mas também das fases Na-P1 e ZSM-34, que não têm unidades em comum com o precursor. Foi verificado que a obtenção dessas estruturas tem diferentes origens. O zeólito mordenita é fruto de uma conversão reconstrutiva das lamelas, resultando no seu crescimento topotático; enquanto que Na-P1 e ZSM-34 advém da recristalização do Na-RUB-18 no meio reacional. Por fim, as amostras puras de mordenita, obtidas com um rendimento de 65 % (mol/mol SiO<sub>2</sub>), apresentaram sítios ácidos comparáveis à amostra comercial, verificados por experimentos de dessorção termoprogramada de amônia. Sua utilização na reação de desidratação de etanol mostrou que seus cristais de hábito prismático e dimensões nanométricas, entre 300 e 1000 nm, foram superiores em termos de estabilidade e desativação.

## Abstract

The application of lamellar silicates is limited due to its small surface area and low acidity. However, these materials present lamella covered by reactive silanol groups, in addition to a flexible interlayer space, which makes them good ion exchangers and intercalators. Due to these properties, lamellar silicates can undergo a variety of covalent and non-covalent modifications, as well as being used as precursors to three-dimensional structures. There is great similarity between the structure of these solids and zeolites, since they are essentially composed of  $TO_4$  tetrahedra ( $T = \text{Si or Al}$ ), in addition to the sharing of some basic units. The lamella of the Na-RUB-18 silicate, covered by silanol and silanolate groups, are constituted by cavities of four five-membered rings [5<sup>4</sup>], also present in the mordenite zeolite structure. Thus, the main objective of this work was the investigation and understanding of the mechanisms involved in the hydrothermal conversion of Na-RUB-18 into mordenite and other zeolitic structures. For this purpose, beyond to the silicic precursor, the aluminum incorporated one was employed, in an alkaline medium, with or without aluminum isopropoxide. The reaction mixtures presented Si/Al molar ratios equal to  $\infty$ , 30, 20, 10 and 5. The crystalline structure of the materials obtained was analyzed by X ray diffraction; its composition by X-ray fluorescence; the habit of the crystals by scanning electron microscopy; and the connectivity between their atoms by infrared spectroscopy with Fourier transform and by nuclear magnetic resonance in the solid state of the <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al nuclei. In the different syntheses undertaken, it was observed not only the formation of mordenite zeolite, but also Na-P1 and ZSM-34 phases, which do not share common basic units with the precursor. It was found that the obtaining of these structures has different origins. The mordenite zeolite is the result of a reconstructive conversion of the lamella, resulting in a topotactic growth; while Na-P1 and ZSM-34 come from the recrystallization of Na-RUB-18 in the reaction medium. Finally, pure mordenite samples, obtained with a 65% yield (mol/mol SiO<sub>2</sub>), showed acidic sites comparable to the commercial sample, verified by thermoprogrammed ammonia desorption experiments. The application of these materials in the ethanol dehydration reaction showed that the crystals with prismatic habit and nanometric dimensions, between 300 and 1000 nm, were superior in terms of stability and deactivation.

## Lista de Figuras

- Figura 1.** (A) Rocha de magadiita natural [11] e (B) microscopia eletrônica de varredura de magadiita sintética preparada no grupo GPM<sup>3</sup> [12], evidenciando o seu hábito de lâminas organizadas em forma de rosácea. ....23
- Figura 2.** Representação da estrutura de um silicato lamelar genérico. Adaptada de Borowski *et al.* [15]. ....25
- Figura 3.** Representação dos arranjos de íons surfactantes no espaço interlamelar de sólidos lamelares adaptada de Ogawa *et al.* [49]: (a) monolamelar, (b) bilamelar, (c) parafina e (d) pseudo-trimolecular. ....26
- Figura 4.** Representação da magadiita em sua forma sódica, protonada e depois do procedimento de intercalação com as moléculas de ampicilina. Adaptada de Mokhtar *et al.* [46]. ....27
- Figura 5.** Representação do mecanismo de funcionalização da superfície de um silicato lamelar. Adaptada de Isoda *et al.* [59]. ....28
- Figura 6.** Representação da pilarização do (a) H-RUB-18 e H-[Al]-RUB-18, (b) utilizando TEOS como agente pilarizante e octilamina, (c) formando os pilares de SiO<sub>2</sub> após a etapa de calcinação. Adaptada de Kosuge *et al.* [60]. ....29
- Figura 7.** Representação da estrutura do Na-RUB-18 adaptada de Borowski *et al.* [15] e microscopia eletrônica de varredura do Na-RUB-18 preparado no grupo GPM<sup>3</sup>, evidenciando os cristais com morfologia de placas tetragonais. ....31
- Figura 8.** Imagem de duas gerações cristalinas de estilbita (rosada) e uma de fluoropofilita (esverdeada), crescidas sobre uma matriz de basalto com pequenos aglomerados de calcedônia branca. Espécime mineral retirado do distrito de Jalgaon, Maharashtra, na Índia [88]. ....33
- Figura 9.** Estrutura básica da rede de um aluminossilicatos. ....35

<b>Figura 10.</b> (a) Algumas Unidades Secundárias de Construção, as letras <i>C</i> indicam ciclos, enquanto os códigos <i>DxR</i> designam anéis duplos de <i>x</i> membros. As letras <i>T</i> significam um tetraedro isolado. (b) Também alguns poliedros, as cavidades $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e $\epsilon$ . Adaptado de Gianetto [111].	36
<b>Figura 11.</b> Algumas famílias de zeólitos conhecidas com estruturas variadas: LTA, MER, FAU, MOR, LTL, TON, MFI e MEL.	36
<b>Figura 12.</b> Representação das seletividades de reagente e de produto com zeólitos. Adaptada de Luna <i>et al.</i> [114].	38
<b>Figura 13.</b> Obtenção de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitos: (a) troca iônica dos íons sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio, liberação da amônia e obtenção do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação do sítio ácido de Brønsted e obtenção do sítio ácido de Lewis. Adaptado de Brandenberger <i>et al.</i> [121].	39
<b>Figura 14.</b> Estrutura do zeólito chabazita. Adaptada de Yang <i>et al.</i> [126].	40
<b>Figura 15.</b> Estrutura do zeólito mordenita. Adaptada de Boronat <i>et al.</i> [122].	41
<b>Figura 16.</b> Representação da etapa de nucleação e também do crescimento e obtenção do zeólito. Adaptada de Cundy <i>et al.</i> [101].	45
<b>Figura 17.</b> Representação do mecanismo de cristalização do zeólito ZSM-5 utilizando TPA <sup>+</sup> como agente direcionador de estrutura. Adaptada de Burkett <i>et al.</i> [163].	47
<b>Figura 18.</b> Representação da obtenção dos sólidos MCM-36 e ITQ-2 a partir do precursor MCM-22(P). Adaptada de Roth <i>et al.</i> [107].	49
<b>Figura 19.</b> Representação do processo <i>ADOR</i> partindo da estrutura UTL, passando pelos materiais (a) IPC-1P, (b) IPC-9P até os sólidos tridimensionais (c) IPC-9 e (d) IPC-10. Adaptada de Mazur <i>et al.</i> [183].	51

<b>Figura 20.</b> Estruturas e unidades básicas de construção dos zeólitos FAU, BEA, RUT, LEV, MAZ e CHA. Adaptada de Sano <i>et al.</i> [196].	54
<b>Figura 21.</b> Tipos de transformações entre zeólitos: (a) por recristalização, (b) por fases competidoras, (c) de curta difusão e (d) intercrescimento de estruturas. Adaptada de Schwalbe-Koda <i>et al.</i> [213].	56
<b>Figura 22.</b> Representação da formação do sólido IEZ a partir do silicato lamelar RUB-51. Adaptada de Asakura <i>et al.</i> [21].	58
<b>Figura 23.</b> Transformação hidrotérmica do silicato lamelar kanemita em zeólito BEA hierárquico. Adaptada de Huang <i>et al.</i> [240].	60
<b>Figura 24.</b> Difrátogramas de raios X das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15_22, (c) R30_32 e (d) R60_47.	69
<b>Figura 25.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15_22, (c) R30_32 e (d) R60_47.	70
<b>Figura 26.</b> Espectros de FTIR das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15_22, (c) R30_32 e (d) R60_47.	71
<b>Figura 27.</b> Espectros de $^{29}\text{Si}$ RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15_22, (c) R30_32 e (d) R60_47.	72
<b>Figura 28.</b> Espectros de $^{27}\text{Al}$ RMN no estado sólido das amostras de Na-[Al]-RUB-18: (a) R15_22, (b) R30_32 e (c) R60_47.	73
<b>Figura 29.</b> Curvas de TPD-NH <sub>3</sub> das formas ácidas das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15_22, (c) R30_32 e (d) R60_47.	74

**Figura 30.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 30: (a) Na-RUB-18, (b) M30\_9h, (c) M30\_12h, (d) M30\_18h, (e) M30\_24h e (f) M30\_48h. Também (g) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. .....76

**Figura 31.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 20: (a) Na-RUB-18, (b) M20\_9h, (c) M20\_12h, (d) M20\_18h, (e) M20\_24h e (f) M20\_48h. Também a curva simulada do zeólito mordenita [86]. .....77

**Figura 32.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 10: (a) Na-RUB-18, (b) M10\_9h, (c) M10\_12h, (d) M10\_18h, (e) M10\_24h e (f) M10\_48h. Também (g) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. Destacados os picos das fases Na-P1 (\*). .....78

**Figura 33.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 5: (a) Na-RUB-18, (b) M5\_24h e (c) M5\_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. .....79

**Figura 34.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a  $\infty$ : (a) Na-RUB-18, (b) M $\infty$ \_24h e (c) M $\infty$ \_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. .....80

**Figura 35.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 30: (a) Na-RUB-18, (b) M32\_30\_24h e (c) M32\_30\_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. .....81

**Figura 36.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 20: (a) Na-RUB-18, (b) M32\_20\_24h e (c) M32\_20\_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. Destacados os picos das fases Na-P1 (\*) e ZSM-34 ( $^{\circ}$ ). .....82

**Figura 37.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 10: (a) Na-RUB-18, (b) M32\_10\_24h e (c) M32\_10\_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. Destacados os picos das fases Na-P1 (\*) e ZSM-34 (°). .....82

**Figura 38.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 5: (a) Na-RUB-18, (b) M32\_5\_24h e (c) M32\_5\_12h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. .....83

**Figura 39.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) M30\_24h, (b) M32\_30\_24h, (c) M20\_24h, (d) M32\_20\_24h, (e) M10\_24h, (f) M32\_10\_24h, (g) M5\_24h e (h) M32\_5\_24h. ....85

**Figura 40.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-RUB-18, (b) M30\_24h, (c) M20\_24h, (d) M10\_24h e (f) M5\_24h. ....88

**Figura 41.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido da amostra M5\_24h. ....88

**Figura 42.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras (a) M30\_24h, (b) M20\_24h, (c) M10\_24h e (d) M5\_24h. ....89

**Figura 43.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-[Al]-RUB-18 (R30\_32), (b) M32\_30\_24h, (c) M32\_20\_24h, (d) M32\_10\_24h e (f) M32\_5\_24h. ....91

**Figura 44.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido da amostra M32\_5\_24h. ....91

**Figura 45.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-[A]-RUB-18, (b) M32\_30\_24h, (c) M32\_20\_24h, (c) M32\_10\_24h e (d) M32\_5\_24h. ....92

**Figura 46.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida em 24 h de tratamento hidrotérmico, a partir do precursor Na-RUB-18, em razão molar Si/Al igual a 30 (M30\_24h). ....93

<b>Figura 47.</b> Espectros de FTIR das amostras de (a) Na-RUB-18, (b) M10_12h, (c) M10_18h e (d) M10_24h. ....	94
<b>Figura 48.</b> Espectros de $^{29}\text{Si}$ RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-RUB-18, (b) M10_12h, (c) M10_18h e (d) M10_24h. ....	95
<b>Figura 49.</b> Espectros de $^{27}\text{Al}$ RMN no estado sólido das amostras de (a) M10_12h, (b) M10_18h e (c) M10_24h. ....	96
<b>Figura 50.</b> Espectros de $^{29}\text{Si}$ RMN e $^{29}\text{Si}$ RMN-CPMAS no estado sólido da amostra M10_18h na sua forma (a-b) sódica e (c-d) ácida. ....	97
<b>Figura 51.</b> Proposta da estrutura do sítio de silício superficial observado em -86 ppm nos espectros de $^{29}\text{Si}$ RMN no estado sólido das amostras obtidas a partir das razões molares Si/Al iguais a 5 e 10. ....	98
<b>Figura 52.</b> Esquema representando a orientação dos canais de 8 e 12 membros da mordenita, paralelos ao eixo <i>c</i> , e sua correlação com a morfologia dos cristais. Também a hipótese proposta para o crescimento topotático e reconstutivo da mordenita nas lamelas do Na-RUB-18. ....	99
<b>Figura 53.</b> Mecanismo proposto para a transformação entre o silicato lamelar Na-RUB-18 e o zeólito mordenita. Adaptado de Ramos <i>et al.</i> [242]. ....	100
<b>Figura 54.</b> Unidades básicas de construção das estruturas obtidas: o silicato lamelar Na-RUB-18 e os zeólitos mordenita, Na-P1 e ZSM-34. ....	101
<b>Figura 55.</b> Rendimento das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão Si/Al igual a 10: M10_6h, M10_12h, M10_18h e M10_24h. ....	102
<b>Figura 56.</b> Espectros de $^{29}\text{Si}$ RMN no estado líquido das águas mães das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18: (a) M10_12h, (b) M10_18h e (c) M10_24h. ....	103

**Figura 57.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar total Si/Al igual a 20: (a) Na-RUB-18, (b) M20\_12h e (c) M20\_24h. Também (a) o perfil da mordenita comercial e (e) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. .....104

**Figura 58.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) M20\_12h, (b) M10\_24h e (c) mordenita comercial. ....105

**Figura 59.** Curvas de TPD-NH<sub>3</sub> das formas ácidas das amostras de (a) M20\_12h, (b) M10\_24h e (c) mordenita comercial. ....106

**Figura 60.** Conversão de etanol das formas ácidas das amostras de (a) M20\_12h, (b) M10\_24h e (c) mordenita comercial. ....107

**Figura 61.** Seletividade a (●) eteno e a (○) dietiléter das formas ácidas das amostras de (a) M20\_12h, (b) M10\_24h e (c) mordenita comercial. ....107

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Composição das celas unitárias de alguns silicatos lamelares [26]. .....	24
<b>Tabela 1.</b> Condições empregadas na reação de desidratação de etanol. ....	67
<b>Tabela 3.</b> Quantidade de sítios ácidos das amostras de H-RUB-18 e H-[Al]-RUB-18. .....	74
<b>Tabela 4.</b> Resumo das fases obtidas nas transformações hidrotérmicas. ....	83
<b>Tabela 5.</b> Razões molares Si/Al das fases obtidas em 24 h de tratamento hidrotérmico obtidas por espectroscopia de raios X por energia dispersiva. ....	86
<b>Tabela 6.</b> Razão molar Si/Al e quantidade de sítios ácidos das amostras de mordenita. .....	106
<b>Tabela 7.</b> Propriedades catalíticas das amostras de mordenita. ....	108

## Lista de Abreviações

ADOR	<i>Assembly-Disassembly-Organizing-Reassembly</i>
ANA	Código de 3 letras para o zeólito analcima (IZA)
BEA	Código de 3 letras para o zeólito beta (IZA)
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CHA	Código de 3 letras para o zeólito chabazita (IZA)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
ERI	Código de 3 letras para o zeólito ferionita (IZA)
FAU	Código de 3 letras para o zeólito faujasita (IZA)
FER	Código de 3 letras para o zeólito ferrierita (IZA)
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GIS	Código de 3 letras para o zeólito gismondina (IZA)
GPM <sup>3</sup>	Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas
IEZ	<i>Interlayer expanded zeolite</i>
IPC	<i>Institute of Physical Chemistry</i>
ITQ	Instituto de Tecnologia Química
IWV	Código de 3 letras para o zeólito ITQ-27 (IZA)
IZA	International Zeolite Association
KFI	Código de 3 letras para o zeólito ZK-5 (IZA)
LEV	Código de 3 letras para o zeólito levinita (IZA)
LTA	Código de 3 letras para o zeólito A (IZA)
LTL	Código de 3 letras para o zeólito L (IZA)
MCM	<i>Mobil Crystalline Material</i>
MEL	Código de 3 letras para o zeólito ZSM-11 (IZA)

MER	Código de 3 letras para o zeólito merlionita (IZA)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	<i>Mordenite framework inverted</i>
MOR	Código de 3 letras para o zeólito mordenita (IZA)
MWW	<i>Mobil twenty two</i>
OFF	Código de 3 letras para o zeólito ofretita (IZA)
PLS-1	<i>Pentagonal-cylinder Layered Silicate</i>
PREFER	Pré-ferrierita
RMN	Ressonância magnética nuclear
RUB	<i>Ruhr-Universität-Bochum</i>
RUT	Código de 3 letras para o zeólito RUB-10 (IZA)
RWR	Código de 3 letras para o zeólito RUB-24 (IZA)
SOD	Código de 3 letras para o zeólito sodalita (IZA)
TBA <sup>+</sup>	Íon tetrabutilamônio
TEA <sup>+</sup>	Íon tetraetilamônio
TEOS	Tetraetilortossilicato
TGA	Análise termogravimétrica
TMA <sup>+</sup>	Íon tetrametilamônio
TMOS	Tetrametilortossilicato
TON	Código de 3 letras para o zeólito Theta-1 (IZA)
TPA <sup>+</sup>	Íon tetrapropilamônio
TPD	Dessorção termoprogramada
USC	Unidade secundária de construção
UTL	Código de 3 letras para o zeólito IM-12 (IZA)
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

## Sumário

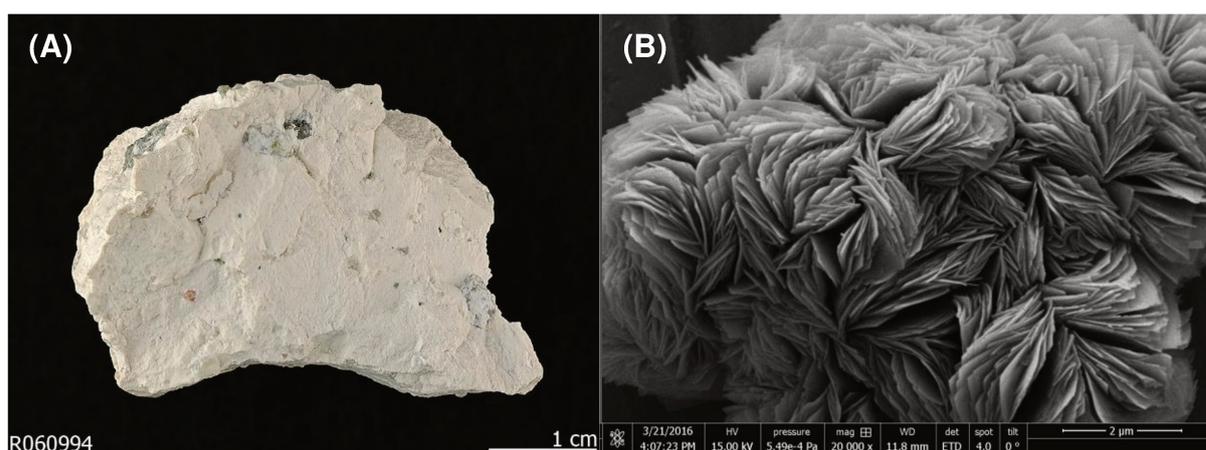
<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	23
<b>1. Silicatos lamelares</b> .....	23
1.1 História .....	23
1.2 Estrutura e propriedades .....	24
1.3 Na-RUB-18 .....	31
<b>2. Zeólitos</b> .....	33
2.1 História .....	33
2.2 Estrutura e propriedades .....	35
2.3 Mordenita .....	41
<b>3. Obtenção de estruturas zeolíticas</b> .....	44
3.1 Síntese convencional .....	44
3.2 Zeólitos lamelares e germanossilicatos .....	48
3.3 Conversões interzeolíticas .....	52
3.4 Silicatos lamelares como precursores de zeólitos .....	57
<b>Capítulo 2: Objetivos</b> .....	62
<b>Capítulo 3: Parte experimental</b> .....	63
<b>1. Síntese dos Materiais</b> .....	63
1.1 Síntese do silicato lamelar Na-RUB-18 .....	63
1.2 Síntese do metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18 .....	63
1.3 Tratamento hidrotérmico das amostras Na-RUB-18 e Na-[Al]-RUB-18 para a obtenção de estruturas zeolíticas .....	64
1.4 Troca iônica e tratamento térmico das amostras Na-RUB-18, Na-[Al]-RUB-18 e MOR para obtenção de materiais ácidos .....	64
<b>2. Caracterização dos materiais</b> .....	65
2.1 Difração de raios X (DRX) .....	65
2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	65
2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido dos núcleos de <sup>29</sup> Si e <sup>27</sup> Al .....	65

2.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) em solução do núcleo de <sup>29</sup> Si .....	66
2.5 Fluorescência de raios X (FRX) .....	66
2.6 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	66
2.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	66
2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) .....	67
3. Atividade catalítica dos materiais .....	67
Capítulo 4: Resultados e Discussão .....	69
1. Silicato lamelar Na-RUB-18 e metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18 .....	69
1.1 Organização à longa distância .....	69
1.2 Organização à curta distância .....	70
1.3 Características ácidas .....	73
2. Sólidos obtidos a partir da conversão do silicato lamelar Na-RUB-18 e do metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18 .....	75
2.1 Aspectos da síntese .....	75
2.2 Organização à longa distância .....	76
2.3 Organização à curta distância .....	87
3. Proposta de conversão .....	93
4. Características ácidas das amostras H-MOR .....	103
Capítulo 5: Conclusões .....	109
Capítulo 6: Referências Bibliográficas .....	111

## 1. Silicatos lamelares

### 1.1 História

Os estudos acerca dos silicatos lamelares tiveram início na década de 1960, quando Eugster descobriu e relatou um sólido branco constituído de lâminas, no lago Magadii, no sul do Quênia [1]. Verificou que se tratava de um silicato hidratado e chamou-o de magadiita (Figura 1), fazendo referência ao local da descoberta [1-4]. Sequencialmente, outros silicatos lamelares foram descobertos na natureza, a kanemita [1,5,6], makatita [7,8] e keniaíta [9,10].



**Figura 1.** (A) Rocha de magadiita natural [11] e (B) microscopia eletrônica de varredura de magadiita sintética preparada no grupo GPM<sup>3</sup> [12], evidenciando o seu hábito de lâminas organizadas em forma de rosácea.

Os silicatos lamelares naturais formaram-se em águas alcalinas a partir de processos de intemperismo das rochas que formam a crosta terrestre durante longos períodos [13]. Esses fenômenos foram possíveis em função do acúmulo de magma e outros resíduos vulcânicos em planícies e depressões, o que elevou o pH das águas dessas regiões, propiciando a formação dos silicatos lamelares [14].

Para além da incidência natural, os silicatos lamelares também puderam ser sintetizados em laboratório [15], levando à obtenção de sólidos isoestruturais àqueles

encontrados na natureza e também de novas estruturas. A kanemita e a magadiita são exemplos de silicatos lamelares tanto encontrados na natureza como preparados em laboratório. Entretanto, existem alguns silicatos lamelares unicamente sintéticos como PLS-1 [16,17], RUB-15 [18,19], RUB-39 [20], RUB-51 [21], RUB-55 [22] e Na-RUB-18 [14,23-25]. Naturais ou sintéticos, os diferentes integrantes da família dos silicatos lamelares hidratados exibem composições e celas unitárias particulares (Tabela 1).

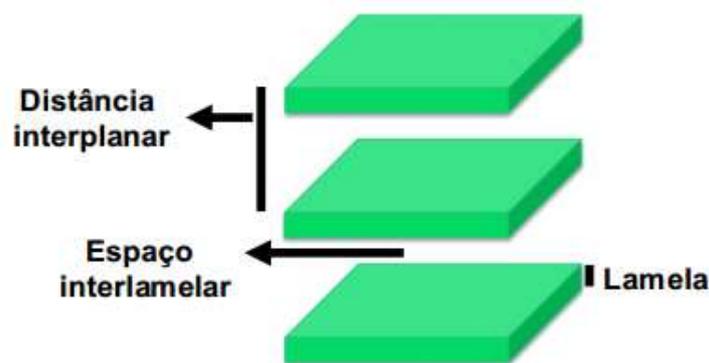
**Tabela 1.** Composição das celas unitárias de alguns silicatos lamelares [26].

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

## 1.2 Estrutura e propriedades

Os silicatos lamelares são materiais compostos majoritariamente por tetraedros de silício conectados por átomos de oxigênio,  $\text{SiO}_4$  (sítios  $\text{Q}^4$ ,  $\text{Si}(\text{OSi}_4)$ ) [24], que se encadeiam e crescem em apenas duas dimensões [27]. Por essa razão são conhecidos por sua estrutura em forma de lâminas, também conhecidas como lamelas. Sua superfície é recoberta por grupos silanóis e silanolatos (sítios  $\text{Q}^3$ ,  $\text{Si}(\text{OSi})_3[\text{OH}/\text{O}^-]$ ) [25]; e também, em alguns poucos casos, por silanóis e silanolatos geminais (sítios  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Si}(\text{OSi})_2[\text{OH}/\text{O}^-]_2$ ) [28].

As interações presentes entre superfícies, geralmente ligações de hidrogênio e interações de *van der Waals*, são originadas justamente pela existência dos grupos silanóis e silanolatos [25], que levam ao empilhamento das lamelas em uma direção preferencial, formando os cristais com morfologia tipo placa [29-31]. O espaço e a distância entre as lamelas são chamados, respectivamente, de interlamelar e interplanar; podendo existir entre elas, como compensadores de carga aos grupos silanolatos, íons alcalinos hidratados [25,32] ou íons orgânicos [13] (Figura 2).



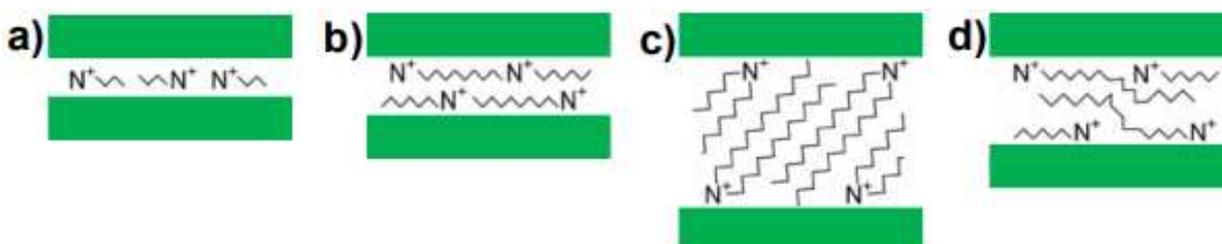
**Figura 2.** Representação da estrutura de um silicato lamelar genérico. Adaptada de Borowski *et al.* [15].

Algumas das características intrínsecas dos silicatos lamelares são a sua pequena área superficial e baixa acidez [33,34]. Entretanto, esses materiais são mais reconhecidos pela maleabilidade do seu espaço interlamelar [33], sua capacidade de troca iônica [35,36] e reatividade dos seus grupos silanóis [37-39], que permitem tanto modificações não covalentes em seu espaço interlamelar quanto modificações covalentes em sua superfície [28]. Dessa forma, é possível ampliar o espectro de aplicações dos silicatos lamelares, que podem então permear no campo dos compósitos [40,41], também como adsorventes e catalisadores [38,42,43]; e, mais recentemente, na área de entrega de fármacos [44-46].

Comumente, as cargas negativas dos grupos silanatos dos silicatos lamelares encontram-se compensadas por íons alcalinos hidratados, que podem ser trocados reversivelmente por outros íons, inorgânicos ou orgânicos. No entanto, outras propriedades podem ser afetadas pela troca iônica. Eypert-Blaison *et al.* [35] estudaram o grau de hidratação da magadiita através da troca de íons  $\text{Na}^+$  hidratados por  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . A análise termogravimétrica dos diferentes materiais trocados mostrou que, com o aumento do raio iônico, há um decréscimo na quantidade de água, isto é, tornam-se cada vez menos hidratados, seguindo a ordem decrescente:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+$  [35]. Ao monitorar as amostras previamente desidratadas e então submetidas a diferentes graus de hidratação utilizando FTIR, foi mostrado que os sólidos trocados por  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  mostraram duas bandas na região de deformação da água. Em  $1626 \text{ cm}^{-1}$ , uma banda correspondente a moléculas de água interagindo com o cátion monovalente, enquanto em  $1663 \text{ cm}^{-1}$ , uma deformação devido a moléculas de água em ligações de hidrogênio com as primeiras [35]. Tal fenômeno

não foi observado no sólido trocado com  $\text{Ca}^{2+}$ , por exemplo, uma vez que apresentou apenas moléculas de água interagindo com o cátion, agora bivalente [35].

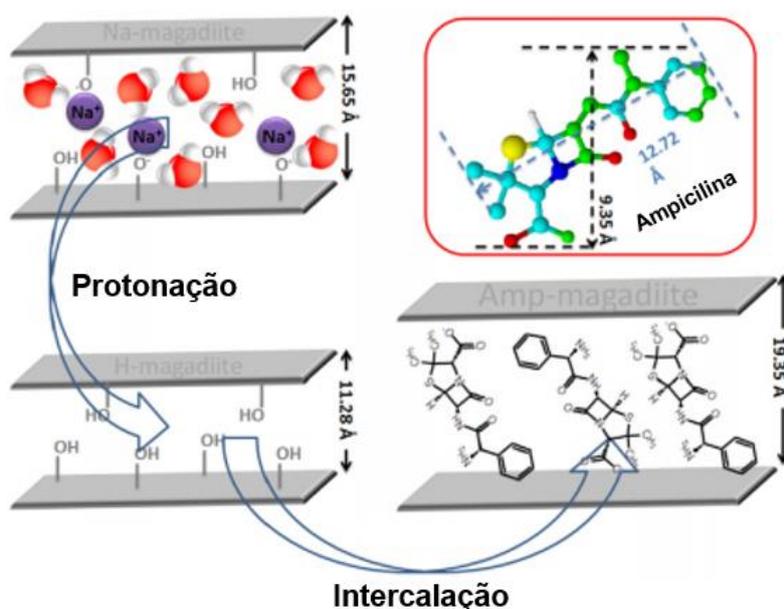
Outra possível modificação não covalente é a intercalação, na qual moléculas neutras são acomodadas no espaço interlamelar dos silicatos lamelares [47]. Nesse caso, as interações dominantes são as ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e/ou forças de *van der Waals* [28]. É importante destacar que tanto na troca iônica quanto na intercalação pode haver aumento ou diminuição da distância interplanar do sólido [48]. Ogawa *et al.* [49] estudaram o silicato lamelar Na-RUB-18 e observaram que a sua distância interplanar aumentava proporcionalmente ao tamanho da cadeia do agente surfactante  $\text{C}_n\text{TMA}^+$  ( $n = 12-20$ ), quando acomodado entre suas lamelas. Isso acontece, pois o aumento da cadeia alquil gera aumento das interações de *van de Waals*, levando a uma variação de inclinação até a perpendicularidade, no extremo [47]. Além disso, foi observado que os íons  $\text{C}_n\text{TMA}^+$  ( $n = 12-20$ ) podem se acomodar de diferentes maneiras no espaço interlamelar [49] (Figura 3). Formam, por exemplo, arranjos do tipo parafina ou parafina bimolecular, nos quais sofrem interdigitação e apresentam inclinações de  $65^\circ$  e  $35^\circ$  em relação a superfície da lamela, respectivamente [49]. Outros arranjos possíveis, além do tipo parafina, são o monomolecular, o bilamelar e o pseudo-trimolecular [47,50] (Figura 3).



**Figura 3.** Representação dos arranjos de íons surfactantes no espaço interlamelar de sólidos lamelares adaptada de Ogawa *et al.* [49]: (a) monolamelar, (b) bilamelar, (c) parafina e (d) pseudo-trimolecular.

Recentemente, a intercalação em silicatos lamelares levou a obtenção de compósitos orgânico-inorgânicos com potencial aplicação como sistemas de entrega de fármacos [44,45]. Esses materiais são mais estáveis, tem maior área superficial e são menos tóxicos que àqueles utilizados tradicionalmente [51]. Mokhtar *et al.* [46] utilizaram a magadiita na sua forma protônica como material de partida para a preparação de um sólido intercalado com a molécula hidrofílica de ampicilina. Os

antibióticos  $\beta$ -lactâmicos, que contêm a ampicilina em sua família, são amplamente empregados contra infecções bacterianas. O seu mecanismo de inibição ocorre na parede celular das bactérias [52]. Os difratogramas de raios X mostraram que o espaçamento basal, relacionado ao plano (001) da magadiita, passou de 1,128 para 1,935 nm, da amostra protonada para aquela intercalada com a ampicilina [46] (Figura 4). Dessa forma, as suas moléculas devem formar arranjos do tipo parafina, estabelecendo um ângulo de aproximadamente  $39,5^\circ$  com as lamelas [46] (Figura 4). Análises de FTIR do compósito final mostraram que as bandas situadas em torno de  $3541\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações OH dos grupos silanóis da magadiita, deslocadas por ligações de hidrogênio, encontram-se agora em menores números de onda e apresentam menor intensidade [46]. Esse fenômeno é resultado das interações desses silanóis com as moléculas de ampicilina, o que perturba as ligações de hidrogênio intrínsecas do sólido [46].

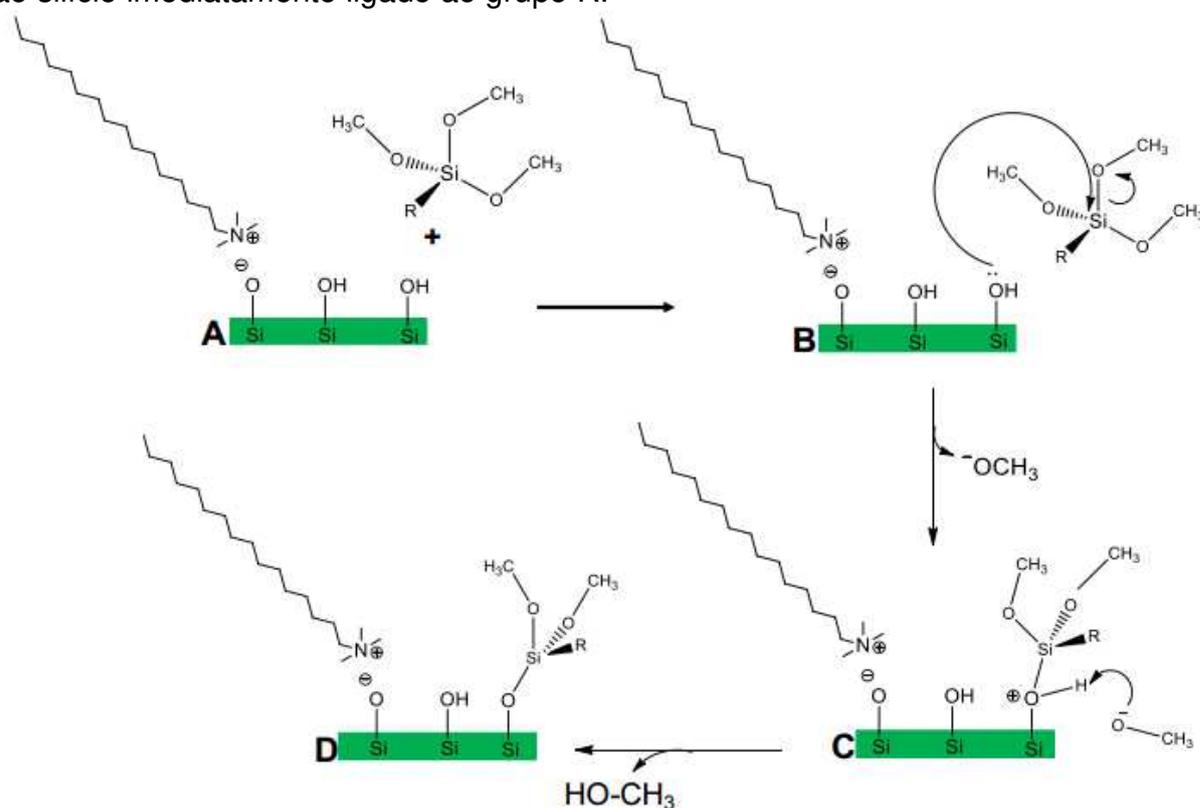


**Figura 4.** Representação da magadiita em sua forma sódica, protonada e depois do da intercalação com as moléculas de ampicilina. Adaptada de Mokhtar *et al.* [46].

Uma vez que as modificações não covalentes de silicatos lamelares podem levar a expansão do seu espaço interlamelar e assim expor os grupos silanóis e silanolatos da superfície de suas lamelas, são geralmente procedimentos preliminares às modificações covalentes como a silanização e a pilarização, por exemplo [28,53].

Na silanização ocorre a modificação dos grupos silanóis dos silicatos lamelares por agentes sililantes, como cloro-organosilanos e organo-alcoxisilanos [21,28,54-57].

O mecanismo de silanização consiste no ataque nucleofílico do par de elétrons isolado do oxigênio de um grupo silanol de superfície, ao centro eletrofílico de um agente sililante (Figura 5). O grupo abandonador,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{OR}^-$ , é deslocado formando  $\text{HCl}$  ou  $\text{ROH}$ , respectivamente (Figura 5). O resultado final é a obtenção de um compósito orgânico-inorgânico, no qual formaram-se novas ligações  $\text{Si-O-Si}$  relacionadas às moléculas orgânicas, agora imobilizadas na superfície das lamelas [58]. Os silicatos lamelares, agora funcionalizados, tornam-se interessantes como adsorventes devido às propriedades advindas dos grupos imobilizados. Essa imobilização pode gerar três novos tipos de ligações covalentes, chamados de sítios T [53]:  $\text{RSi(OSi)(OR)}_2$  ou sítio  $\text{T}^1$ ,  $\text{RSi(OSi)}_2(\text{OR})$  ou sítio  $\text{T}^2$ , e  $\text{RSi(OSi)}_3$  ou sítio  $\text{T}^3$  [28]. O superescrito aos sítios T, de forma semelhante aos sítios Q, está relacionado a quantidade de silícios vizinhos ao silício imediatamente ligado ao grupo R.

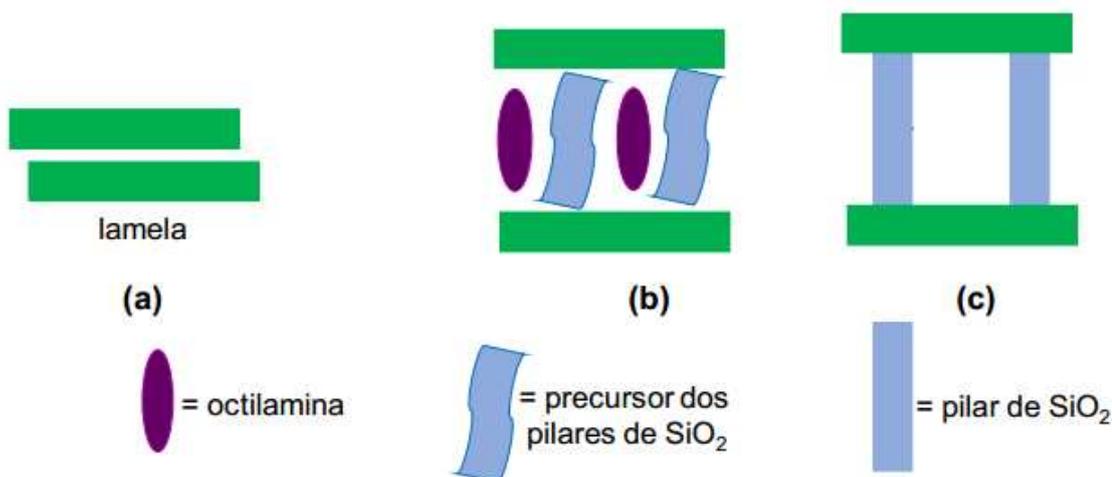


**Figura 5.** Representação do mecanismo de funcionalização da superfície de um silicato lamelar. Adaptada de Isoda *et al.* [59].

A pilarização também se trata de um tipo de modificação covalente. Através desse procedimento é possível a obtenção de um sólido com estrutura tridimensional e, portanto, maior área superficial que o material precursor. Os silicatos lamelares são geralmente pilarizados após a expansão do seu espaço interlamelar utilizando

agentes surfactantes ou aminas, etapa seguida da reação com um agente pilarizante, que leva ao crescimento de pilares entre lamelas adjacentes e, por fim, de uma calcinação para eliminação dos resíduos orgânicos dessas reações [34,60-68]. Muitos silicatos lamelares têm sido estudados como precursores de materiais pilarizados, a kanemita [69], a keniaíta [70], a magadiíta [68,71,72] e o Na-RUB-18 [34,62]. A área superficial dos silicatos lamelares, reconhecidamente baixa, é elevada pela criação de um sistema de micro e mesoporos após o crescimento dos pilares; tornando-os atraentes à adsorção e à catálise, por exemplo [34,68].

Ramos *et al.* [73] realizaram a pilarização da forma protonada do silicato lamelar Na-RUB-18 e do metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18, utilizando TEOS como agente pilarizante e octilamina como co-surfactante e agente hidrolisante, de forma a expandir o seu espaço interlamelar (Figura 6). Os materiais com pilares de SiO<sub>2</sub> apresentaram isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. A área BET passou de 7-13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> nos precursores lamelares para 223-323 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sendo criados mesoporos de 2-4 nm quando da calcinação a 550 °C [73].



**Figura 6.** Representação da pilarização do (a) H-RUB-18 e H-[Al]-RUB-18, (b) utilizando TEOS como agente pilarizante e octilamina, (c) formando os pilares de SiO<sub>2</sub> após a calcinação. Adaptada de Kosuge *et al.* [60].

Uma vez que possuem sítios de alumínio estruturais devido ao procedimento preliminar de incorporação isomórfica desse heteroátomo, as amostras de Na-[Al]-RUB-18 pilarizadas tornam-se catalisadores em potencial, desde que na sua forma ácida. Os autores sondaram a acidez desses sítios através da reação de desidratação de etanol monitorada por experimentos de FTIR *in situ* [73]. Os espectros coletados mostraram a seletividade das amostras a eteno e dietiléter através das bandas em

torno de  $950\text{ cm}^{-1}$  e  $1760\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, características desses produtos [73]. Esse resultado indica que o alumínio incorporado à estrutura do silicato lamelar atuou como sítio ácido de Brønsted, uma vez que a amostra silícica não mostrou o mesmo desempenho frente a reação de desidratação de etanol [73].

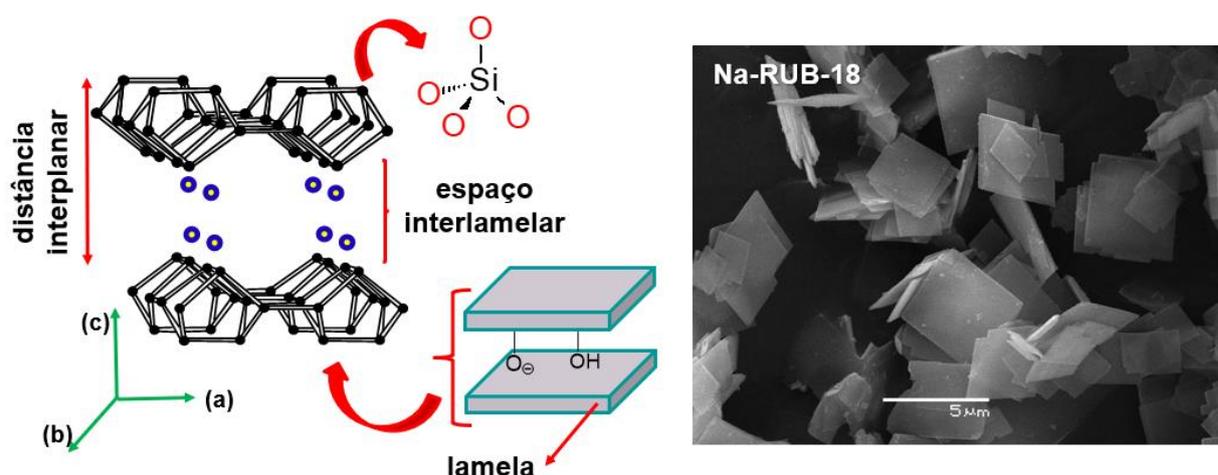
Além da pilarização, o trabalho desenvolvido por Ramos *et al.* [73] também apresentou um outro tipo de modificação covalente que vai além da superfície das lamelas dos silicatos lamelares. A substituição isomórfica de silício por alumínio alterou a composição das lamelas do Na-RUB-18 sem comprometer a sua organização a longo alcance [73]. Também é possível incorporar outros heteroátomos à estrutura dos silicatos lamelares a fim de obter diferentes características. Schwieger *et al.* [74] promoveram a inserção de alumínio e boro à hectorita, keniaíta e magadiita. Totyia *et al.* [75] e Alba *et al.* [76] realizaram a incorporação de alumínio e gálio à kanemita, respectivamente. Por sua vez, Paz *et al.* [77] conseguiram inserir alumínio e vanádio à magadiita isoladamente e em conjunto.

Superti *et al.* [29] inseriram alumínio à magadiita utilizando o método hidrotérmico de cristalização induzida por alumínio em duas etapas. Através de experimentos de adsorção de CO monitorados por FTIR viram que as amostras de [Al]-magadiita protonadas, apresentaram uma parcela da acidez de Brønsted semelhante àquela conhecida para estruturas zeolíticas e proporcional à quantidade de sítios de alumínio incorporados a estrutura do silicato lamelar [29]. Adiante, Moura *et al.* [78] desenvolveram o método de cristalização hidrotérmico induzido por semente, que propiciou a obtenção da magadiita com alumínio incorporado a sua estrutura durante o processo de cristalização e com a utilização de sementes de magadiita silícica. Almeida *et al.* [12] evidenciaram as características ácidas de amostras magadiita substituída ao aplicá-las na catálise heterogênea. Preparam amostras com alumínio inserido isoladamente e alumínio e vanádio inseridos simultaneamente utilizando o método de cristalização hidrotérmico induzido por semente [78]. As formas protonadas dessas amostras foram empregadas na reação de desidratação de etanol, sendo obtidos eteno e dietiléter como produtos majoritários [12]. A amostra de [Al]-magadiita ( $\text{Si}/\text{Al} = 9$ ) apresentou 80 % de seletividade a etileno à  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , valor que permaneceu praticamente constante ao longo das 75 h de reação. Esse resultado revelou a baixa desativação da magadiita como catalisador, uma característica que pode ser atribuída a boa difusão criada por sua estrutura lamelar bidimensional [12].

### 1.3 Na-RUB-18

Em 1964, Iler foi quem primeiro sintetizou e caracterizou o silicato lamelar hidratado com cela unitária  $\text{Na}_8[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  [23]. Posteriormente, em 1979, Wolf *et al.* [79] passaram a chamá-lo de ilerita e, em 1985, Schwieger *et al.* [80] introduziram o termo octossilicato, uma vez que sua razão  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  é igual a 8 [80]. Finalmente, a partir de 1997, Gies e colaboradores [15,24,25,82,83] publicaram uma série de estudos que resultaram na resolução da estrutura cristalina desse silicato lamelar. Começaram a utilizar o nome Na-RUB-18, em que RUB é um acrônimo para a *Ruhr Universität Bochum*, instituição em que foram empreendidos os estudos.

O Na-RUB-18 possui lamelas perfeitamente empilhadas ao longo da direção *c*, compostas por cavidades de quatro anéis de cinco membros [5<sup>4</sup>] e recobertas por grupos silanóis e silanolatos em igual proporção aos tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ) em seu interior, de tal forma que a relação  $\text{Q}^3:\text{Q}^4$  é aproximadamente 1 [25,82] (Figura 7). O empilhamento das lamelas se deve às fortes ligações de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas de água octaedricamente coordenadas aos íons  $\text{Na}^+$  e os grupos silanóis presentes em sua superfície [15]. Seus cristais apresentam-se na forma de placas tetragonais com dimensões de 1-5  $\mu\text{m}$  (Figura 7) [30,57]. Em sua forma sódica tem distância interplanar de 0,744 nm, comprimento de ligações Si-O variando de 0,159 a 0,163 nm e ângulo de ligação Si-O-Si igual a  $108,7^\circ$  [15,25,83].



**Figura 7.** Representação da estrutura do Na-RUB-18 adaptada de Borowski *et al.* [15] e microscopia eletrônica de varredura do Na-RUB-18 preparado no grupo GPM<sup>3</sup>, evidenciando os cristais com morfologia de placas tetragonais.

Como os demais integrantes da família dos silicatos lamelares hidratados, o Na-RUB-18 pode se tornar atrativo como adsorvente ou catalisador quando submetido a modificações em sua superfície ou em seu espaço interlamelar, tirando proveito da sua boa capacidade de troca iônica e da reatividade de seus grupos silanóis.

Kim *et al.* [84] cresceram pilares no espaço interlamelar do Na-RUB-18 utilizando óxidos de titânio, ferro, zircônio e variando o tempo de pilarização em 24-168h. Os resultados mostraram uma elevação na sua área superficial para valores de 152-338, 150-290, 147-245 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Por sua vez, Kosuge *et al.* [60] prepararam amostras de H-RUB-18 pilarizado com TEOS exibindo área superficial de 1152 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Como já comentado, Ramos *et al.* [73] também utilizaram TEOS como agente pilarizante, no entanto utilizaram amostras de H-[Al]-RUB-18. Os sólidos finais apresentaram áreas superficiais de 223-323 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, além de possuírem alumínio em sua estrutura.

Mochizuki *et al.* [53] tiveram êxito na preparação de compósitos orgânico-inorgânicos ao pilarizar o Na-RUB-18 com 1,4-bis(triclorosilil)benzeno e também com 1,4-bis(triclorometilsilil)benzeno. Os materiais finais apresentaram área superficial de 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e uma porcentagem de 83 e 88 % de silanização, respectivamente [53].

Mais recentemente, Asakura *et al.* [85] obtiveram nano-tubos com paredes cristalinas de mesma estrutura que o Na-RUB-18. Para tanto, realizaram um tratamento solvotérmico do silicato lamelar intercalado com brometo de dioctadecildimetilamônio, utilizando n-heptano [85]. Propuseram a hipótese de convecção das lamelas formando os nano-tubos, que foram visualizados através de microscopia eletrônica de transmissão [85]. Os nano-tubos obtidos do Na-RUB-18 são comparáveis às sílicas nanoporosas e são materiais potencialmente promissores.

O Na-RUB-18 também pode ser empregado como precursor de estruturas tridimensionais. Michozuki *et al.* [56] realizaram a sua funcionalização com alquiltriclorosilanos, seguida de uma hidrólise utilizando a mistura água/acetona e então condensação dos grupos silanóis de lamelas adjacentes. Novos anéis de cinco membros foram obtidos, resultando em uma estrutura tridimensional.

O Na-RUB-18, assim como outros silicatos lamelares, tem sido utilizado como precursor na obtenção de estruturas zeolíticas, podendo ocorrer condensação topotática das suas lamelas ou, simplesmente, conversões hidrotérmicas. Esse tipo de aplicação dos silicatos lamelares será tratado mais adiante num tópico específico.

## 2. Zeólitos

### 2.1 História

O nome zeólito foi utilizado pela primeira vez pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt, no ano de 1756, quando descobriu o mineral estilbita (Figura 8), de composição  $\text{Na}_4\text{Ca}_8(\text{H}_2\text{O})_{56}[\text{Al}_{20}\text{Si}_{52}\text{O}_{144}]$  [86]. Observou que ao ser aquecido, esse mineral liberava vapor d'água de forma intensa, parecendo ser levado à fervura. Assim cunhou a denominação zeólito, que significa “pedra que ferve” (do grego, *zeo* = ferver e *lithos* = pedra) [86,87].



**Figura 8.** Imagem de duas gerações cristalinas de estilbita (amarelada) e uma de fluoropofilita (esverdeada), crescidas sobre uma matriz de basalto com pequenos aglomerados de calcedônia branca. Espécime mineral retirado do distrito de Jalgaon, Maharashtra, na Índia [88].

Atualmente, mais de 60 zeólitos naturais como a estilbita são conhecidos [86], sendo os mais comuns a chabazita e a clinoptilolita. A sua formação transcorre de reações químicas que perduram milhares de anos, quando da transformação hidrotérmica do magma e outros resíduos vulcânicos sedimentados [89]. Dessa forma, trata-se de um processo dependente da presença de água em altas pressões e temperaturas [89].

Apesar da descoberta de Cronstedt, os estudos acerca de zeólitos evoluíram a passos lentos até meados do século XX [90], não sendo estes sólidos, entretanto, completamente ignorados pelos pesquisadores. Em 1845, Schafhautle preparou

quartzo através do tratamento térmico de um gel aquoso de sílica confinado em uma autoclave [91]. Na mesma época, Damour observou a reversibilidade do processo de perda de água relatado por Cronstedt [92], enquanto Eichhorn mostrou a reversibilidade da troca iônica em minerais de origem zeolítica [93]. Mais adiante, em 1862, Saint Claire Deville relatou a primeira síntese hidrotérmica de um zeólito natural, a levinita [94]. Por sua vez, Fridel, em 1896, observou que diversos líquidos orgânicos, como álcoois, benzeno e clorofórmio, podiam ser absorvidos por zeólitos desidratados, lançando a ideia de que sua estrutura consistisse de uma rede “esponjosa”, isto é, porosa [95]. Nesse sentido, em 1909, Grandjean demonstrou a adsorção de gases como amônia e hidrogênio pela chabazita desidratada [96].

Os avanços científico-tecnológicos alcançados no começo do século XX permitiram que, em 1927, Leonard utilizasse a difração de raios X na caracterização de diversos minerais [97]. Assim, não tardou para que os primeiros zeólitos pudessem ter suas estruturas determinadas, o que foi feito por Taylor e Pauling no ano de 1930 [98,99]. A partir daí, o número de pesquisas e publicações envolvendo zeólitos cresceu enormemente; era grande o interesse por suas propriedades únicas de adsorção, troca iônica e peneiramento molecular. No final da década de 1930, Barrer concluiu estudos sobre a adsorção de gases utilizando a chabazita [90,100] e patenteou a aplicação de zeólitos no fracionamento de hidrocarbonetos [90]. O mesmo Barrer, ao longo da década de 1940, dedicou-se à conversão de fases minerais conhecidas utilizando tratamento térmico [101,102]. Em 1948, relatou a primeira síntese de um zeólito não encontrado na natureza, que chamou de KFI [103], e iniciou um projeto de classificação dos zeólitos conhecidos até aquele momento. Nessa mesma época, Milton e Lindi sintetizaram os zeólitos FAU, LTA e GIS através da cristalização hidrotérmica em temperatura moderada (aproximadamente 100 °C), utilizando pressão autogênea e pH alcalino (geralmente maior que 12) [102,104]. Um passo importante foi dado em 1961 quando Barrer e Denny relataram o uso de íons quaternários de amônio na síntese de zeólitos [105]. Isso permitiu a síntese de sólidos porosos com razões Si/Al maiores, isto é, os zeólitos ricos em silício.

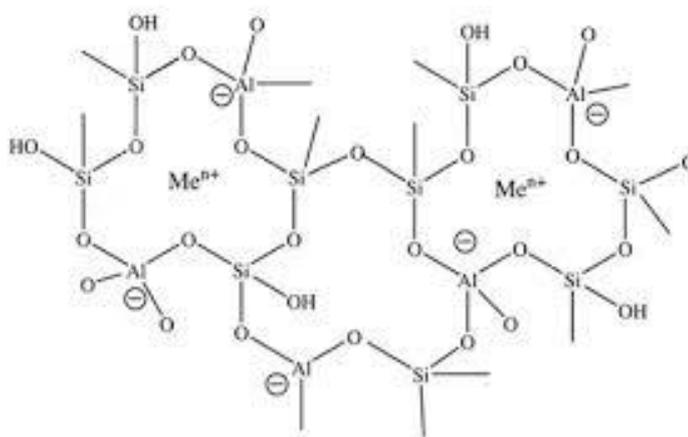
Desde os primórdios da década de 1950 que os zeólitos sintéticos vem sendo comercializados em maior escala. Em 1959, a Union Carbide, que já empregava zeólitos em processos de separação, introduziu o zeólito Y como catalisador em reações de isomerização [106]. Em 1962, a Mobil Oil começou a utilizar o zeólito X também como catalisador, mas em processos de craqueamento [106]. Anos depois,

em 1969, a utilização de compostos orgânicos na síntese de zeólitos, iniciada por Barrer em 1961, permitiu à mesma Mobil Oil obter os zeólitos BEA e MFI, este último amplamente empregado em processos de isomerização de xilenos [106].

Do final do século XX até a contemporaneidade, os zeólitos têm sido alvo de intensos estudos relacionados a síntese, caracterização e modificação de suas estruturas, de forma a ampliar o espectro de aplicações desses materiais. Atualmente o número de zeólitos sintéticos relatados já somam mais de 230 [86].

## 2.2 Estrutura e propriedades

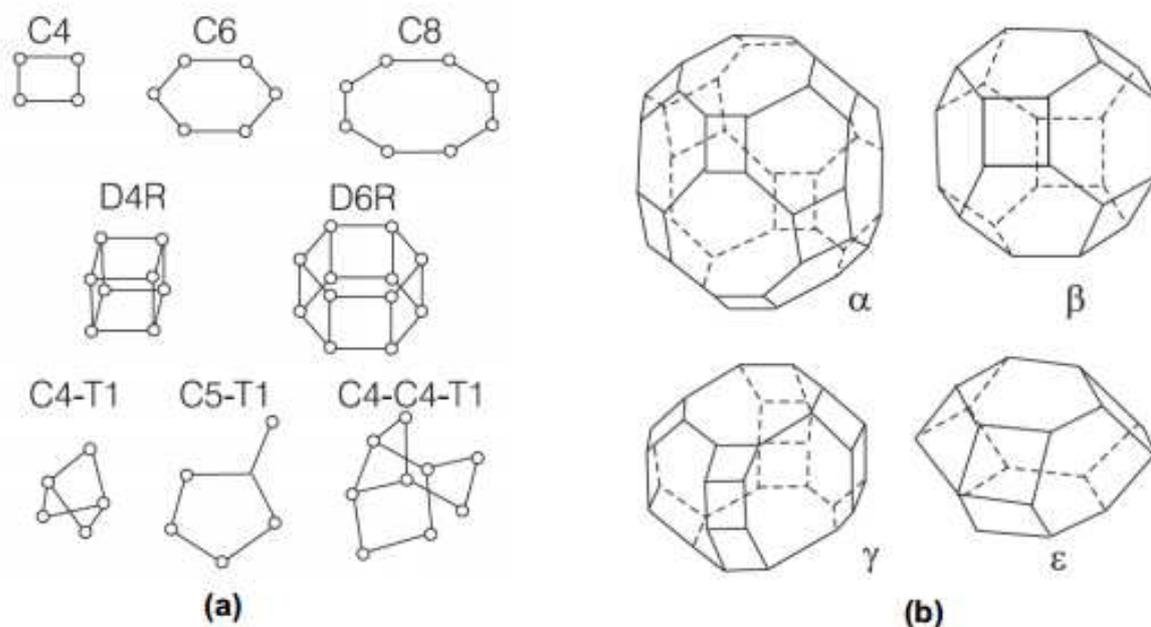
Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos de estrutura tridimensional porosa formada por cavidades e canais de dimensões moleculares [101]. São compostos basicamente de tetraedros  $TO_4$ , em que T corresponde a átomos de silício ou alumínio [107-110] (Figura 9). Os zeólitos podem ter canais mono-, bi- ou tridimensionais, interconectados ou não [109], sendo as suas cavidades ocupadas por água e cátions extra-rede, geralmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos [109]. Esses cátions compensam as cargas negativas geradas pelos átomos de alumínio estruturais, uma vez que são trivalentes (Figura 9).



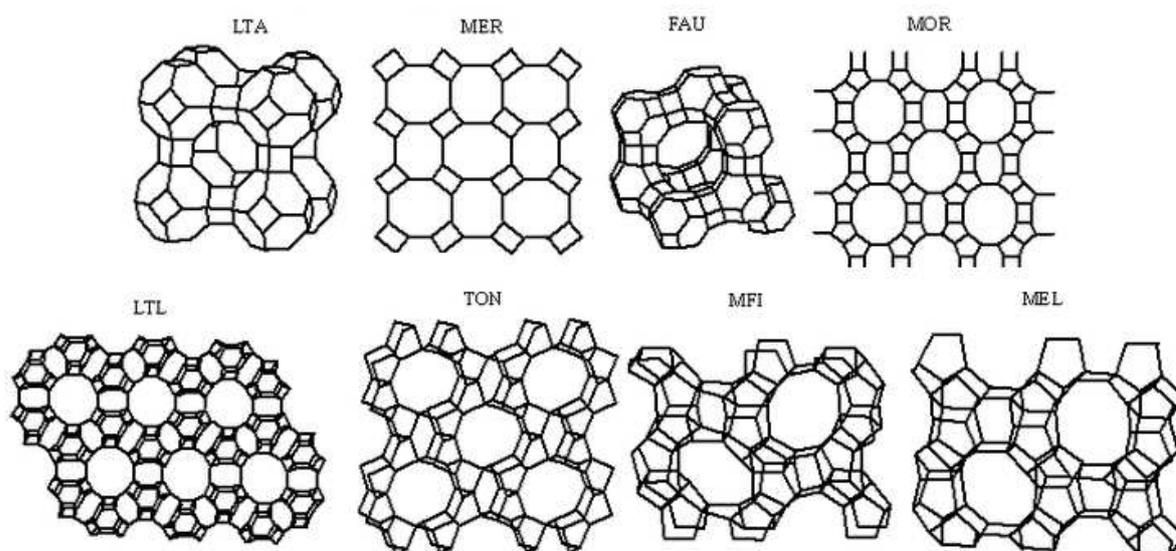
**Figura 9.** Estrutura básica da rede cristalina de um zeólito.

As diferentes conexões entre os tetraedros  $TO_4$  formam as chamadas Unidades Secundárias de Construção, que por sua vez se agrupam em poliedros, gerando cavidades (Figura 10). Por fim, a conexão das unidades poliédricas gera as celas unitárias únicas que dão origem às variadas famílias de zeólitos conhecidas (Figura 11). Muitas dessas famílias partilham de unidades em comum. As cavidades  $\beta$ , por

exemplo, quando interconectadas por anéis duplos de quatro membros, formam a estrutura LTA; no entanto, quando interconectadas por anéis duplos de seis membros, formam a estrutura FAU [89] (Figura 11)



**Figura 10.** (a) Algumas Unidades Secundárias de Construção, as letras *C* indicam ciclos, enquanto os códigos *DxR* designam anéis duplos de *x* membros. As letras *T* significam um tetraedro isolado. (b) Também alguns poliedros, as cavidades α, β, γ e ε. Adaptado de Gianetto [111].



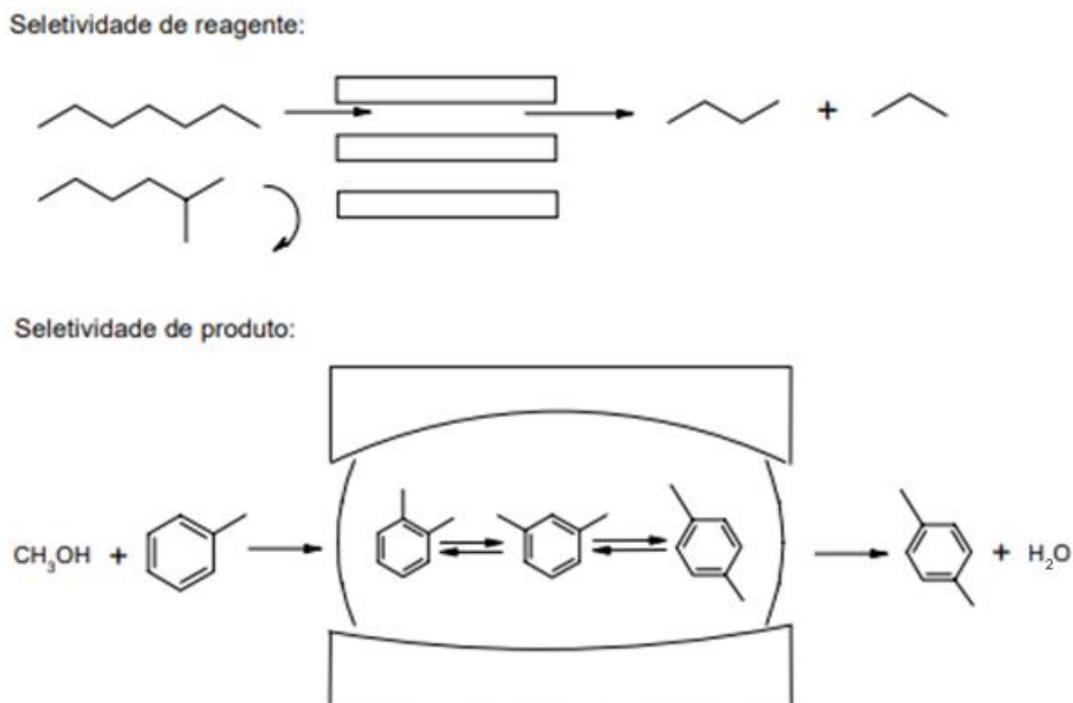
**Figura 11.** Algumas famílias de zeólitos conhecidas com estruturas variadas: LTA, MER, FAU, MOR, LTL, TON, MFI e MEL.

Tais características estruturais permitem aos zeólitos propriedades únicas como alta capacidade de troca iônica, grande área superficial distribuída através de poros com tamanhos variáveis tornando-os materiais seletivos, elevada estabilidade térmica e elevada acidez [89]. Dessa forma, os zeólitos são consagrados, com vasta aplicação industrial, e ainda acumulam grande potencial de ampliação de seus usos. São destacados como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes na purificação de gases, catalisadores na indústria petroquímica, entre outros [89].

O tamanho, a distribuição e a quantidade de poros de um zeólito são características definidas por sua estrutura. Os zeólitos podem ter poros supergrandes ( $> 0,8$  nm), grandes (0,6-0,8 nm), médios (0,4-0,6 nm) ou pequenos ( $< 0,4$  nm). Mesmo com essas diferentes possibilidades, seus poros estão distribuídos numa faixa estreita de dimensões muito próximas do diâmetro cinético de algumas moléculas orgânicas interessantes. O n-butano, por exemplo, tem diâmetro cinético de 0,43 nm, enquanto o benzeno de 0,59 nm [87]. Isso permite que os zeólitos apresentem boa seletividade de forma, classificando-os como peneiras moleculares [107].

A estrutura dos zeólitos permite que sejam seletivos a determinados reagentes ou produtos em uma reação, e até mesmo ao estado de transição intermediário [107]. Um caso clássico é a reação de craqueamento de uma mistura de n-hexano e 2-metilpentano, em que o catalisador erionita só permite que as moléculas lineares de n-hexano difundam-se através dos poros e sejam convertidas nos produtos finais; trata-se de seletividade de reagente [87] (Figura 12). No entanto, na alquilação de tolueno com metanol, os canais senoidais de dez membros do MCM-22 e ZSM-5 são seletivos apenas ao *p*-xileno, cuja molécula se aproxima da linearidade, mesmo essa reação também produzindo *o*-xileno e *m*-xileno; trata-se de seletividade de produto [112] (Figura 12). Curiosamente, quando o MCM-22 é deslaminado obtendo-se o lamelar ITQ-2, a mesma reação torna-se seletiva a *o*-xileno e *m*-xileno, uma vez que ocorre na superfície exposta das lamelas, em cavidades de doze membros [112].

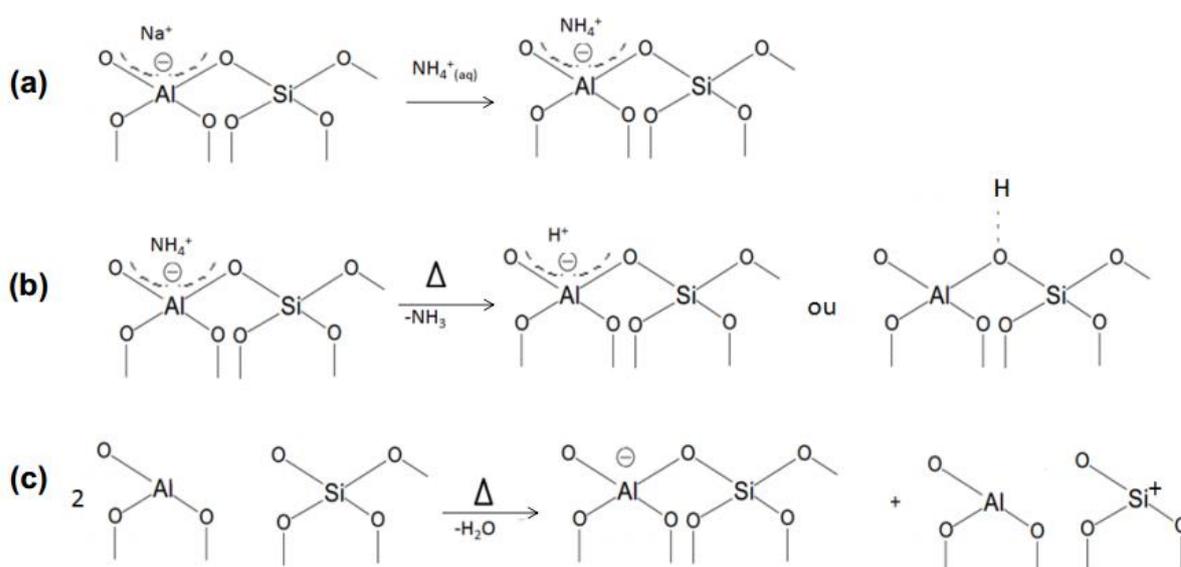
No caso de seletividade de estado de transição, Gallego *et al.* [113] relataram a síntese de zeólitos com propósito de obter estruturas com sistema de poros e canais ajustados ao estado de transição existente no desproporcionamento do tolueno a benzeno e xileno. O material IWV apresentou alta conversão de tolueno, resultado da estratégia desenvolvida, em que agentes direcionadores de estrutura com tamanho e formato semelhantes ao estado de transição da reação alvo foram utilizados [113].



**Figura 12.** Representação das seletividades de reagente e de produto com zeólitos. Adaptada de Luna *et al.* [114].

Sendo aluminossilicatos, os zeólitos possuem naturalmente sítios ácidos de Brønsted e de Lewis devido a presença de alumínio estrutural. A força e atividade desses sítios perante determinadas reações são influenciadas pela sua concentração e distribuição pela estrutura zeolítica, bem como pela sua acessibilidade, dependente das características porosas do material, além do tamanho e do hábito dos cristais [115-120]. Dessa forma, a acidez em zeólitos é um tema de grande complexidade, ainda mais por sua correlação direta com as propriedades catalíticas, e continua sendo alvo de estudos intensos, o que mantém a sua literatura sempre atualizada.

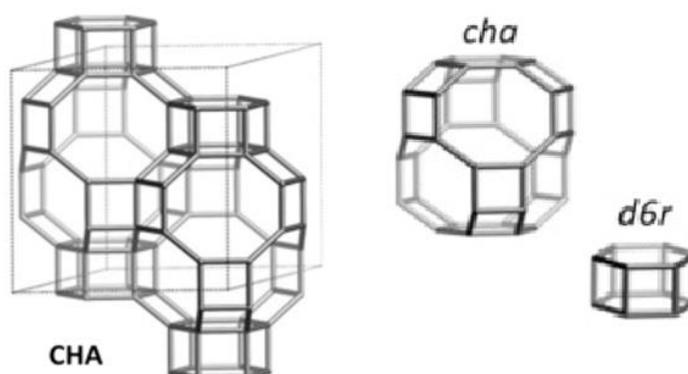
Como já comentado, a presença de alumínio na rede cristalina dos zeólitos gera cargas negativas, geralmente compensadas por íons de metais alcalinos, como o sódio, ou alcalinos terrosos [109] (Figura 13). Esses íons podem ser substituídos por íons amônio através de um procedimento de troca iônica. A subsequente calcinação leva à decomposição do íon amônio, liberação da amônia, e obtenção de sítios ácidos de Brønsted, em sua forma protônica (Figura 13). Finalmente, ainda é possível obter sítios ácidos de Lewis com a desidratação dos sítios ácidos de Brønsted (Figura 13), sendo que a origem e natureza dos primeiros permanecem alvo de intensa discussão.



**Figura 13.** Obtenção de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitos: (a) troca iônica dos íons sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio, liberação da amônia e obtenção do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação do sítio ácido de Brønsted e obtenção do sítio ácido de Lewis. Adaptado de Brandenberger et al. [121].

É possível dizer que acidez intrínseca aos sítios ácidos de Brønsted em um zeólito é inversamente proporcional à força da ligação O-H (Figura 13) [122]. Nesse sentido, propriedades espectroscópicas, como a frequência vibracional do grupo hidroxila em espectros de FTIR e o deslocamento químico do próton na situação Si-(OH)-Al em espectros de  $^1\text{H}$  RMN no estado sólido, têm sido bastante utilizadas para medir a força da ligação O-H [116,118,123]. Normalmente, os zeólitos exibem dois tipos de grupos hidroxila: na situação Si-(OH)-Al, relacionados à acidez de Brønsted, e em grupos silanóis, relacionados a terminações e defeitos da rede cristalina. Ainda pode haver, em alguns casos, grupos hidroxila associados a alumínio extra-rede, na situação Al-OH [29,124]. O fato é que, quanto mais fraca a ligação O-H, maior a acidez do sítio, uma vez que o próton está mais reativo [122].

Aufdembrink *et al.* [125] combinaram as espectroscopias de FTIR e  $^1\text{H}$  RMN no estado sólido e obtiveram uma caracterização bastante detalhada dos sítios ácidos presentes no zeólito chabazita. As amostras em sua forma ácida apresentaram características correspondentes a grupos silanóis e amônio residual, pequenas quantidades de espécies Al-OH extra-rede, além de dois tipos de sítios ácidos de Brønsted. Ambos na situação Si-(OH)-Al, presentes em anéis de seis e oito membros da estrutura CHA [125] (Figura 14).



**Figura 14.** Estrutura do zeólito chabazita. Adaptada de Yang *et al.* [126].

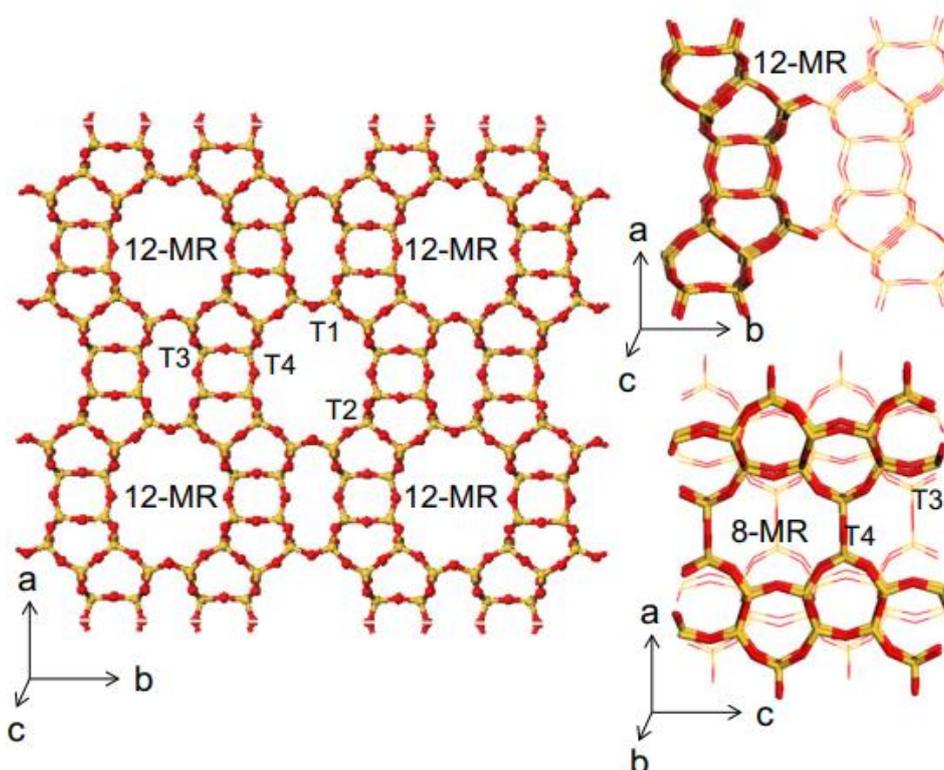
Uma forma bastante usual de se quantificar a acidez em zeólitos é através de medidas da interação dos sítios ácidos de Brønsted com moléculas sonda de basicidade crescente [122]. Bases fracas não são protonadas pelos sítios ácidos, mas interagem com os grupos Si-(OH)-Al por ligações de hidrogênio. Já as bases mais fortes são protonadas pelos sítios ácidos e, nesse caso, não apenas a acidez intrínseca dos sítios ácidos de Brønsted, mas também a afinidade por prótons da base e a interação eletrostática entre a base conjugada protonada e a rede do zeólito negativamente carregada, são importantes na interação ácido-base [122].

Espectroscopia de FTIR de moléculas básicas sonda é a técnica mais utilizada para a obtenção de informação sobre sítios ácidos de Brønsted em zeólitos [115,116,120,127,128]. A interação das hidroxilas com bases fracas como CO e N<sub>2</sub> resultam em ligações de hidrogênio que afetam os modos vibracionais da ligação O-H [122]. No entanto, como comentado, bases fortes como piridina e amônia podem ser protonadas pelos sítios ácidos de Brønsted e, novas bandas associadas aos íons piridínio e amônio aparecem no espectro de FTIR, respectivamente [122].

Ainda é possível determinar as entalpias e entropias padrões envolvidas nas ligações de hidrogênio entre CO e N<sub>2</sub>, por exemplo, e os sítios ácidos de Brønsted [129,130]. Otero Arean *et al.* [131] encontraram valores de entalpia através da adsorção de ambas moléculas nos zeólitos H-Y, H-ZSM-5 e H-FER, mas não conseguiram calcular esses valores para o material H-MCM-22. Medidas de calorimetria e TPD-NH<sub>3</sub> indicaram que a H-MCM-22 tem sítios ácidos de Brønsted mais fracos que o H-ZSM-5. No entanto, foram encontrados valores maiores de entalpia. Esse resultado mostra a dificuldade de encontrar uma única medida que forneça dados completos sobre a acidez de zeólitos [122].

## 2.3 Mordenita

A mordenita pertence a uma família de zeólitos bastante conhecida e de ampla aplicação industrial, tendo sido primeiramente relatada por How, no ano de 1864 [132]. Possui cela unitária com fórmula  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e parâmetros  $a = 18,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,52 \text{ \AA}$  e  $c = 7,54 \text{ \AA}$  [86]. Sua estrutura porosa apresenta canais de doze membros ( $6,7 \times 7,0 \text{ \AA}$ ), paralelos ao eixo  $c$ , interconectados por canais de oito membros ( $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$ ), paralelos ao eixo  $b$  [86] (Figura 15). No entanto, a mordenita é considerada um zeólito monodimensional, uma vez que seus anéis de oito membros são pequenos e não desempenham funções reacionais importantes na maioria dos casos [133]. Assim como o lamelar Na-RUB-18, apresenta cavidades de quatro anéis de cinco membros [54], aqui chamados de unidades *mor (t-tes)* [86]. Ainda, a mordenita apresenta quatro sítios cristalográficos T (T = Si ou Al) não equivalentes, chamados de T<sub>1-4</sub> (Figura 15), e dez sítios cristalográficos de oxigênio, chamados de O<sub>1-10</sub> [134,135].



**Figura 15.** Estrutura do zeólito mordenita. Adaptada de Boronat *et al.* [122].

Devido à sua alta estabilidade térmica e elevada acidez, a mordenita tem sido amplamente utilizada como catalisador para reações de grande importância industrial como hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação, reforma, desparafinagem e

produção de dimetilaminas [136-139]. Essas reações ocorrem preferencialmente na superfície dos canais de doze membros da mordenita, especialmente mais adequados aos reagentes, produtos e intermediários dessas reações [133]. Além disso, a mordenita também tem sido aplicada na adsorção e separação de misturas gasosas e líquidas [140].

Convencionalmente, a mordenita é obtida a partir da preparação de um gel, em que são misturadas fontes de silício e alumínio, água e um agente mineralizante; podendo ou não ser empregado um agente direcionador de estrutura. A temperatura de tratamento hidrotérmico, sob pressão autogênica, varia de 170 a 200 °C. É vasta a literatura acerca de rotas de síntese direta da mordenita, que permitem o controle da sua razão molar Si/Al [141], do tamanho [133,142] e hábito dos cristais [142,143].

Mesmo sendo tradicionalmente um zeólito de baixa razão Si/Al, a mordenita pode ser desaluminada através de procedimentos pós-síntese, de forma a obter novas propriedades e aplicações [144-146]. A desaluminação, apesar de permitir a obtenção de zeólitos com elevadas razões Si/Al, dificilmente alcançadas na síntese direta e na ausência de um agente direcionador de estrutura, pode afetar drasticamente a acidez do material, uma vez que é capaz de extrair alumínio estrutural e gerar mesoporosidade em sua estrutura [147,148]. Samanta *et al.* [145] conseguiram sintetizar a mordenita com razões Si/Al relativamente altas, iguais a 33,4 e 51,3. Para tanto, utilizaram uma rota de síntese hidrotérmica, adicionando ácido ortofosfórico ao gel [145]. Todavia, foi verificada contaminação com quartzo na amostra com razão Si/Al igual a 51,3, e medidas de porosidade mostraram a presença de mesoporos nesses materiais [145].

Em razões Si/Al baixas, a mordenita tende a se cristalizar sob a forma de cristais agulhados que se aglomeram formando uma espécie de cilindro ovalar achatado [133]. O aumento da razão Si/Al altera o hábito da mordenita, passando por prismas hexagonais achatados até longos [133]. O tamanho dos cristais também é variável, uma vez que já foi relatada a obtenção de primas hexagonais com comprimentos variando de 1 µm até aproximadamente 80 µm, e bases de 5 µm até aproximadamente 20 µm [133,149-151]. Simoncic *et al.* [152] estudaram a orientação da cela unitária da mordenita com relação ao hábito dos seus cristais. Para tanto, realizaram a troca iônica dos íons sódio do zeólito por cátions de azul de tionina, uma molécula orgânica planar que consegue se alocar apenas nos grandes canais de doze membros da estrutura da mordenita [152]. Experimentos de microscopia óptica

utilizando luz polarizada conseguiram mostrar a configuração do azul de tionina dentro desses canais, e mostraram que o eixo cristalográfico *c*, que também corresponde a direção de crescimento preferencial da mordenita, é paralelo ao comprimento dos seus cristais prismáticos [152].

Su *et al.* [153] submeteram amostras ácidas de mordenita a experimentos de adsorção de benzeno monitorados por FTIR. Verificaram que a mordenita tem acidez de Brønsted comparável ao zeólito ZSM-5 [153], consagrado catalisador na indústria petroquímica. Além disso, viram que cerca de 1/3 dos prótons da mordenita encontram-se em seus canais de doze membros, estando acessíveis às moléculas de benzeno; os outros 2/3 dos prótons encontram-se nos demais canais. Ainda em termos de acidez, Karge *et al.* [154] conseguiram observar através de experimentos de adsorção de piridina, que a mordenita pode apresentar quatro tipos de sítios ácidos: sítios ácidos de Lewis fracos, sítios ácidos de Brønsted intermediários e sítios ácidos de Lewis e de Brønsted considerados fortes [154]. Medidas de RMN no estado sólido foram indispensáveis para a determinação das propriedades ácidas da mordenita [155]. Amostras de H-MOR com diferentes razões Si/Al foram analisadas por  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  e  $^1\text{H}$  RMN. O núcleo de silício mostrou sinais em -100, -107 e -112 ppm, correspondentes aos seguintes ambientes químicos: Si(2Al), Si(1Al) e Si(0Al), respectivamente [155]. Já o núcleo de alumínio mostrou sinais em 53 e -3 ppm, tipicamente atribuídos a sítios de alumínio em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente [155]. No entanto, são raros os trabalhos que apresentam a mordenita sintetizada com alumínio em coordenação octaédrica, isto é, extra-rede. A análise do próton, por sua vez, forneceu sinais relacionados a água dessorvida, sítios ácidos de Brønsted, grupos silanóis e aluminóis [155]. Dessa forma, foi assinalado que o número de sítios ácidos de Brønsted é proporcional a concentração de alumínio na mordenita [155].

### 3. Obtenção de estruturas zeolíticas

#### 3.1 Síntese convencional

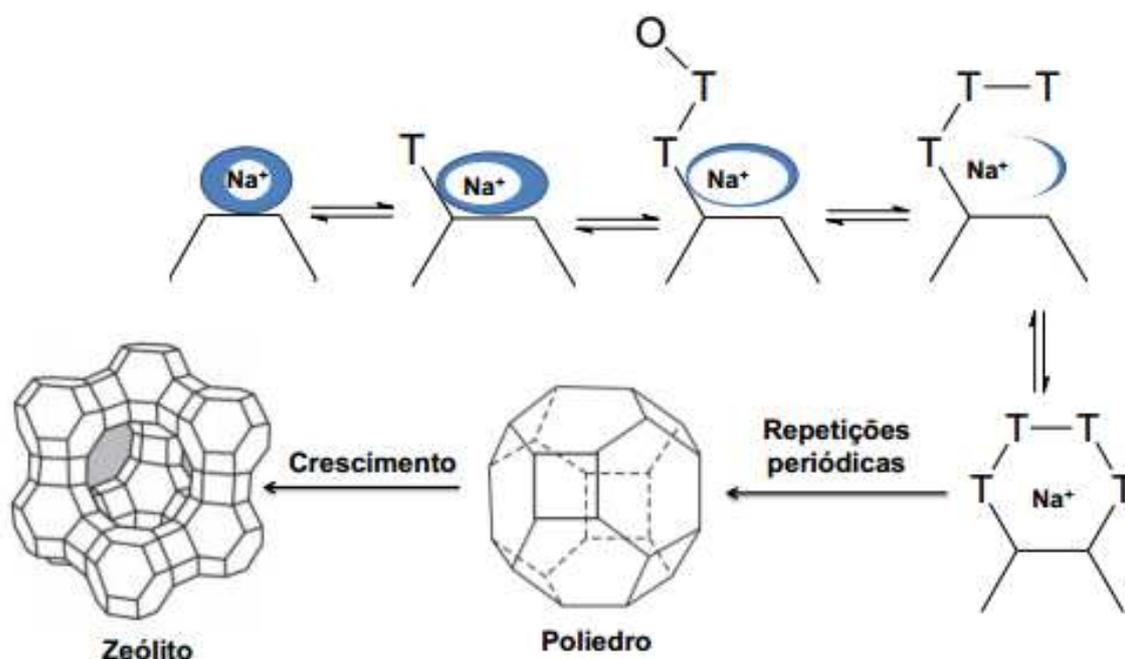
Desde os trabalhos iniciais de Barrer e Milton, a principal rota de preparação de zeólitos tem sido a síntese hidrotérmica [101-104]. Esse tipo de procedimento envolve a obtenção de um gel amorfo resultado da mistura de fontes de silício e alumínio, água, um agente mineralizante ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ , entre outros) [101,155] e/ou um agente direcionador de estrutura, em meio alcalino [101]. O gel recém-preparado é submetido a um tratamento hidrotérmico, geralmente em autoclaves de aço inoxidável equipadas com copos de Teflon, sob pressão autogênea, resultado da pressão de vapor dos reagentes na temperatura de reação. Além disso, o tempo e a temperatura de cristalização são determinados de acordo com a estrutura zeolítica pretendida.

A mistura reacional levada a tratamento hidrotérmico é chamada de fase amorfa primária, sendo formada por aluminossilicatos amorfos precipitados, sílica e alumina precipitadas, entre outras espécies que ainda não alcançaram o equilíbrio cinético [101]. Em condições hidrotérmicas, as reações de formação dos zeólitos são aceleradas, uma vez que ocorre diminuição da viscosidade da água com aumento da temperatura, dessa forma, também aumentando a mobilidade das espécies em solução [101]. Essas reações nada mais são que o fruto das interações entre a fase sólida do gel e a fase aquosa, redistribuindo as espécies e aumentando o grau de ordem do sistema. Nesse momento, o gel pode ser chamado de fase amorfa secundária [101] e é a partir daí que tem início a etapa de nucleação.

Durante a nucleação, espécies de silicato e aluminato vão, gradativamente, substituindo as moléculas de água que formam esferas de hidratação em torno dos cátions de metais alcalinos [101] (Figura 16). Sob influência do pH do meio, ligações T-O-T são quebradas e formadas dando origem às primeiras cadeias que já começam a adotar formas geométricas preferenciais, as Unidades Secundárias de Construção (Figura 16). A partir daí, seu agrupamento origina cavidades, que se conectam de diferentes formas durante a etapa de crescimento do cristal, culminando na variedade de estruturas zeolíticas conhecidas (Figura 16).

É comumente chamado de período de indução todo o espaço de tempo desde a obtenção do gel até o aparecimento do primeiro cristal viável: que em determinado momento os núcleos atingem um tamanho crítico a partir do qual iniciam um processo

de crescimento rápido formando os cristais de zeólitos. Thompson *et al.* [157] relataram que o tamanho crítico de um núcleo é de cerca de 1 a 8 celas unitárias.



**Figura 16.** Representação da etapa de nucleação e também do crescimento e obtenção do zeólito. Adaptada de Cundy *et al.* [101].

O grande número de famílias de zeólitos existentes se deve, em grande extensão, à grande quantidade de variáveis que afetam diretamente os procedimentos de síntese. São elas: o tempo de cristalização, a pressão, a temperatura e a agitação, bem como a composição do gel, desde as fontes dos reagentes, a razão Si/Al, a diluição do gel e o pH do meio, até os cátions inorgânicos e a utilização de agentes direcionadores de estrutura.

As diferentes fontes de silício distinguem-se em termos de solubilidade e reatividade frente ao meio, afetam as etapas de nucleação e cristalização dos zeólitos e, dessa forma, influenciam a morfologia e tamanho dos cristais. Sílicas de grande área superficial dissolvem-se mais facilmente em meio básico e logo promovem a nucleação, favorecendo o crescimento de cristais pequenos; valendo o inverso. Geralmente as fontes de silício são sílicas pirolisadas, sílica coloidal, sílica gel, silicatos de sódio, tetrametilortossilicato (TMOS) e tetraetilortossilicato (TEOS) [158,159]. Já as fontes de alumínio tratam-se de aluminatos metálicos, óxidos e hidróxidos de alumínio, sais de alumínio, fontes minerais (argilas, feldspatos, caolinita, metacaolinita) e alcóxidos de alumínio [102].

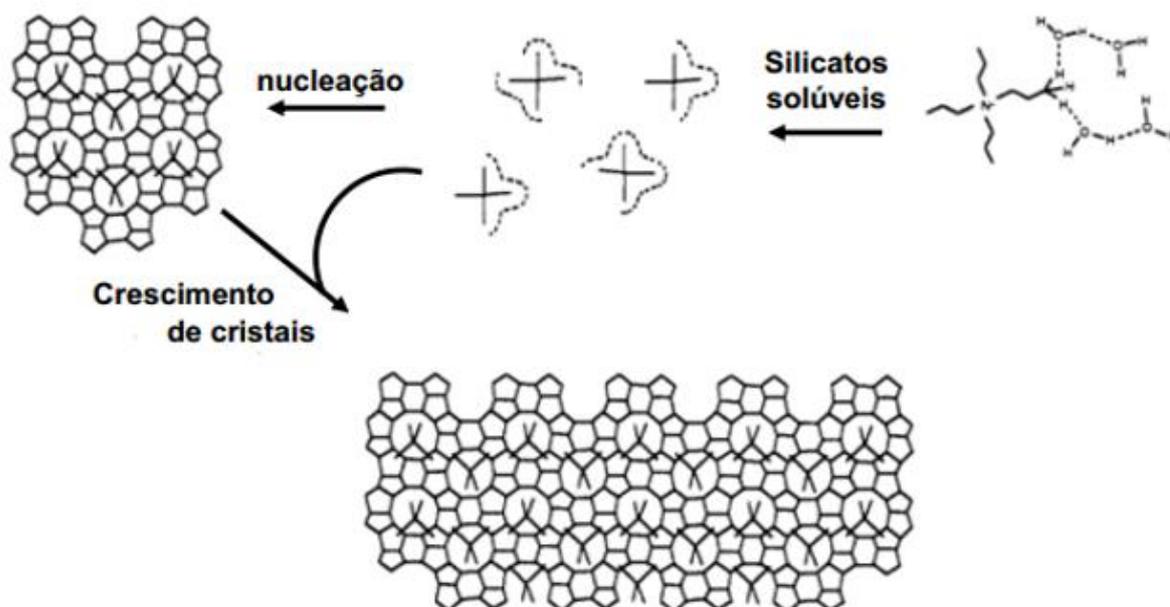
Geralmente, a razão Si/Al tem influência direta sobre a seletividade de fase durante a síntese. A maioria dos zeólitos é obtida não apenas numa faixa estreita de razões Si/Al, mas também é determinada por uma maior ou menor quantidade de alumínio no meio reacional e, conseqüentemente, em sua estrutura. Existem divergências quanto a essa nomenclatura, mas comumente os zeólitos são divididos em dois grupos, de alta e baixa razão Si/Al [102]. Bons exemplos são os zeólitos beta (BEA), ZSM-11 (MEL) e ZSM-5 (MFI), que sempre são obtidos com razão Si/Al maior que 5; enquanto os zeólitos A (LTA), X (FAU) e sodalita (SOD), com razão Si/Al menor que 5 [102]. Entretanto, é possível sintetizar zeólitos puramente silícicos, isto é, com razão Si/Al tendendo ao infinito. Nesse caso, faz-se uso dos íons fluoreto no meio reacional, que tem capacidade direcionadora de estrutura e favorecem, preferencialmente, a formação de anéis duplos de quatro membros característicos de muitos zeólitos de baixa razão Si/Al [118]. Essas unidades cúbicas, em procedimentos usuais, não permitem uma composição inteiramente silícica, uma vez que o silício provoca maiores tensões que o alumínio no prisma quadrado [102].

A alcalinidade do meio afeta a velocidade e extensão da cristalização [160], uma vez que, na presença de íons  $\text{OH}^-$ , há um aumento da solubilidade das fontes de silício e alumínio, enquanto é acelerada a polimerização de polissilicatos e de ânions aluminatos, que logo darão origem às primeiras cadeias responsáveis pela estrutura dos zeólitos. Geralmente, acompanhando os íons  $\text{OH}^-$ , vêm os cátions inorgânicos que podem atuar como direcionadores estruturais e, portanto, são um parâmetro importante na síntese de zeólitos [102]. Os zeólitos X e Y (FAU), ferrierita (FER) e mordenita (MOR), por exemplo, são obtidos na presença de sódio; enquanto o zeólito L (LTL), merlionita (MER) e theta-1 (TON), na presença de potássio [102].

A água geralmente é empregada como solvente na síntese hidrotérmica de zeólitos, mas também faz parte de sua composição, sendo que o grau de dissolução do gel também pode influenciar o tamanho dos cristais [102]. Diferentes fases podem ser obtidas em sínteses conduzidas sob agitação ou de forma estática, uma vez que alteram a mobilidade das espécies no meio reacional [102]. A temperatura de reação também afeta a seletividade de fases e pode acelerar o processo de cristalização, já que fornece energia ao sistema, influenciando o tempo de síntese [102]. O uso de sementes também pode abreviar o período de cristalização, uma vez que fornece estruturas zeolíticas já cristalinas ao meio reacional, que induzem e facilitam a nucleação [102].

A introdução de moléculas orgânicas como agentes direcionadores de estrutura foi um marco na síntese de zeólitos, pois permitiu a obtenção de novas estruturas e materiais com altas razões Si/Al. Semelhante ao processo de nucleação em torno dos cátions inorgânicos, as moléculas de água presentes no meio envolvem as moléculas orgânicas formando uma esfera de hidratação através de ligações de hidrogênio [102]. De forma gradativa, ocorre substituição dessas águas pelas espécies de silicato e aluminato, sendo o resto do processo de indução muito semelhante [102] (Figura 17).

O efeito direcionador de estrutura pode ocorrer através do tamanho e da forma da molécula orgânica, orientado por sua hidrofobicidade ou hidrofiliicidade, e por sua flexibilidade ou rigidez [102]. Alguns autores separam esses efeitos em: (1) efeito *template*, quando há uma correlação estrutural entre o tamanho e formato da molécula e a estrutura zeolítica final; (2) efeito direcionador de estrutura, quando a molécula leva a obtenção de uma estrutura em particular, não produzida na sua ausência e; (3) efeito de preenchimento de poros, quando a molécula acaba encapsulada dentro da estrutura porosa do zeólito [161]. O ZSM-5, por exemplo, pode ser obtido pela ação de diferentes tipos de moléculas orgânicas, como TEA, TPA, tripropilamina, n-propilamina, glicerol, morfolina, 1,5-diaminopentano, entre outros [157]. No entanto, algumas moléculas orgânicas são seletivas sempre à mesma fase zeolítica, como o caso do N,N-dimetilimidazólio que sempre leva à estrutura TON [162].



**Figura 17.** Representação do mecanismo de cristalização do zeólito ZSM-5 utilizando TPA<sup>+</sup> como agente direcionador de estrutura. Adaptada de Burkett *et al.* [163].

### 3.2 Zeólitos lamelares e germanossilicatos

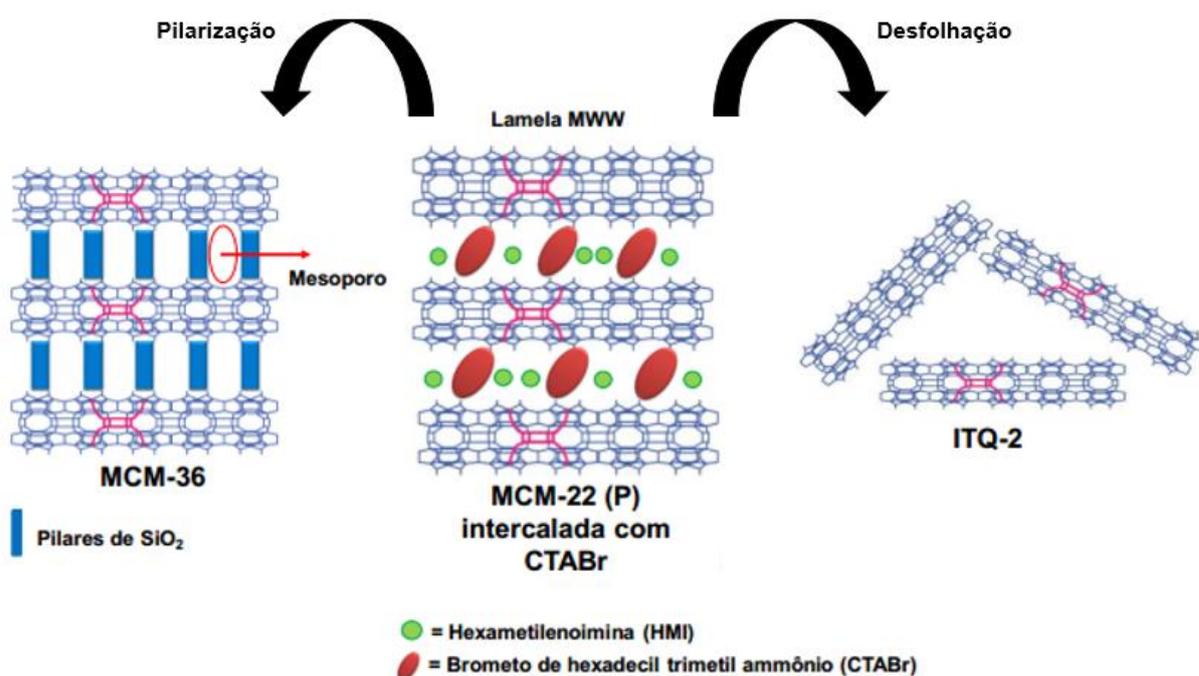
As sínteses convencionais de zeólitos *via* tratamento hidrotérmico permitiram a obtenção de um grande número de estruturas diferentes que compõe boa parte das famílias zeolíticas conhecidas [86]. Entretanto, existem muitos grupos de pesquisa dedicados ao estudo de novas rotas sintéticas que levem a materiais com diferentes topologias e propriedades. Parte dessa comunidade se dedica aos zeólitos lamelares, sólidos tridimensionais obtidos de precursores lamelares com estrutura zeolítica [108]. O material final é resultado da aproximação de lamelas adjacentes e da condensação de seus grupos silanóis, formando cavidades e canais onde antes não havia [108]. No caminho inverso, é possível obter materiais lamelares a partir de germanossilicatos de estrutura tridimensional. Aqui, o material precursor é composto de lamelas, empilhadas ao longo de uma direção preferencial e conectadas por anéis duplos de quatro membros, que agem como pilares [164]. Uma vez que átomos de germânio facilmente hidrolisáveis estão localizados nesses anéis [108], podem ser removidos da estrutura de maneira seletiva, deixando as lamelas intactas [108].

Os estudos acerca de zeólitos lamelares tiveram início com a preparação da estrutura zeolítica MCM-22(P). Trata-se de um sólido composto de lamelas com topologia MWW, com espessura de 2,5 nm e empilhadas ao longo de uma direção preferencial sob a influência de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis de superfície e as moléculas de hexametilenoimina, o agente direcionador de estrutura [107,108,165]. As suas lamelas possuem dois sistemas de poros independentes conectados por anéis de seis membros [166,167]. Um sistema de canais de anéis de doze membros (7,1 x 18,2 Å) e outro de canais bidimensionais sinuosos de anéis de dez membros (4,0 x 5,5 Å) [168]. A calcinação do MCM-22(P) leva a eliminação da hexametilenoimina, aproximação das lamelas, condensação dos grupos silanóis de superfície e a consequente obtenção de um material tridimensional, o MCM-22 [108].

O MCM-22(P) ainda pode ser precursor de outras estruturas zeolíticas através de procedimentos pós-síntese, como o MCM-36 [107,108,165,169], obtido da pilarização das suas lamelas (Figura 18). Para a sua obtenção, a primeira etapa consiste na expansão do espaço interlamelar do MCM-22(P) utilizando o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio em pH elevado, mantido pela adição de hidróxido de tetramônio, que eleva o pH e facilita a desprotonação dos grupos silanóis [170]. Na sequência, ocorre o crescimento de pilares entre as lamelas e o material é então

levado à calcinação [165,169]. Esses pilares podem ser de  $\text{SiO}_2$ , quando utilizado o tetraetilortossilicato, mas também de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ , entre outros, dependendo do agente pilarizante [165]. O sucesso do procedimento pode ser verificado por difração de raios X, pois a expansão do espaço interlamelar causa deslocamento das reflexões  $00l$ , enquanto as reflexões intralamelares  $hko$  não são alteradas devido a manutenção da estrutura MWW [108]. Outros elementos de difração também são importantes na caracterização do material pilarizado [108]. Além disso, as isotermas de fisissorção de nitrogênio, do tipo IV, indicam que o crescimento de pilares entre as lamelas gera mesoporosidade na estrutura. Experimentos de adsorção de 2,2-metilbutano usando o MCM-36 mostraram que o sistema de mesoporos aumenta a acessibilidade dos canais de anéis de doze membros [169].

Por sua vez, o sólido ITQ-2 pode ser obtido do precursor MCM-22(P) através da desfolhação de suas lamelas [107,108,171] (Figura 18). Aqui, o espaço interlamelar também é expandido sob a ação de um agente surfactante, seguindo-se uma etapa de sonicação, em que as lamelas com topologia MWW acabam dispostas de maneira aleatória, não mais empilhadas em uma direção preferencial [107,165,172]. A perda do empilhamento é verificada por difração de raios X, uma vez que não se veem mais os picos  $00l$  [107]. A exposição das lamelas, agora desfolhadas, leva a uma maior área superficial e mais grupos silanóis acessíveis [165,172,173].



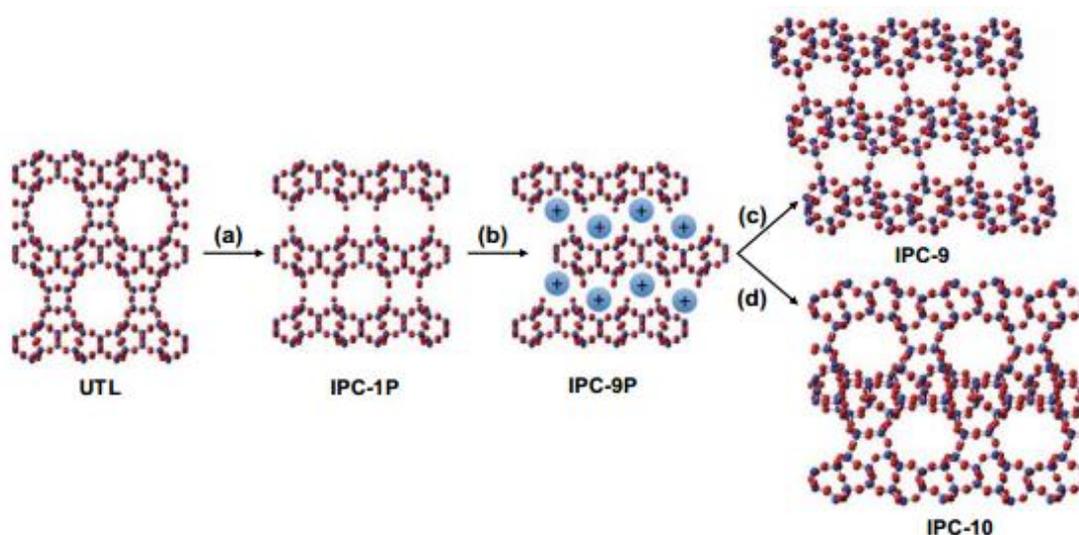
**Figura 18.** Representação da obtenção dos sólidos MCM-36 e ITQ-2 a partir do precursor MCM-22(P). Adaptada de Roth *et al.* [107].

Além do MCM-22(P), existem outros precursores lamelares bidimensionais que contam com estruturas zeolíticas. Um deles é o PREFER, que ao ser submetido ao procedimento de calcinação dá origem ao zeólito tridimensional ferrierita [165]. Uma vez trocado com brometo de hexadeciltrimetilamônio e, posteriormente, pilarizado e desfolhado, o PREFER ainda é capaz de gerar os sólidos ITQ-36 e ITQ-6, respectivamente [165]. Outro zeólito lamelar é o aluminossilicato Nu-6(1), cuja calcinação resulta no zeólito tridimensional Nu-6(2) [165].

Mais recentemente, os germanossilicatos têm atraído atenção devido a possibilidade de obtenção de materiais bidimensionais a partir de precursores tridimensionais. A principal característica desses sólidos é sua estrutura zeolítica formada por tetraedros  $TO_4$ , em que T corresponde a átomos de silício ou germânio, também sendo possível a incorporação de outros heteroátomos, como alumínio e boro [174,175]. Também, de forma generalista, pode-se dizer que os germanossilicatos são formados por lamelas, empilhadas em uma direção preferencial e conectadas por anéis duplos de quatro membros, que atuam como espécies de pilares [164]. A existência dessas unidades de construção se deve ao fato de os ângulos das ligações Ge-O-Ge e Ge-O-Si ( $\sim 130^\circ$ ) serem menores que das ligações Si-O-Si ( $140-180^\circ$ ) [164,176], e também, as ligações Ge-O são mais longas que as ligações Si-O. Dessa forma, ocorre estabilização dos anéis duplos de quatro membros, uma vez que as tensões são minimizadas [176]. Outra propriedade interessante dos germanossilicatos é o fato de a ligação Ge-O ser facilmente hidrolisável [108] e, dessa forma, o germânio é mais facilmente removido da estrutura; até mesmo de maneira seletiva. Nesse sentido, estando nos anéis duplos de quatro membros, ocorre quebra apenas dessas estruturas, preservando as lamelas [108].

Esse tipo de manipulação dos germanossilicatos permitiu o desenvolvimento do procedimento *ADOR* [177-179]. A primeira etapa nessa rota sintética original é a preparação de um germanossilicato tridimensional contendo os átomos de germânio em posições adequadas para a segunda etapa (*assembly*), seguida da hidrólise seletiva do germânio nos anéis duplos de quatro membros (*disassembly*), levando à formação ou separação do zeólito em lamelas. O próximo passo é a organização dessas lamelas de maneira adequada (*organization*) e, por fim, quando submetidas à calcinação, dão origem a uma nova estrutura tridimensional de interesse (*reassembly*) [108,177,180].

Existem muitos grupos de pesquisa estudando intensivamente o processo *ADOR* e sintetizando novas estruturas. Um dos primeiros materiais relatados como precursor nesse procedimento é o germanossilicato de topologia UTL (Figura 19) que, após hidrólise das ligações Ge-O nos anéis duplos de quatro membros, dá origem ao lamelar IPC-1P [180-183] (Figura 19). Esse último, quando intercalado com íons colina, tem suas lamelas deslocadas horizontalmente umas em relação às outras e nessa situação tem-se o sólido IPC-9P (Figura 19). A calcinação direta dessa estrutura gera o zeólito IPC-9 (Figura 19), enquanto a sua submissão a um tratamento térmico com dietóximetilssilano, seguida de calcinação, dá origem ao sólido tridimensional IPC-10 (Figura 19) [183].



**Figura 19.** Representação do processo *ADOR* partindo da estrutura UTL, passando pelos materiais (a) IPC-1P, (b) IPC-9P até os sólidos tridimensionais (c) IPC-9 e (d) IPC-10. Adaptada de Mazur *et al.* [183].

O precursor IPC-1P, se calcinado logo após sua formação, dá origem ainda ao zeólito IPC-1 [180]. Também, se funcionalizado com um agente sililante e calcinado, o IPC-1P pode levar as estruturas IPC-2, IPC-6 ou IPC-7 [180,184]. O tipo de estrutura final vai depender do tempo e da temperatura utilizados na hidrólise, assim como da concentração de ácido; fatores que levam a diferentes quantidades de germânio removido da estrutura [180,184]. Tendo em vista esses resultados, ainda recentes, o processo *ADOR* tem grande potencial de estudo no campo da síntese de zeólitos e zeólitos lamelares, podendo permear por diferentes aplicações.

### 3.3 Conversões interzeolíticas

Nas transformações entre estruturas, seja de silicatos lamelares para zeólitos ou interzeolíticas, existem dois pontos de partida fundamentais para a compreensão dos fenômenos e mecanismos envolvidos: a densidade dos materiais [185] e a sua estrutura [186]. Sabe-se que a cristalização de determinadas espécies é acelerada quando as fases final e inicial apresentam similaridade estrutural [187,188]. Muitos estudos mostram que, em conversões interzeolíticas, o sucesso da transformação está associado à presença de unidades básicas comuns [189-191], de precursores lamelares [192-195], de moléculas orgânicas como agentes direcionadores de estrutura [191,196] e até de determinados cátions inorgânicos [197]. O aumento de estabilidade relacionado a obtenção de estruturas mais densas é derivado da Lei de Ostwald [185].

Nas conversões interzeolíticas intermediadas por agentes direcionadores de estrutura tem-se, por exemplo, a transformação FAU-BEA sob a ação do hidróxido de tetraetilamônio, tipicamente empregado na síntese convencional do próprio zeólito BEA [196]. A velocidade de cristalização foi bastante aumentada se comparada a utilização de sílica pirolisada e  $\gamma$ -alumina como reagentes [198]. De forma geral, esse fenômeno pode ser atribuído as espécies de aluminossilicatos obtidas da dissolução/decomposição do zeólito precursor que, na presença de um agente direcionador de estrutura adequado, tem sua reconstrução acelerada e seletiva a uma determinada estrutura zeolítica [196].

Quando utilizados os hidróxidos de tetrametilamônio, de benziltrimetilamônio e de colina, ainda foram obtidos a partir da estrutura FAU, os zeólitos RUT [199], CHA [200] e LEV [201], respectivamente. O mesmo gel que deu origem à chabazita, em maiores temperaturas de síntese, levou a estrutura MTN [202]. Por outro lado, a adição de hidróxido de sódio desviou para o zeólito ofretita (OFF), com pequena contaminação de erionita (ERI) [203]. As estruturas OFF e ERI são estruturalmente muito próximas, sendo o seu intercrescimento bastante conhecido e comum, resultando na estrutura ZSM-34 [204,205].

Além de ser obtido a partir da estrutura FAU, o zeólito RUT ainda pode advir da estrutura BEA na presença do mesmo hidróxido de tetrametilamônio [206]. A cristalização a partir de BEA custou 7 dias de tratamento hidrotérmico, enquanto tempos mais longos foram necessários partindo-se de FAU [206]. Esse resultado

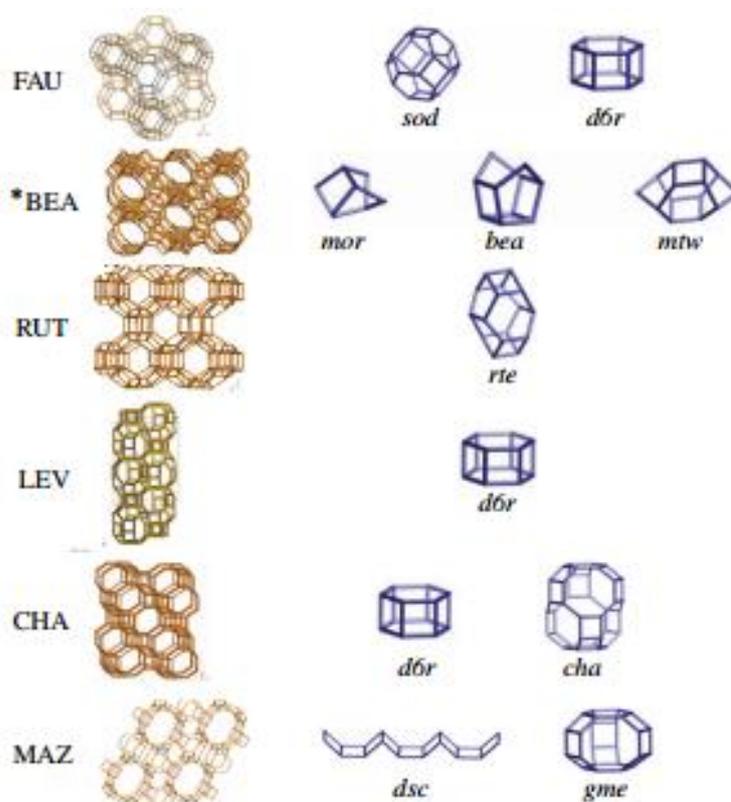
indica que a natureza e concentração das espécies formadas pela dissolução/decomposição do zeólito precursor são influenciadas pela sua estrutura. Nesse caso, é possível verificar que os materiais envolvidos – FAU, BEA e RUT – não partilham de unidades básicas comuns (Figura 20).

Voltando a conversão FAU-BEA na presença de hidróxido de tetraetilamônio, foi possível acelerar a transformação entre estruturas com a adição de sementes de BEA ao meio reacional [207]. Esse tipo de estratégia é bastante conhecido na síntese convencional de zeólitos, sendo também empregado no controle do crescimento dos cristais. Duas propostas tentam explicar o efeito de sementes na taxa de cristalização de estruturas zeolíticas: o aumento da área superficial dos reagentes, no caso os próprios cristais de zeólito, resulta na aceleração do seu consumo; ou ainda, esses cristais promovem a nucleação através de mecanismos de nucleação secundários, mais rápidos [101,150,208,209].

A presença de sementes de BEA não alterou apenas a velocidade da transformação interzeolítica. Honda *et al.* [207] observaram diferenças consideráveis na dissolução/decomposição do zeólito FAU. Na ausência de sementes, os picos de difração correspondentes à fase FAU permanecem nas primeiras 2 h de tratamento hidrotérmico, desaparecendo completamente apenas depois de 24 h, sucedendo uma fase amorfa até que sinais relativos à fase BEA sejam observados após 72 h [207]. Por outro lado, na presença de sementes, os picos de difração do zeólito FAU desaparecem completamente depois de 2 h de tratamento hidrotérmico, enquanto a fase BEA já se encontra no máximo de sua cristalinidade, uma vez que maiores tempos de cristalização não levam a um aumento da intensidade dos seus sinais [207].

As conversões interzeolíticas ainda podem ser conduzidas na presença de sementes, entretanto, sem empregar agentes direcionadores de estrutura. A partir do zeólito FAU foram obtidas as estruturas LEV e MAZ, por exemplo, utilizando apenas as suas sementes com razão Si/Al igual a 10,7 e 3,9, respectivamente [210,211]. Aqui, o compartilhamento de unidades básicas parece ter maior influência sobre a transformação, uma vez que não existem moléculas orgânicas direcionando a obtenção das estruturas. O zeólito FAU possui as unidades *sod* e *d6r*, sendo esta última partilhada pela estrutura LEV [86] (Figura 20). O zeólito MAZ, no entanto, apresenta apenas as unidades *dsc* e *gme* [86] (Figura 20). No caso da conversão FAU-MAZ é possível que anéis de quatro membros, presentes nas unidades *d6r*, *dsc* e *gme*, atuem como unidades básicas comuns [211].

Para confirmar a validade da hipótese de que a similaridade estrutural entre o zeólito precursor e o zeólito final é um fator crucial nas conversões interzeolíticas, Goto *et al.* [212] estudaram a transformação LEV-CHA na ausência de agentes direcionadores de estrutura e de sementes. Resultados de difração de raios X mostraram a completa dissolução do zeólito LEV e cristalização da estrutura CHA pura após 1,5 h de tratamento hidrotérmico [212]. Curiosamente, depois de 8 h ocorreu uma queda de intensidade dos picos da fase CHA e aparecimento das fases GIS, ANA e FAU, concomitantemente [212]. Finalmente, passadas 24 h, o zeólito ANA foi obtido sem a presença de outros contaminantes [212]. É interessante observar que o zeólito CHA é menos denso que o precursor LEV, um indício de que a transformação entre essas estruturas é cineticamente controlada, uma vez que também partilham da unidade *d6r* [86,196]. No entanto, a conversão a estrutura ANA, mais densa, parece ser termodinamicamente controlada [196].



**Figura 20.** Estruturas e unidades básicas de construção dos zeólitos FAU, BEA, RUT, LEV, MAZ e CHA. Adaptada de Sano *et al.* [196].

Estudos mais recentes mostram que as conversões interzeolíticas podem ser influenciadas por semelhanças estruturais não tão óbvias quanto o compartilhamento de unidades básicas comuns, mas relacionadas ao número de átomos presentes na

cela unitária e sua conectividade. Schwalbe-Koda *et al.* [213] identificaram em torno de 400 pares de zeólitos diferentes envolvidos em conversões interzeolíticas relatadas pela literatura e os dividiram em 4 grupos de acordo com as evidências fenomenológicas observadas: por recristalização, por fases competidoras, de curta difusão (reconstrutivo e topotático) e intercrescimento de estruturas (Figura 21).

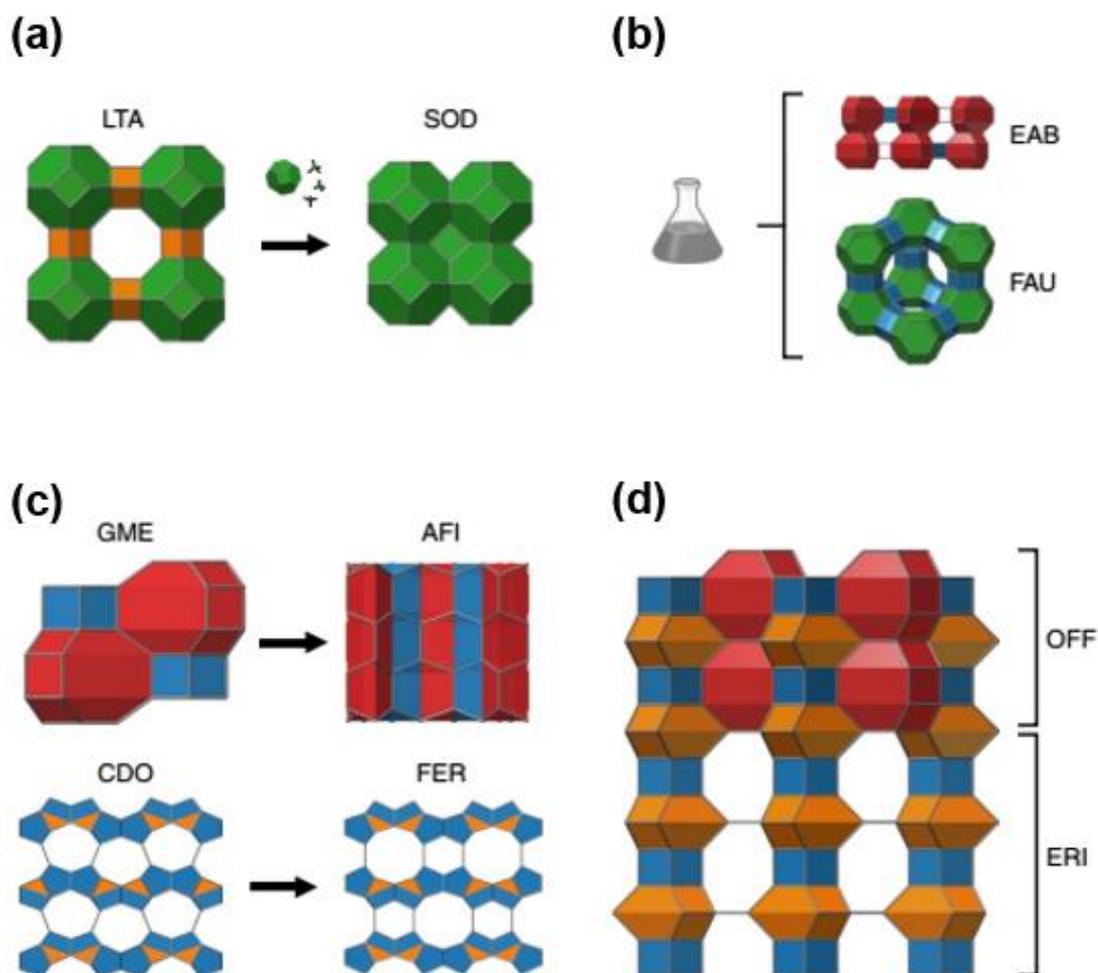
Os processos de recristalização são os mais comuns de se encontrar nas transformações entre zeólitos. Referem-se a métodos em que uma estrutura cristalina conhecida é submetida a tratamento hidrotérmico para a obtenção de outra [190]. De maneira geral, o zeólito precursor é dissolvido até uma fase amorfa composta por pequenos fragmentos, logo rearranjados na estrutura do zeólito final (Figura 21). Esse tipo de mecanismo fica evidente através de análises de difração de raios X das etapas intermediárias das conversões [214-217].

A formação de fases competidoras trata-se de duas ou mais fases cristalinas sendo obtidas a partir de um único procedimento sintético [218], possivelmente através de mecanismos cinéticos diferentes, mas simultâneos [219] (Figura 21). Mudando alguns parâmetros de síntese, como a composição dos reagentes, o tempo de cristalização, a temperatura, o agente direcionador de estrutura, o pH, entre outros, é possível tornar a síntese seletiva a apenas uma dessas fases competidoras [213]. Comumente, as impurezas apresentam topologias completamente diferentes do zeólito pretendido no processo de cristalização [213].

O intercrescimento de zeólitos geralmente exhibe falhas de empilhamento, alternando entre duas topologias diferentes em uma ou mais direções [213] (Figura 21). Esse arranjo desordenado evidencia relações estruturalmente mais fortes que aquelas estabelecidas entre fases competidoras, uma vez que os cristais das duas fases têm sua nucleação livre de limites de grão [220].

Diferentemente dos processos de recristalização, de formação de fases competidoras e de intercrescimento de zeólitos, as transformações de curta difusão são conversões interzeolíticas em que a maior parte da estrutura precursora permanece retida na estrutura final [213] (Figura 21). Podem ser chamadas de reconstrutivas quando ocorre quebra das ligações T-O e um deslocamento a curta distância dos átomos T até novos sítios, formando então novas ligações [221,222]. Por outro lado, também podem ser chamadas de topotáticas quando uma ou mais orientações cristalográficas são mantidas entre a estrutura precursora e a estrutura final [222]. Alguns zeólitos são frutos de transformações que envolvem o rearranjo e

subsequente condensação de lamelas adjacentes, geralmente exibindo diferentes conectividades no espaço interlamelar [192]. Até mesmo quando é necessária a expansão do mesmo, os mecanismos levam a pequenos deslocamentos, as vezes inferiores a uma cela unitária. As transformações reconstructivas e topotáticas são, usualmente, atribuídas de forma intercambiável sendo, por isso, chamadas de transformações que envolvem pouca difusão.



**Figura 21.** Tipos de transformações entre zeólitos: (a) por recristalização, (b) por fases competidoras, (c) de curta difusão e (d) intercrescimento de estruturas. Adaptada de Schwalbe-Koda *et al.* [213].

### 3.4 Silicatos lamelares como precursores de zeólitos

Os silicatos lamelares também podem ser utilizados como precursores de estruturas zeolíticas, uma vez que essas duas classes de materiais compartilham de muitas similaridades. São compostos basicamente de tetraedros  $TO_4$ ; nos silicatos lamelares tradicionais, T corresponde unicamente a átomos de silício [27], enquanto que nos zeólitos corresponde tanto a átomos de silício, quanto de alumínio [107-110]. Além disso, os zeólitos são materiais de estrutura tridimensional microporosa, naturalmente mais densa que dos silicatos lamelares, que tem estrutura bidimensional [27]. Essa disposição em duas dimensões advém do seu hábito laminar, em que a espessura das lamelas, paralela à direção  $c$ , é convencionalmente desprezada em termos dimensionais.

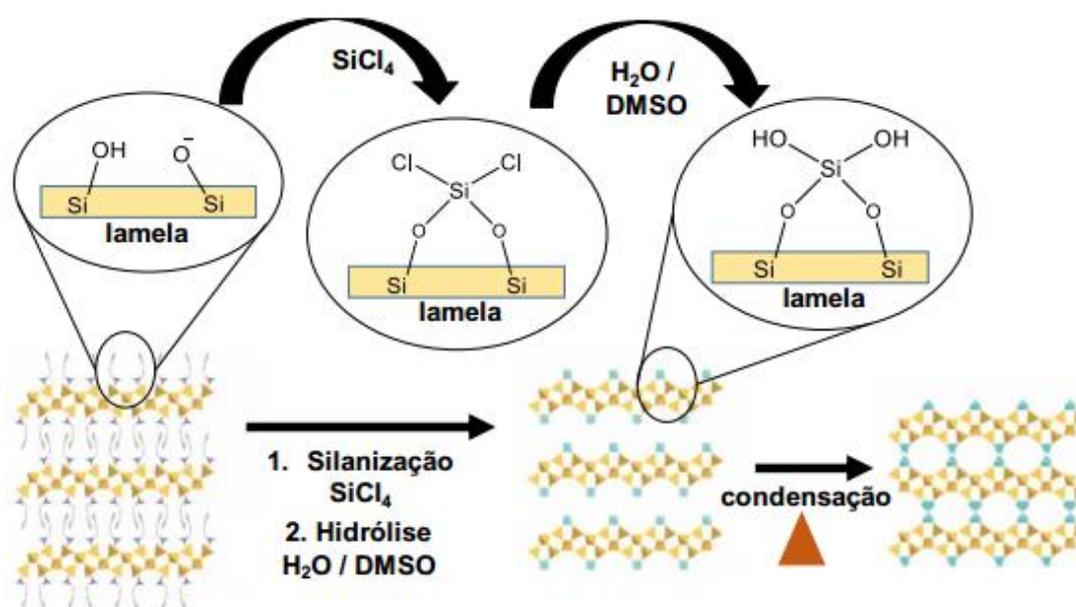
Essa similaridade estrutural permite a utilização de silicatos lamelares como precursores de zeólitos, em que as estruturas inicial e final podem até partilhar de unidades básicas comuns [187,188]. Acontece em algumas transformações hidrotérmicas, mas é mais evidente no procedimento de condensação topotática, em que os grupos silanóis de lamelas adjacentes se condensam gerando sólidos tridimensionais, nos quais a estrutura das lamelas permanece preservada [223,224]. Entretanto, muitas vezes são empregados agentes direcionadores de estrutura, escolhidos de acordo com o zeólito pretendido; além de quase sempre ocorrer completa dissolução da fase precursora antes da cristalização da fase final. Esses fenômenos têm sido amplamente estudados, principalmente para conversões interzeolíticas [114,225,226], podendo ser extrapolados para transformações partindo de silicatos lamelares.

Na obtenção de estruturas zeolíticas por condensação topotática, em primeiro lugar os cátions presentes do espaço interlamelar do silicato lamelar são trocados por íons orgânicos, que agirão como agente direcionadores de estrutura [223]. A posterior calcinação do material trocado leva a condensação das lamelas, gerando um novo sólido tridimensional, em que as lamelas da estrutura precursora permanecem preservadas [223]. Mais do que isso, de acordo com a IUPAC uma transição pode ser chamada de topotática quando a rede cristalina da fase produto exibe uma ou mais orientações cristalograficamente equivalentes à da fase precursora [227].

O material RWR, também conhecido como RUB-24, é um caso clássico de zeólito obtido por condensação topotática, nesse caso partindo do lamelar Na-RUB-

18. Foi sintetizado pela primeira vez por Gies *et al.* [30], que usaram como agente direcionador de estrutura o íon trietilenotetramônio. É preciso dizer que o RWR geralmente apresenta uma quantidade considerável de defeitos em função de uma condensação incompleta, empilhamento desordenado das lamelas e possível condensação intralamelar [223]. Em trabalho posterior, Ikeda *et al.* [228] obtiveram o RWR seguindo o mesmo procedimento sintético, mas utilizando hidróxido de tetrametilamônio. Após a troca iônica, ainda fizeram um tratamento com ácido acético e verificaram que o material final, obtido depois da calcinação, apresentou maior cristalinidade [228]. De acordo com os autores, esse resultado deveu-se ao bom empilhamento das lamelas observado no material trocado com tetrametilamônio [228]. Em tempo, Asakura *et al.* [229] sintetizaram a estrutura RWR através de um procedimento em que a condensação e eliminação do agente direcionador de estrutura ocorrem separadamente, utilizando N-metilformamida.

Também pode ser feita a condensação topotática dos silicatos lamelares após a funcionalização da superfície de suas lamelas. Os grupos alquil de um agente sililante pendente na superfície sofrem hidrólise dando origem a novos grupos silanóis. Mais uma vez, a etapa de calcinação leva a condensação das lamelas. Através desse procedimento, Asakura *et al.* [21] preparam o sólido IEZ partindo do silicato lamelar RUB-51. Para tanto utilizaram tetraclorosilano para a silanização, com diclorometano como solvente, e uma mistura de água e DMSO para a etapa de hidrólise, seguida de calcinação [21] (Figura 22).



**Figura 22.** Representação da formação do sólido IEZ a partir do silicato lamelar RUB-51. Adaptada de Asakura *et al.* [21].

Selvam *et al.* [230] foram dos primeiros a tentar compreender a conversão hidrotérmica de silicatos lamelares a zeólitos. Estudaram a síntese do zeólito mordenita utilizando a magadiita como estrutura precursora na presença de hidróxido de tetraetilamônio como agente direcionador de estrutura. A suspensão formada por água, hidróxidos de sódio, potássio, e tetraetilamônio e magadiita foi agitada por cerca de 45 min, sendo adicionado aluminato de sódio e a agitação mantida por mais 1 h. O gel obtido foi levado a tratamento hidrotérmico por 24 h, a 175 °C, sendo o sólido final lavado, seco e calcinado por 12 h, a 550 °C.

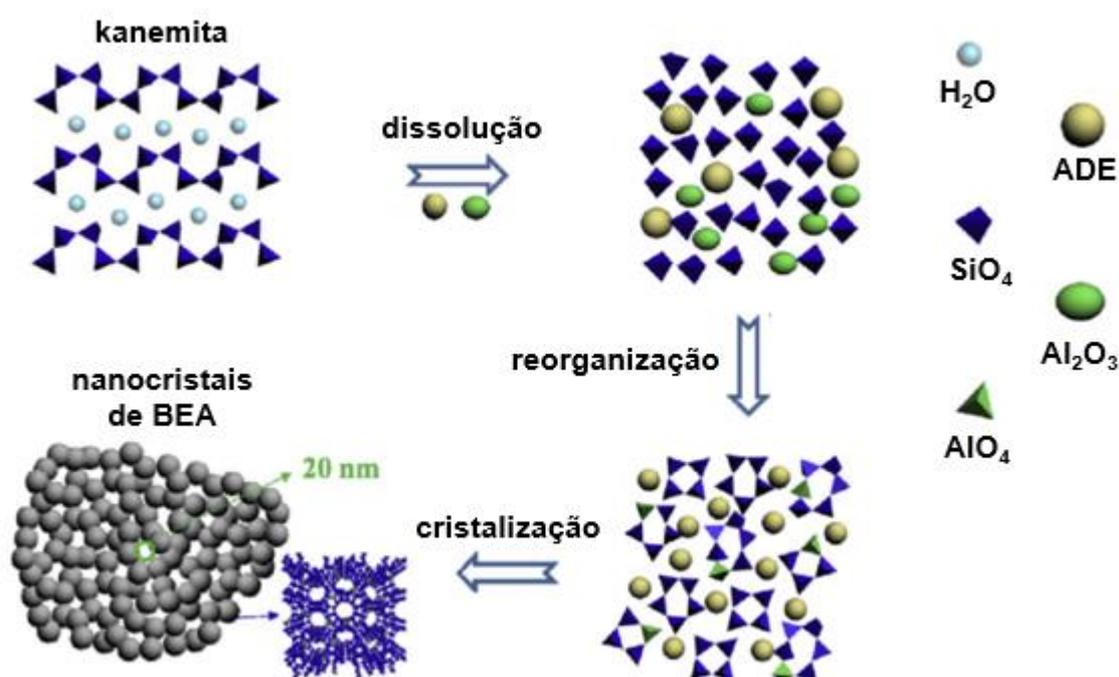
Os autores mapearam a transformação e viram que, com o aquecimento, há dissolução da magadiita no pH do meio reacional, que contém íons tetraetilamônio e espécies de alumínio disponíveis, permitindo a cristalização da mordenita [230]. Ao mesmo tempo, ocorre troca iônica dos íons sódio da magadiita não dissolvida pelos mesmos íons tetraetilamônio, que se tornam escassos na fase líquida e cessam a obtenção da mordenita, uma vez que a troca iônica é um processo muito mais rápido que a cristalização de zeólitos [230]. Esse fenômeno ocorre nas primeiras horas de tratamento hidrotérmico, sendo que, após 12 h, a dissolução da magadiita trocada aumenta a quantidade de íons tetraetilamônio e espécies de silício disponíveis no meio, contribuindo para o crescimento dos cristais de mordenita já formados [230].

Shi *et al.* [231] também prepararam o zeólito mordenita a partir do silicato lamelar magadiita. Para tanto utilizaram a cicloexilamina como agente direcionador de estrutura e variaram diversos parâmetros reacionais, como o tempo de reação, a influência de íons sódio e potássio e as razões molares  $H_2O/SiO_2$  e  $ADE/SiO_2$  [170]. Por sua vez, Wang *et al.* [232] utilizaram a magadiita como precursora dos zeólitos ofretita, mordenita e ZSM-5 utilizando diferentes íons tetraquilamônio ( $TMA^+$ ,  $TEA^+$ ,  $TPA^+$  e  $TBA^+$ ). Em todos os casos foi observada a recristalização do silicato lamelar.

São muitos os trabalhos na literatura que descrevem a preparação e zeólitos a partir da conversão da magadiita, principalmente por este ser um material de fácil obtenção e síntese bem estabelecida. Pal-Borbély *et al.* [233] relataram a síntese da ferrierita usando piperidina como agente direcionador de estrutura a partir da magadiita com alumínio incorporado. Por sua vez, Feng *et al.* [234] descreveram a conversão da magadiita à silicalita-1 utilizando vários parâmetros de síntese diferentes. [Al]-BEA e [Al,B]-BEA também foram produzidos a partir da magadiita em sua forma sódica na presença de hidróxido de tetraetilamônio [235]. Adicionalmente, outros exemplos incluindo o ZSM-12, ZSM-39, ZSM-48, EU-2, FU-1 e SSZ-15 são

conhecidos como sintetizados da magadiita na presença de bis-1,4-diquinuclidíniobutano, N,N,N-trimetilfurfurilamônio, etil-trimetilamônio, hexametônio e N,N,N-trimetil-ciclopentilamônio, respectivamente [236-238]. Mais recentemente, os zeólitos ferrierita e ZSM-5 ainda foram obtidos a partir da magadiita utilizando 1,6-hexametilenodiamina como agente direcionador de estrutura [239]

Uma transformação interessante foi relatada por Huang *et al.* [240], que conseguiram sintetizar o zeólito BEA hierárquico a partir do silicato lamelar kanemita (Figura 23). O gel reacional foi preparado com a mistura de hidróxido de sódio e tetraetilamônio, nitrato de alumínio, água destilada e kanemita, sendo levado a tratamento hidrotérmico por 0-24 h, a 170 °C. O resultado foram cristais de dimensões nanométricas e topologia BEA [233] (Figura 23). Esse zeólito, como muitos outros, independentemente do tamanho de seus cristais, exibe microporosidade; no entanto, a forma agregada dos pequenos nanocristais foi capaz de proporcionar características mesoporosas, visualizadas pelas isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> [240].



**Figura 23.** Transformação hidrotérmica do silicato lamelar kanemita em zeólito BEA hierárquico. Adaptada de Huang *et al.* [240].

A conversão de silicatos lamelares na ausência de agentes direcionadores de estrutura, mas utilizando sementes do zeólito pretendido também é conhecida. Utilizando essa estratégia, Zhang *et al.* [241] conseguiram obter a estrutura BEA a partir da magadiita. A variação da razão NaOH/SiO<sub>2</sub> de 0,48 para 1,20 levou a

contaminação com zeólito P, enquanto um aumento da temperatura de 115 para 145 °C levou a contaminação com mordenita [241]. Por fim, a quantidade de sementes de BEA também exerceu influência sobre o resultado final. Se à mistura reacional são adicionados 5 % (m/m) de BEA, a mordenita novamente aparece como fase contaminante, o mesmo ocorre para a quantidade de 15 % (m/m), sendo o zeólito BEA puro obtido apenas em 35 % (m/m) [241]. É interessante notar que as estruturas BEA e MOR partilham da unidade básica *mor (t-tes)*, fator relevante na conversão entre essas estruturas. Sabendo que a cristalização da mordenita é mais rápida, é possível que pequenas quantidades de BEA forneçam as unidades necessárias para a sua formação e crescimento imediatos [241].

Finalmente, também foi possível sintetizar zeólitos a partir de silicatos lamelares tanto na ausência de agentes direcionadores de estrutura, quanto na ausência de sementes. Ramos *et al.* [242] partiram do lamelar Na-RUB-18 e obtiveram mordenita apenas na presença de hidróxido de sódio e uma fonte de alumínio. A cristalização do precursor, conduzida a 100 °C, foi interrompida no sétimo dia de tratamento hidrotérmico, sendo adicionado isopropóxido de alumínio ao meio, em razão molar Si/Al igual a 30. Foi então realizada uma segunda etapa de cristalização, na mesma temperatura, por períodos que variaram entre 168 e 336 h. Os autores sugeriram que o alumínio atua como ativador das lamelas, e sabendo também que o Na-RUB-18 e a mordenita partilham na unidade *mor(t-tes)*, é possível que ambos sejam fatores determinantes na transformação entre essas estruturas [242].

Mais recentemente, Wang *et al.* [243] relataram a obtenção do zeólito L a partir da conversão da magadiita sem agentes direcionadores de estrutura ou sementes. A cristalização da fase zeolítica foi acompanhada por difração de raio X, que mostrou a dissolução da fase precursora após 2 h de tratamento hidrotérmico [243]. Espectros no infravermelho e Raman indicaram que parte dos anéis de seis membros da magadiita, observados em 618 cm<sup>-1</sup>, permanecem mesmo com a perda de organização à longa distância [243]. Depois de 3 h de cristalização, essa banda se desloca para 608 cm<sup>-1</sup>, uma vez que os anéis de seis membros do zeólito L são duplos e conectam duas cavidades cancrinitas [243]. Por sua vez, os anéis de quatro e oito membros característicos do zeólito L aparecem em 498 e 220 cm<sup>-1</sup> depois de 3 e 4 h, respectivamente, mostrando a formação progressiva da fase zeolítica, que alcança o máximo de cristalinidade em 12 h de tratamento hidrotérmico [243].

## Capítulo 2

### Objetivos

Dadas as propriedades intrínsecas dos silicatos lamelares e a possibilidade de sua aplicação como precursores de estruturas zeolíticas, o principal objetivo desse trabalho foi investigar e compreender os mecanismos envolvidos na conversão hidrotérmica do lamelar Na-RUB-18 no zeólito mordenita, transformação que ocorreu através de crescimento topotático. Os parâmetros avaliados foram o tempo de cristalização, a quantidade de alumínio presente no gel de síntese e a origem desse heteroátomo. Foram empreendidas conversões com alumínio proveniente do próprio precursor lamelar, usando Na-[Al]-RUB-18, e também advindo de uma fonte externa, no caso o isopropóxido de alumínio, usando ambos Na-RUB-18 e Na-[Al]-RUB-18.

## **1. Preparação dos materiais**

### **1.1 Síntese do silicato lamelar Na-RUB-18**

Para a síntese do silicato lamelar Na-RUB-18, primeiramente é preparada uma solução aquosa de metassilicato de sódio através da dispersão de sílica (Aerosil 200, Sigma-Aldrich) numa solução de hidróxido de sódio (Emsure) preparada com água destilada, na seguinte razão molar: 0,10 NaOH : 0,05 SiO<sub>2</sub> : 1,36 H<sub>2</sub>O [242]. A suspensão é submetida a agitação mecânica por cerca de 15 min e então transferida para um copo de Teflon dentro de uma autoclave de aço inoxidável, e submetida a tratamento hidrotérmico a 100 °C, por 24 h. Em seguida, 0,16 mol de sílica são adicionados lentamente ao metassilicato de sódio mantendo agitação mecânica constante até a obtenção de um gel viscoso e homogêneo, novamente transferido para um copo de teflon dentro de uma autoclave de aço inoxidável, e submetido a tratamento hidrotérmico a 100 °C, por 336 h. O sólido obtido foi lavado com água destilada até pH neutro, sendo seco à temperatura ambiente.

### **1.2 Síntese do metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18**

A síntese do metalossilicato Na-[Al]-RUB-18 seguiu o procedimento de incorporação pós-síntese descrito por Ramos *et al.* [73], dividido em 2 etapas. A primeira delas é a obtenção do silicato lamelar Na-RUB-18, conforme 1.1. A segunda etapa consiste na mistura de isopropóxido de alumínio (Alfa Aesar, 98+%) com Na-RUB-18 em concentrações apropriadas para obter as razões Si/Al de 15, 30 e 60. A mistura é homogeneizada com pistilo e almofariz e, em seguida, dispersa em uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, mantendo a proporção 10,0 mL de solução / g de Na-RUB-18. A mistura é mantida sob agitação magnética por cerca de 15 min, transferida para um copo de Teflon dentro de uma autoclave de aço inoxidável, e então submetida a tratamento hidrotérmico a 100 °C, por 336 h. O sólido obtido foi lavado com água destilada até pH neutro, sendo seco à temperatura ambiente. As amostras foram chamadas de RX\_Y, em que X é a razão molar Si/Al no gel e Y no material final.

### **1.3 Tratamento hidrotérmico das amostras Na-RUB-18 e Na-[Al]-RUB-18 para a obtenção de estruturas zeolíticas**

Para a conversão hidrotérmica do silicato lamelar Na-RUB-18 e do metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18 (R30\_32) em estruturas zeolíticas, foi preparada uma mistura dos precursores e isopropóxido de alumínio (Alfa Aesar, 98+%), em quantidades apropriadas para obter as razões Si/Al de 5, 10, 20 e 30. Também foi realizada síntese na ausência de alumínio. A mistura é homogeneizada com pistilo e almofariz e, em seguida, dispersa em uma solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, mantendo a proporção de 1,5 mL de solução / g de precursor. Em seguida é adicionado um volume de 0,40 mL de água destilada para essas mesmas quantidades. A mistura é agitada mecanicamente por 10 min até a obtenção de um gel homogêneo, que é transferido para um copo de Teflon dentro de uma autoclave de aço inoxidável, e então submetida a tratamento hidrotérmico a 140 °C, por 3-48 h. Não são utilizadas sementes de estruturas zeolíticas nem tampouco moléculas orgânicas como agentes direcionadores de estrutura. O sólido obtido foi lavado com água destilada até pH neutro, sendo seco à temperatura ambiente. As amostras foram chamadas de MY\_Z e MX\_Y\_Z, em que X é a razão molar Si/Al do precursor, Y é a razão Si/Al no gel de síntese e Z é o tempo de cristalização do material.

### **1.4 Troca iônica e tratamento térmico das amostras Na-RUB-18, Na-[Al]-RUB-18 e MOR para obtenção de materiais ácidos**

As amostras de Na-RUB-18, Na-[Al]-RUB-18 e MOR preparadas segundo 1.1, 1.2 e 1.3, respectivamente, foram dispersas em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>Cl (Synth, 99,5 %) para troca dos íons Na<sup>+</sup> por NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, respeitando a proporção de 100 mL de solução / g de amostra. O sistema permaneceu sob agitação magnética por 3 h, à temperatura ambiente. O sólido foi então filtrado e lavado com água destilada até que a água de lavagem resultasse negativo para o teste de íons Cl<sup>-</sup>. O procedimento de troca iônica foi realizado em triplicata. Após a troca iônica, as amostras foram submetidas a tratamento térmico para decompor os íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e obter a forma ácida dos materiais. As amostras foram aquecidas a 1 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub> (10 mL min<sup>-1</sup>) até 350 °C para os lamelares ou 450 °C para os zeólitos; o gás foi então trocado por O<sub>2</sub> e as amostras foram mantidas à mesma temperatura por 3h (mesma vazão).

## 2. Caracterização dos materiais

### 2.1 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram feitas em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 7000, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$ ) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA com monocromador de grafite. Todas as medidas foram coletadas na faixa de  $1,5$  a  $55^\circ 2\theta$ , utilizando uma velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , em temperatura ambiente e fendas de entrada e espalhamento de  $0,5 \text{ mm}$ .

### 2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Nicolet 6700 com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 128 varreduras. O preparo das amostras foi feito por diluição em KBr sólido na concentração de  $0,125\%$  (m/m) e prensadas (5 ton por 10s) para obtenção das pastilhas.

### 2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido dos núcleos de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$

Os espectros no estado sólido foram obtidos por acondicionamento das amostras em rotores de zircônia em um equipamento Bruker Avance II+ 400 MHz. Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  desacoplados do próton foram obtidos a  $79,49 \text{ MHz}$ , usando frequência de rotação de  $10 \text{ kHz}$  e pulso de  $\pi/2$  ( $6,25 \mu\text{s}$ ) com intervalo de  $60 \text{ s}$ , utilizando caolinita como referência a  $-91,2 \text{ ppm}$ . Os espectros de  $^{27}\text{Al}$  desacoplados do próton foram obtidos com frequência de rotação de  $10 \text{ kHz}$  e pulso de  $\pi/12$  ( $0,35 \mu\text{s}$ ) com intervalo de  $2 \text{ s}$ , utilizando solução ácida de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  como referência  $0 \text{ ppm}$ . Também foram obtidos espectros de  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS com campo magnético de  $9,4 \text{ T}$ ,  $400,13 \text{ MHz}$  para a frequência  $^1\text{H}$  e  $79,48 \text{ MHz}$  para a frequência  $^{29}\text{Si}$ . Os espectros foram adquiridos com frequência de rotação de  $10 \text{ MHz}$ , pulso de  $\pi/2$  ( $2,50 \mu\text{s}$ ) para  $^1\text{H}$  e tempo de contato de  $5 \text{ ms}$  com  $^{29}\text{Si}$ , com intervalo de  $1 \text{ s}$ .

## 2.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) em solução do núcleo de $^{29}\text{Si}$

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  em solução foram obtidos em um equipamento Bruker Avance III, com campo magnético de 11,7 T e desacoplamento durante a aquisição para eliminação do efeito nOe (nuclear Overhauser effect), possibilitando a comparação entre as intensidades relativas. Tais espectros foram obtidos na frequência de ressonância de 99.31 MHz, pulso de  $\pi/2$  (11,5  $\mu\text{s}$ ) com intervalo de 60 s. As medidas foram feitas em tubo e capilar de quartzo preenchido com água deuterada para possibilitar o “lock” e o “shimming”. O campo foi referenciado externamente com uma solução de TMS em  $\text{CDCl}_3$  0,1 % (m/m).

## 2.5 Fluorescência de raios X (FRX)

As amostras foram analisadas por um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda, Shimadzu, modelo XRF1800. A fonte de raios X utilizada foi ródio, a uma voltagem de 40 kV e corrente de 95 mA, sob vácuo, com rotação da amostra, em modo de varredura contínuo, a uma velocidade de  $8^\circ \text{ min}^{-1}$ , em passo de  $0,1^\circ$ . Usou-se o cálculo de parâmetros fundamentais para a determinação da concentração dos elementos.

## 2.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD- $\text{NH}_3$ )

As curvas de TPD- $\text{NH}_3$  foram obtidas em um equipamento Quantachrome TPD/TPR ChemBet-3000. Aproximadamente 100 mg de amostra foram dispostos em um reator de quartzo e tratadas por 1 h a  $250^\circ\text{C}$  para os lamelares ou  $500^\circ\text{C}$  para os zeólitos sob vazão de He ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ). Sequencialmente, a amostra foi resfriada a  $100^\circ\text{C}$  e saturada com  $\text{NH}_3/\text{He}$  (4 vol%) por 1 h; a amônia fisissorvida foi removida por uma vazão de He ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) por mais 1 h. Finalmente, a amostra foi levada até  $400^\circ\text{C}$  para os lamelares ou  $500^\circ\text{C}$  para os zeólitos ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) sob vazão de He ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) e a dessorção de amônia foi monitorada utilizando um detector de condutividade térmica (TCD).

## 2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

O hábito dos cristais das amostras foi analisado por um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6360LV, operado numa voltagem de aceleração de 15,0 kV; e por um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo Quanta 250 (FEI Co., USA), operado numa voltagem de aceleração de 10,0 kV, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva Oxford X-MAX50 (Oxford, UK). Antes da análise, as amostras foram dispersas em acetona, sonicadas e depositadas em um porta-amostras sobre fita de carbono e mica e então metalizadas com uma camada de irídio num instrumento Bal-Tec MD020 (Balzer).

### 3. Atividade catalítica dos materiais

As reações de desidratação de etanol foram empreendidas em um reator catalítico Microactivity-Effi, PID Eng&Tech, modelo MAEPGLIM3, a uma temperatura de 150 °C para amostra H-MOR. Os produtos da conversão de etanol foram determinados e quantificados por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu (GCMS-QP2010 Ultra) equipado com uma coluna HP-Plot Q (30m x 0.32 mm x 20 µm) e um detector BID. Cerca de 100 mg de amostra foram secas a 500 °C durante 1 h sob vazão de N<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>). Finalmente, a temperatura foi ajustada para 150 °C e uma vazão de He (20 mL min<sup>-1</sup>) foi passado por um saturador contendo etanol líquido (EMSURE, ≥99,9%), com uma velocidade espacial de 5828 h<sup>-1</sup>.

**Tabela 1.** Condições empregadas na reação de desidratação de etanol.

Parâmetro	Valor
Vazão do gás de arraste (He)	20 mL min <sup>-1</sup>
Porcentagem de etanol no He	3,1 %
Temperatura do saturador	10 °C
Temperatura do injetor	150 °C
Massa de amostra	100 mg
Temperatura dos testes	150 °C

A conversão de etanol e a seletividade a eteno e a outros produtos foram calculadas como segue [244-246]:

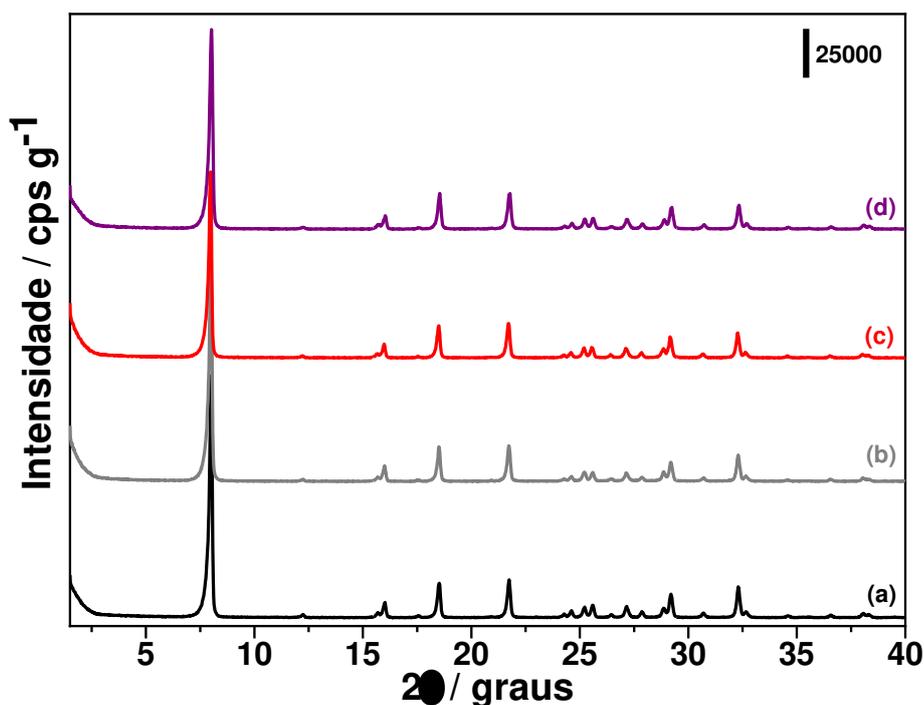
$$\text{Conversão}_{(EtOH)} = \frac{(n_{E(E)} - n_{E(S)})}{n_{E(E)}}$$
$$\text{Seletividade}_{(A)} = \frac{n_A}{(n_{E(E)} - n_{E(S)})} \times \frac{e}{a}$$

Em que  $n_{E(E)}$  e  $n_{E(S)}$  são o número de mols de etanol entrando e saindo do reator, respectivamente; enquanto  $n_A$  é o número de mols de produto  $A$ . Por sua vez,  $e$  e  $a$  são os coeficientes estequiométricos de etanol e de produto  $A$ , respectivamente.

## 1. Silicato lamelar Na-RUB-18 e metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18

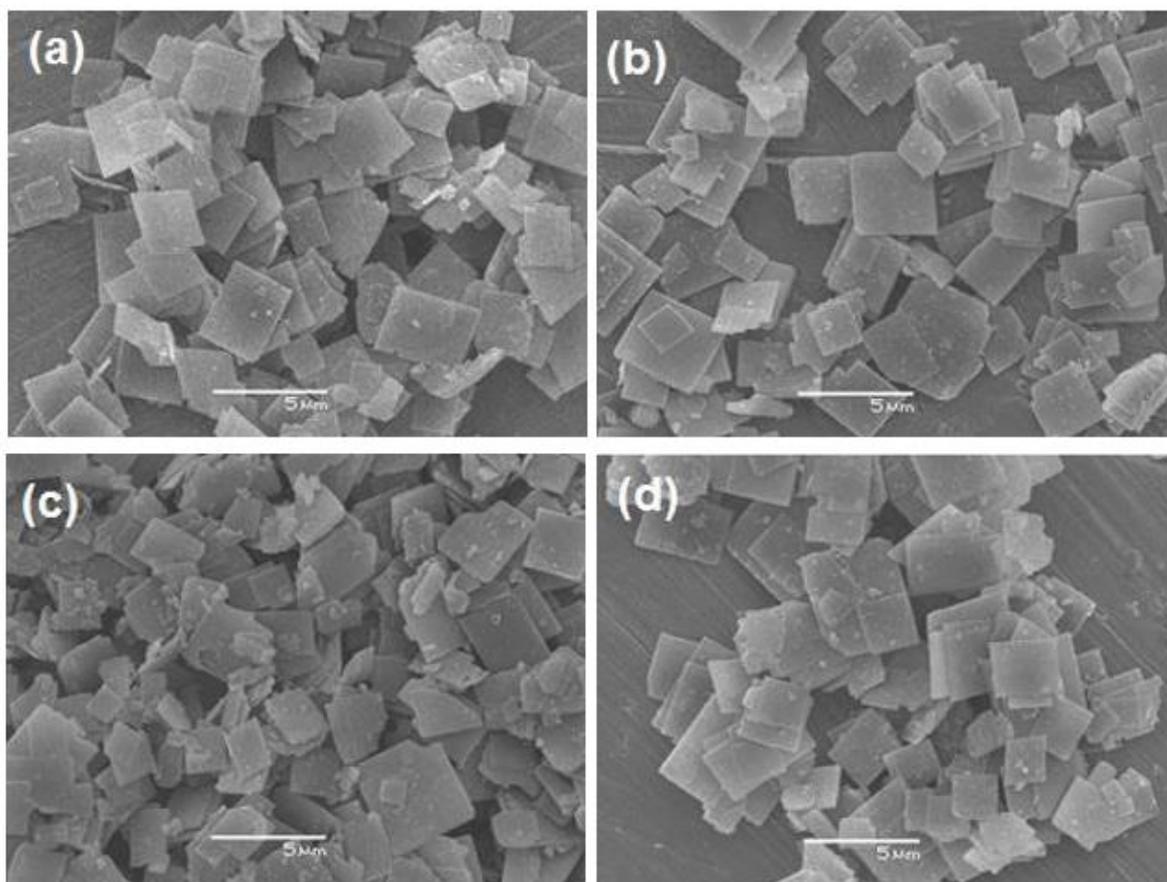
### 1.1 Organização à longa distância

Os difratogramas de raios X das amostras de Na-RUB-18 e Na-[Al]-RUB-18, nas diferentes razões molares Si/Al utilizadas, encontram-se dispostos na Figura 24. Os difratogramas apresentados são coerentes com o perfil típico do silicato lamelar Na-RUB-18 [247,248], com a presença do pico característico em  $8,02^\circ 2\theta$  ( $d=1,02$  nm) correspondente ao plano de difração (004) e indicador do empilhamento das placas ao longo da direção  $c$  [247]. É importante destacar que o procedimento pós-síntese de incorporação de alumínio às lamelas do Na-RUB-18 não leva a amorfização ou modificação da estrutura cristalina. A análise elementar por fluorescência de raios X mostrou que os sólidos obtidos a partir de géis com razão molar Si/Al igual a 15, 30 e 60 apresentaram valores de 22, 32 e 47, respectivamente. Parece haver um limite de incorporação, tanto para razões mais baixas, quanto para razões mais altas; uma vez que não foram atingidos valores inferiores a 22, nem superiores a 47.



**Figura 24.** Difratogramas de raios X das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15\_22, (c) R30\_32 e (d) R60\_47.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dispostas na Figura 25, mostram que o procedimento pós-síntese de incorporação de alumínio não leva a alterações morfológicas ou dimensionais nas lamelas do Na-RUB-18. É possível verificar que as amostras de Na-[Al]-RUB-18, na Figura 25 (b-d) apresentaram a mesma morfologia de placas tetragonais, com dimensões de 1-5  $\mu\text{m}$ , característica da versão silícica [30,57], Figura 25 (a), independentemente da quantidade de alumínio incorporado.

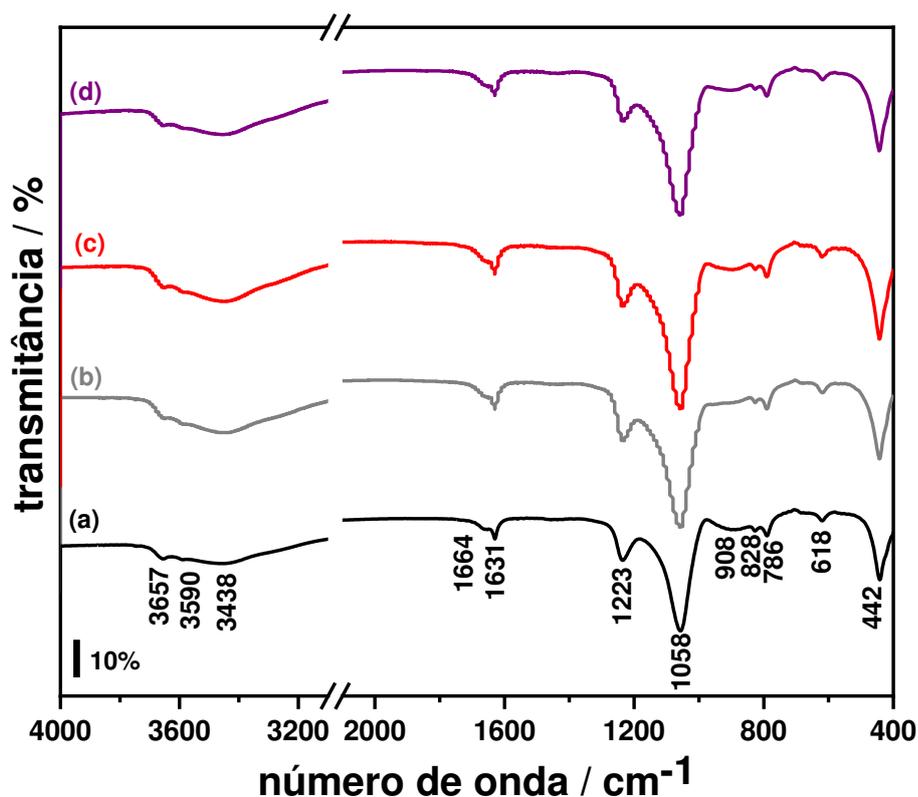


**Figura 25.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15\_22, (c) R30\_32 e (d) R60\_47.

## 1.2 Organização à curta distância

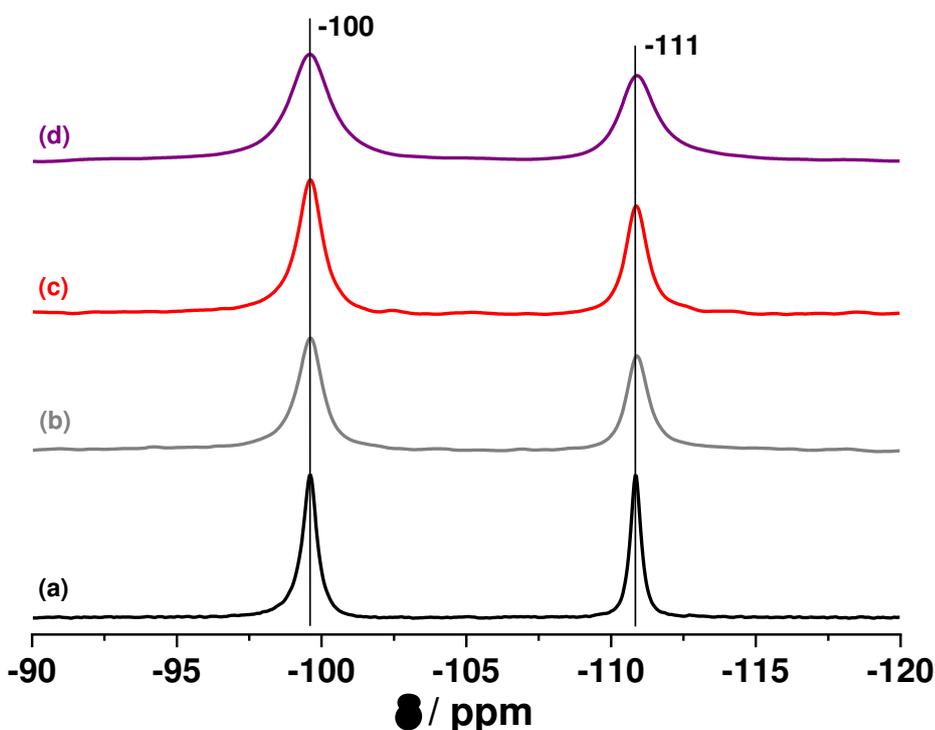
Os espectros de FTIR das amostras de Na-RUB-18 e Na-[Al]-RUB-18 são apresentados na Figura 26. As bandas na região de 1300-400  $\text{cm}^{-1}$  desses materiais referem-se às vibrações internas dos tetraedros  $[\text{TO}_4]$ , àquelas primárias e relativas às unidades básicas de construção. É possível verificar que a inserção de alumínio à estrutura do Na-RUB-18 não levou a nenhuma alteração à curta distância, uma vez

que todas as amostras possuem as mesmas bandas, algumas vezes com deslocamentos menores do que a resolução usada na medida. As duas bandas intensas em torno de 1058 e 1223  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramentos antissimétricos de tetraedros  $[\text{TO}_4]$  e ligações T-O-T sensíveis à estrutura desses sólidos, respectivamente [249]. As vibrações em torno de 828 e 786  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas a estiramentos simétricos das ligações internas e externas dos tetraedros  $\text{TO}_4$  [247]. Ainda a banda intensa em torno de 442  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação T-O-T. Em 618  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda relacionada a vibrações das cavidades de quatro anéis de cinco membros  $[\text{5}^4]$  característico das lamelas do Na-RUB-18 [249]. As duas bandas em 1664 e 1631  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a deformações das moléculas de água. A primeira é característica de moléculas de água coordenadas a íons sódio no espaço interlamelar [250]. Já a segunda está relacionada a moléculas de água envolvidas em ligações de hidrogênio com as primeiras [250]. A banda larga em torno de 908  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a estiramentos Si-O dos grupos silanóis em extensivas ligações de hidrogênio na superfície das lamelas [73].



**Figura 26.** Espectros de FTIR das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15\_22, (c) R30\_32 e (d) R60\_47.

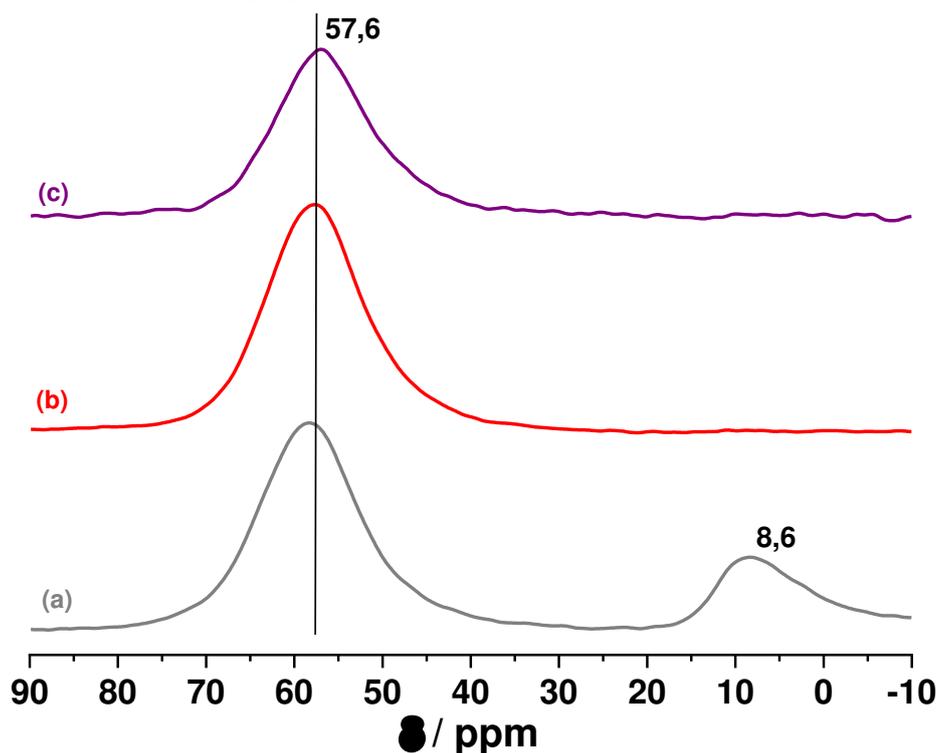
Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras de Na-RUB-18 e Na-[Al]-RUB-18 encontram-se na Figura 27. O núcleo de silício mostrou que a incorporação de alumínio às lamelas do Na-RUB-18 não provocou modificações significativas na posição do deslocamento químico dos sítios de silício e não proporcionou a criação de sítios diferentes dos já existentes. Todas as amostras apresentaram um sinal em -100 ppm, atribuído a sítios  $\text{Q}^3$  ( $(\text{O}_4\text{Si})_3\text{Si-OH}$  ou  $(\text{O}_4\text{Si})_3\text{Si}(\text{O}^-\text{Na}^+)$ ), e outro sinal em -111 ppm, atribuído a sítios  $\text{Q}^4$  ( $(\text{O}_4\text{Si})_4\text{-Si}$ ), ambos característicos desse silicato lamelar [25,82]. É possível observar que os sinais desses sítios estão alargados nas amostras com alumínio incorporado, o que pode ser atribuído a distorções nos tetraedros, provavelmente ligações com diferentes ângulos de ligação.



**Figura 27.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15\_22, (c) R30\_32 e (d) R60\_47.

Já os espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras de Na-[Al]-RUB-18 encontram-se na Figura 28. O núcleo de alumínio mostrou de forma contundente que o alumínio foi incorporado à estrutura do Na-RUB-18 em todas as amostras, uma vez que apresentaram um sinal na região de 57,6 ppm, atribuído a alumínios em coordenação tetraédrica [29,251]. Na literatura, entretanto, a incorporação de alumínio pós-síntese a peneiras moleculares sempre leva à geração de espécies extra-rede

[252-254]. Quando grandes quantidades de alumínio foram utilizadas, no caso do gel com razão molar Si/Al igual a 15 (que resultou num sólido de razão 22), sítios de alumínio octaédrico também apareceram, evidenciados pelo sinal em torno de 8,6 ppm [29]. Quando da incorporação de alumínio à magadiita, outro silicato lamelar como o Na-RUB-18, o mesmo sinal foi visualizado; experimentos de 2D-3QMAS-RMN mostraram que pode estar relacionado a um sítio hidratado, isto é, localizado na superfície das lamelas [78].

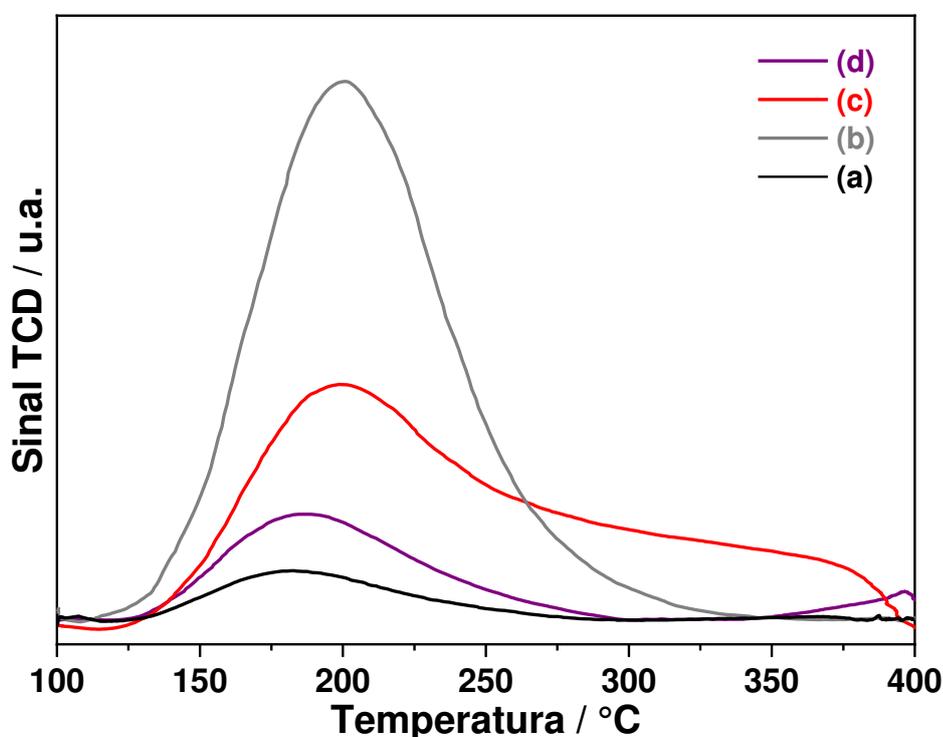


**Figura 28.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras de Na-[Al]-RUB-18: (a) R15\_22, (b) R30\_32 e (c) R60\_47.

### 1.3 Características ácidas

A acidez dos sítios de alumínio gerados nas amostras de Na-[Al]-RUB-18 foi avaliada através da dessorção termoprogramada de amônia das formas ácidas desses materiais. As curvas obtidas encontram-se na Figura 29 e apresentam um sinal alargado centralizado na região de 180 a 200 °C, um indício da presença de sítios com acidez fraca a moderada [255]. Ainda, a amostra R30\_32, diferentemente das demais, mostrou um decaimento mais brando em altas temperaturas, configurando a existência de sítios ácidos mais fortes [255]. Apesar de as amostras R15\_22 e R30\_32 não apresentarem razões molares Si/Al tão discrepantes, as curvas

mostraram que os sítios de alumínio gerados não possuem a mesma natureza. Tendo em mente que a amostra R15\_22 possui uma certa quantidade de alumínio em sítios octaédricos, o comportamento da amostra R30\_32 pode estar relacionado à disposição dos heteroátomos na rede, isto é, sua localização e proximidade, uma vez que a acidez está relacionada a geometria e grau de distorção dos sítios. A amostra R60\_47, por sua vez, apresentou um pico menos intenso na região de 180 a 200 °C, que fica ainda mais discreto para o precursor Na-RUB-18. Os resultados são condizentes com as características ácidas desses materiais, uma vez que a quantidade de sítios ácidos, que é proporcional a área integrada das curvas, diminui com a razão molar Si/Al, como pode ser visto na Tabela 3.



**Figura 29.** Curvas de TPD-NH<sub>3</sub> das formas ácidas das amostras de (a) Na-RUB-18 e (b-d) Na-[Al]-RUB-18: (b) R15\_22, (c) R30\_32 e (d) R60\_47.

**Tabela 3.** Quantidade de sítios ácidos das amostras de H-RUB-18 e H-[Al]-RUB-18.

Amostra	Sítios ácidos / $\mu\text{mol g}^{-1}$
H-R15_22	97,8
H-R30_32	78,3
H-R60_47	44,3
H-RUB-18	11,1

\* valores obtidos por TPD-NH<sub>3</sub>

## 2. Sólidos obtidos a partir da conversão do silicato lamelar Na-RUB-18 e do metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18

### 2.1 Aspectos da síntese

A conversão hidrotérmica do silicato lamelar Na-RUB-18 e do metassilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18, em diferentes tempos de reação e razões molares Si/Al, levou à cristalização de sólidos com características zeolíticas, puros ou não. A principal estrutura obtida foi a mordenita, identificada como fase pura, misturada ao precursor lamelar ou, ainda, aos zeólitos Na-P1 e ZSM-34.

Ramos *et al.* [165] já relataram a obtenção da mordenita a partir do Na-RUB-18, partindo do gel de síntese do próprio precursor lamelar na metade do seu tempo de cristalização, i.e., 7 dias. Nessa situação, a autoclave era resfriada e aberta, a fonte de alumínio adicionada ao meio, e a cristalização prosseguia por mais 7-14 dias. Para evitar influências laterais de espécies de silicatos presentes na água mãe de reação, a rota sintética proposta neste trabalho parte dos precursores lamelares na situação de máxima cristalinidade. Tanto o Na-RUB-18 como o Na-[Al]-RUB-18 foram adicionados ao gel de síntese depois de 14 dias de cristalização, separação da água mãe e lavagem para abaixamento do pH, de cerca de 12,9 até a neutralidade.

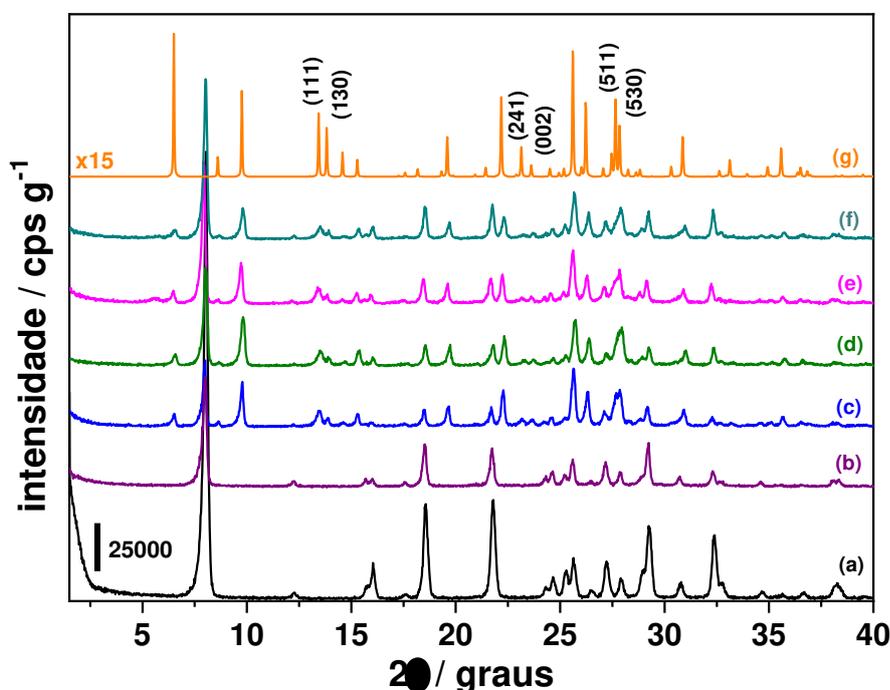
A mistura reacional é composta pelo precursor lamelar, Na-RUB-18 ou Na-[Al]-RUB-18, isopropóxido de alumínio, água destilada e solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. A razão molar OH/Si é sempre igual a 1,3, sendo o pH em torno de 13,3. Se a razão molar Si/Al é 30, 20, 10 ou 5, a razão molar Na/Al fica igual a 47,0, 31,5, 15,8 e 7,9, respectivamente. Não são utilizadas sementes de estruturas zeolíticas nem tampouco moléculas orgânicas como agentes direcionadores de estrutura.

Existem inúmeras rotas sintéticas convencionais para a obtenção da mordenita. Geralmente, ela é sintetizada em 24 h de reação, a 170 °C, com rendimento em torno de 57% (mol/mol de SiO<sub>2</sub>) [256]. Através do procedimento proposto foi possível obter a mordenita pura já em 12 h de reação, conduzida a 140 °C, partindo de um gel com razão molar Si/Al igual a 20, sendo utilizado o precursor silícico. O rendimento, nos mesmos termos, alcançou 65% nessa situação. Dessa forma, o método é mais vantajoso por levar à obtenção de uma maior quantidade de mordenita consumindo menos energia, uma vez que emprega menor tempo e temperatura para a sua cristalização.

## 2.2 Organização à longa distância

Os perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas a partir dos precursores Na-RUB-18 e Na-[Al]-RUB-18 (R30\_32) com razões molares Si/Al iguais a  $\infty$ , 30, 20, 10 e 5 encontram-se dispostos nas Figuras 30-38. A curva do precursor lamelar Na-RUB-18 foi adicionada aos gráficos para comparação, além das curvas simuladas dos zeólitos mordenita e Na-P1, quando conveniente.

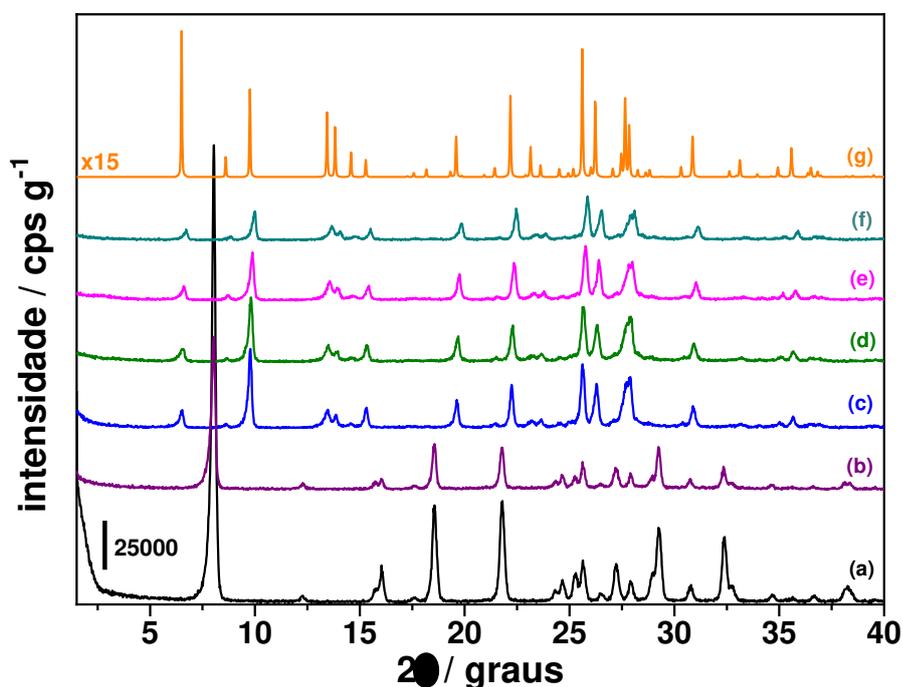
Quando da razão molar Si/Al igual a 30, partindo do precursor silícico, pode-se observar na Figura 30 que não há qualquer indício de conversão até 9 h de tratamento hidrotérmico, permanecendo o perfil do Na-RUB-18 cristalino. Em 12 h, é alcançada uma mistura de fases, coexistindo picos característicos do precursor lamelar e do zeólito mordenita [86] o que fica claro pela presença dos sinais dos dois sólidos em  $8,1^\circ 2\theta$  referente ao Na-RUB-18 e em  $9,8^\circ 2\theta$  da mordenita. Aparentemente, essa situação não se altera com o avanço da cristalização, permitindo afirmar que o mesmo perfil é obtido até 48 h, sem a intensificação de nenhuma das fases. Dessa forma, é plausível concluir que a quantidade de alumínio adicionada ao gel não foi suficiente para levar a uma transformação extensiva, convertendo apenas parte do Na-RUB-18.



**Figura 30.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 30: (a) Na-RUB-18, (b) M30\_9h, (c) M30\_12h, (d) M30\_18h, (e) M30\_24h e (f) M30\_48h. Também (g) a curva simulada do zeólito mordenita [86].

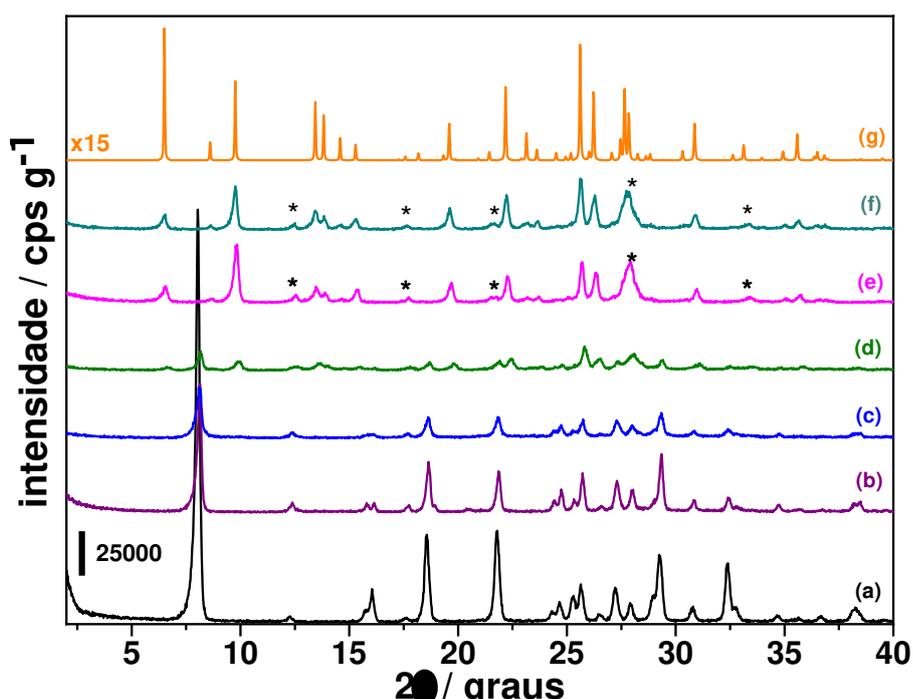
Mesmo se tratando de uma mistura de fases, verificou-se que as intensidades de alguns picos característicos da mordenita não seguem a correlação observada para o perfil simulado para esse zeólito [86]. Em tempo, são as intensidades dos picos relacionados aos planos de difração (111), (130), (241), (002), (511) e (530), indicados na Figura 30, que fogem ao padrão [255]; fenômeno que pode ser atribuído à sua dependência de diferentes razões molares Si/Al [257,258].

O aumento da quantidade de alumínio na mistura reacional leva a produtos de síntese diferentes. Quando da razão molar Si/Al igual a 20, mais uma vez pôde-se observar que não ocorre conversão antes de 12 h de tratamento hidrotérmico, como mostra a Figura 31. Em 12 h, os picos relacionados ao Na-RUB-18 desaparecem e o perfil característico da mordenita é visualizado [86]. Essa situação não se altera em maiores tempos de cristalização, mostrando que a reação não avança no sentido de que outras estruturas zeolíticas possam ser cristalizadas; a mordenita pura é sempre o produto final. Diferentemente da síntese com razão molar Si/Al igual a 30, aqui a quantidade de alumínio foi suficiente para levar a total conversão do precursor lamelar à fase zeolítica mordenita.



**Figura 31.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 20: (a) Na-RUB-18, (b) M20\_9h, (c) M20\_12h, (d) M20\_18h, (e) M20\_24h e (f) M20\_48h. Também a curva simulada do zeólito mordenita [86].

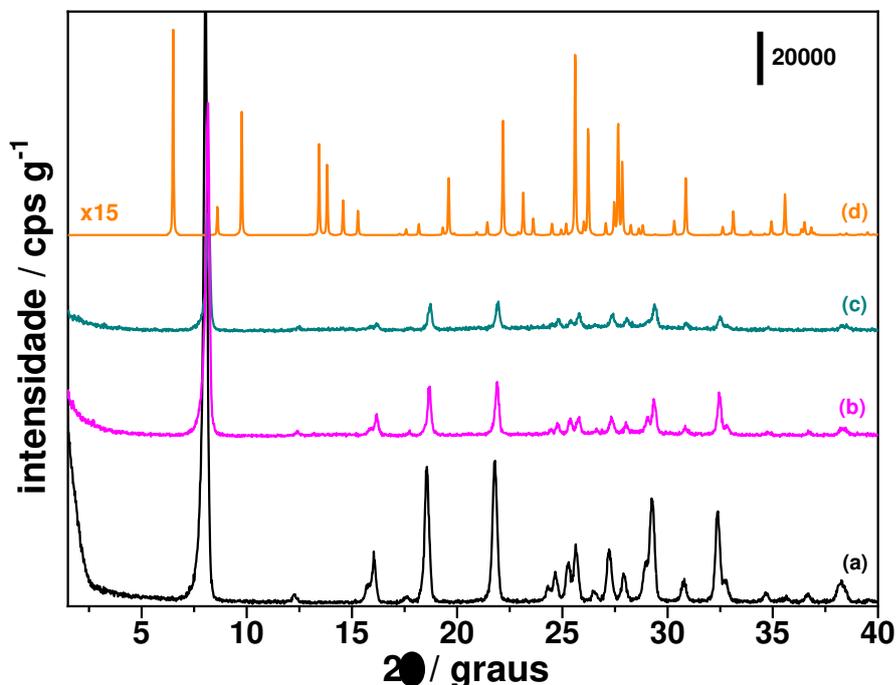
A Figura 32 mostra a sequência de perfis de difração de raios X das amostras obtidas a partir de razão molar Si/Al igual a 10. Nesse caso, é possível verificar uma transformação gradual do Na-RUB-18 à mistura dos zeólitos mordenita e Na-P1, que aparece como fase minoritária. Até 12 h de tratamento hidrotérmico, observa-se apenas o perfil do precursor lamelar. Em 18 h, as fases Na-RUB-18 e mordenita coexistem. Somente após 24 h que os produtos são constituídos apenas de fases zeolíticas. A transformação gradual é atribuída à diminuição da intensidade dos picos do precursor lamelar simultaneamente ao aparecimento daqueles relacionados aos zeólitos, sem a formação de um halo na região de 20 a 30 °2θ, que indicaria a presença de material amorfo. Para as amostras com tempos de cristalização maiores que 24 h, não há evolução no processo de cristalização, permanecendo os perfis característicos da mordenita e de Na-P1, sem variações significativas nas intensidades dos picos.



**Figura 32.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 10: (a) Na-RUB-18, (b) M10\_9h, (c) M10\_12h, (d) M10\_18h, (e) M10\_24h e (f) M10\_48h. Também (g) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. Destacados os picos das fases Na-P1 (\*).

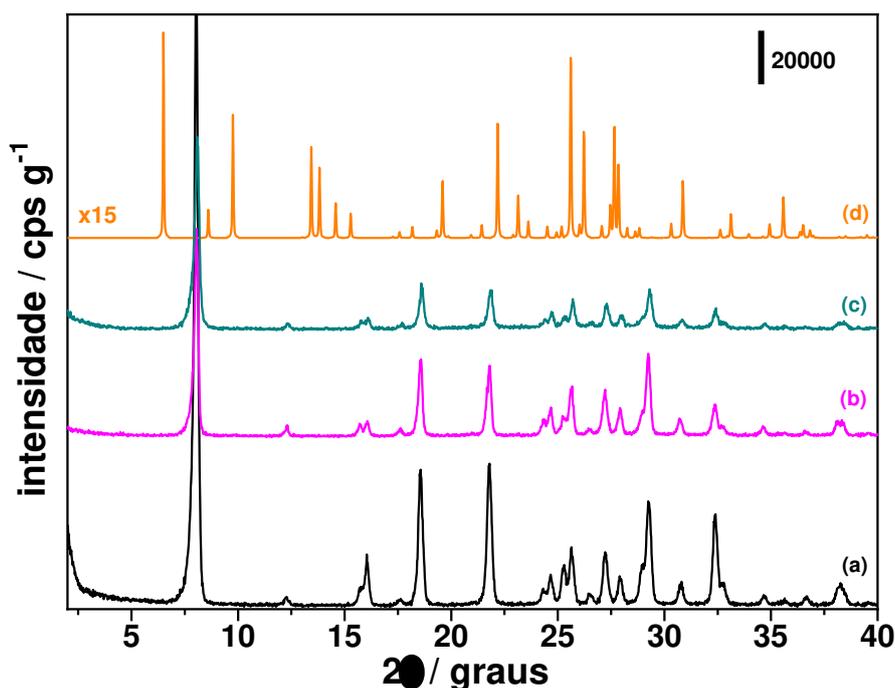
Finalmente, quando da razão molar Si/Al igual a 5, relativa à maior quantidade de alumínio empregada nessas sínteses, não houve conversão do precursor lamelar em nenhuma estrutura zeolítica. A Figura 33 mostra que depois de 24 e 48 h,

permanece o perfil de difração de raios X do Na-RUB-18, ainda sendo observada uma queda gradual na intensidade dos picos, indicando que, nesse caso, o avanço do tratamento hidrotérmico leva a perda de cristalinidade do precursor.



**Figura 33.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 5: (a) Na-RUB-18, (b) M5\_24h e (c) M5\_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86].

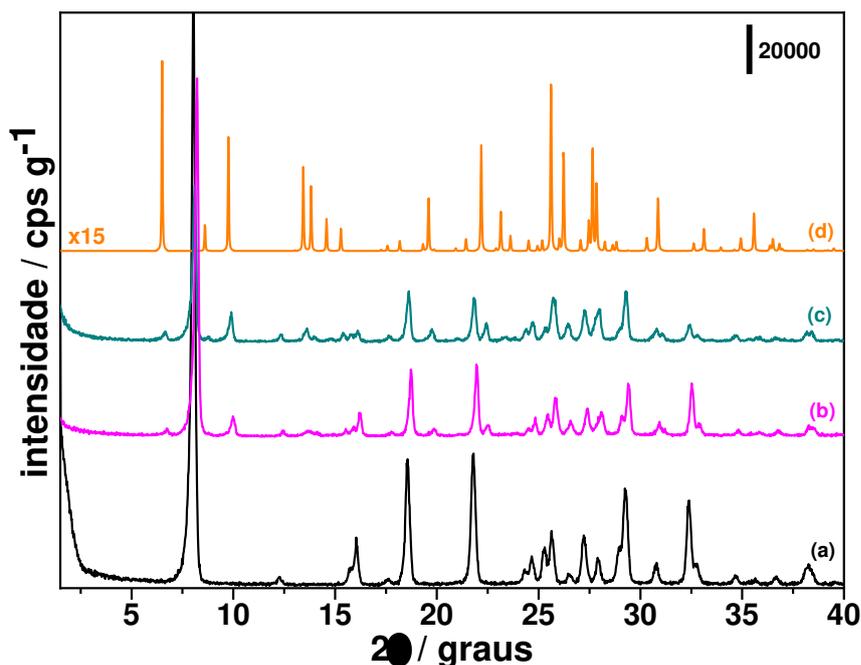
Dessa maneira, pode-se afirmar que não existe uma correlação linear entre a quantidade de alumínio adicionado ao gel de síntese e o grau de avanço da transformação entre o Na-RUB-18 silícico e os zeólitos. Entretanto, o alumínio desempenha um papel importante de ativador nessas conversões, uma vez que a sua ausência não leva a nenhum tipo de modificação estrutural no precursor lamelar, como mostra a Figura 34. Quando a razão molar Si/Al é igual a 20 no meio reacional, a mordenita pura foi obtida em apenas 12 h de tratamento hidrotérmico, enquanto que na razão molar Si/Al igual a 30, todas as amostras obtidas a partir das mesmas 12 h apresentaram uma mistura entre a fase lamelar e a fase zeolítica, sem a presença de Na-P1, que só apareceu para a razão molar Si/Al igual a 10. Por sua vez, a razão molar Si/Al igual 5 não apenas não leva à conversão, como também acarreta a perda de cristalinidade do Na-RUB-18. Nesse sentido, maiores quantidades de alumínio não significam necessariamente uma ativação mais extensiva das lamelas e uma conversão mais eficiente em qualquer que seja a estrutura final.



**Figura 34.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a  $\infty$ : (a) Na-RUB-18, (b)  $M^\infty_{24h}$  e (c)  $M^\infty_{48h}$ . Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86].

O metalossilicato lamelar Na-[Al]-RUB-18 também foi utilizado como precursor na conversão a zeólitos. Nessa situação, a quantidade de alumínio acrescentada ao gel de síntese complementa aquela já existente nas lamelas quando da incorporação do heteroátomo de forma a atingir as razões Si/Al desejadas. O material usado tinha razão molar Si/Al igual a 32, sendo adicionado alumínio para alcançar as razões 5, 10 e 20, ou não sendo adicionado para a razão ficar em torno de 30, formando um paralelo em termos de composição com as amostras obtidas do precursor silícico.

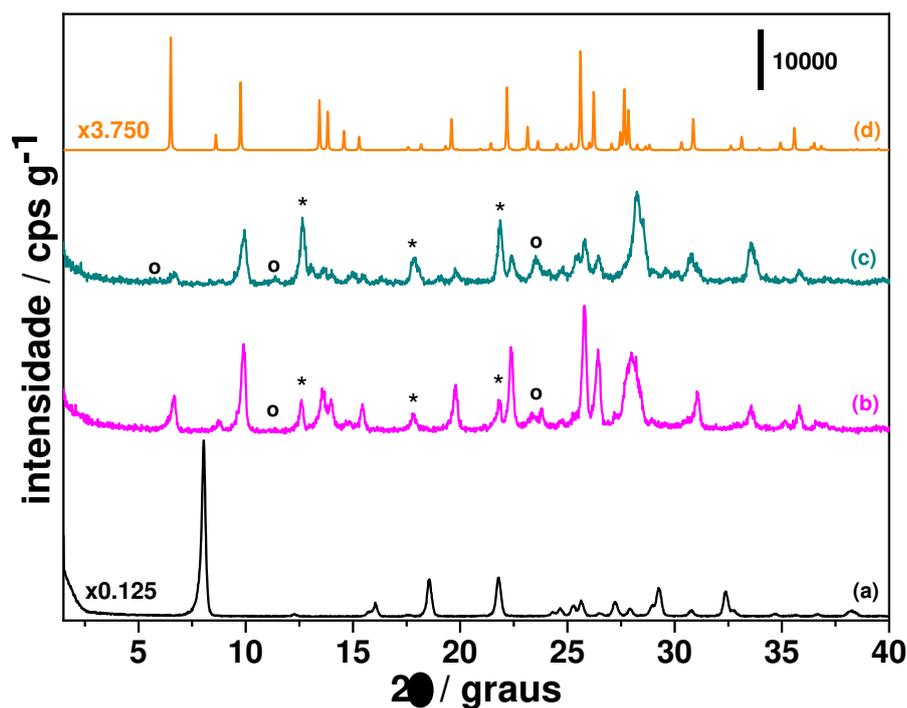
Partindo do precursor Na-[Al]-RUB-18 sem a adição de alumínio à mistura reacional, o resultado final foi semelhante àquele observado para as amostras sintetizadas a partir do Na-RUB-18 em razão molar Si/Al igual a 30. Os sólidos obtidos em 24 e 48 h de tratamento hidrotérmico também exibiram uma mistura entre a fase precursora e a mordenita, como mostra a Figura 35. Entretanto, é possível visualizar que, nessa situação, os picos atribuídos ao Na-RUB-18 permanecem mais intensos, indicando que a conversão foi menos extensiva. De qualquer maneira, a similaridade entre os resultados mostra que tanto as espécies de alumínio do meio reacional, quanto o alumínio tetraédrico do precursor lamelar, foram capazes de induzir a cristalização da mordenita; mesmo que a conversão não tenha sido completa.



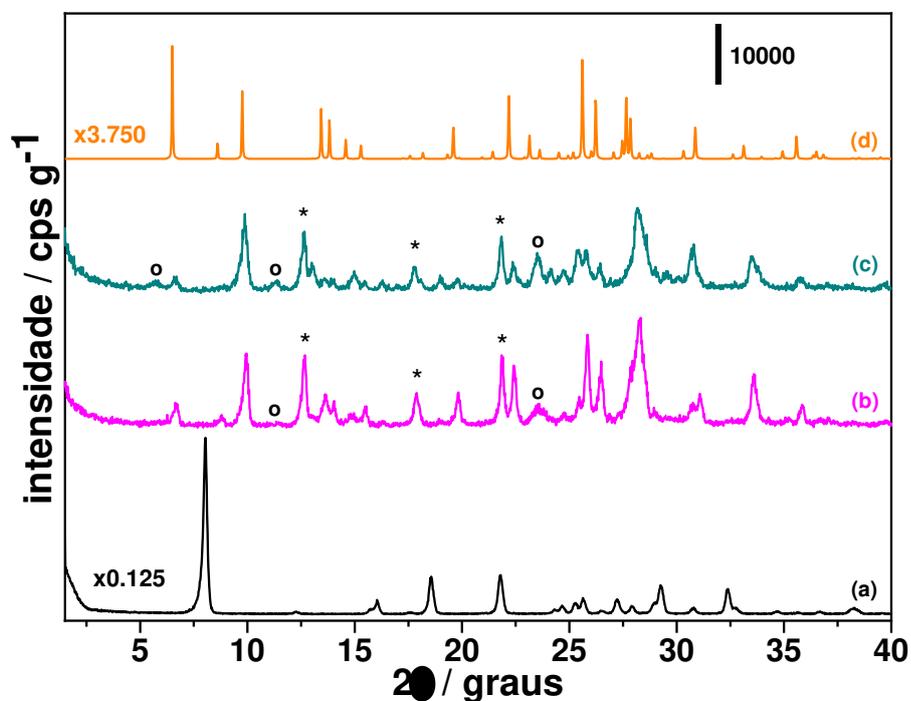
**Figura 35.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 30: (a) Na-RUB-18, (b) M32\_30\_24h e (c) M32\_30\_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86].

Por outro lado, quando utilizadas as razões molares Si/Al iguais a 10 e 20, os materiais finais apresentaram misturas entre os zeólitos mordenita e Na-P1, já observados antes para resultados do precursor silícico e razão molar Si/Al igual a 10; mas também pôde ser identificada a fase ZSM-34, resultante do intercrescimento dos zeólitos ofretita e erionita [203,204]. Como mostram as Figuras 36 e 37, em 24 e 48 h de reação foram essas as fases identificadas pela difração de raios X. Além disso, os sinais relativos à estrutura Na-P1 ganham intensidade com o tempo, mostrando que o avanço da reação favorece a sua cristalização. Nessa situação, é possível que os sítios de alumínio do precursor tenham atuado como pontos reacionais e acelerado a obtenção da mordenita a partir das lamelas, enquanto as demais estruturas foram geradas em solução, onde há espécies de alumínio em abundância.

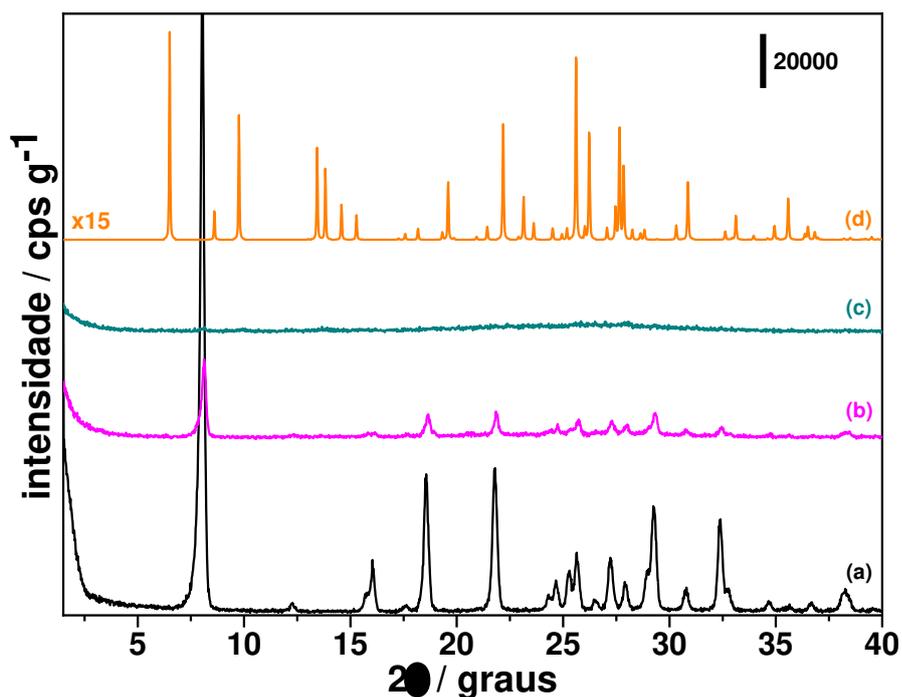
De forma similar aos resultados obtidos para o precursor silícico, quando utilizada razão molar Si/Al igual a 5 junto do Na-[Al]-RUB-18, não foi observada qualquer conversão entre estruturas. A Figura 38 mostra que depois de 24 e 48 h, os picos de difração de raios X relativos ao Na-RUB-18 perdem intensidade chegando à completa amorfização do precursor lamelar.



**Figura 36.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 20: (a) Na-RUB-18, (b) M32\_20\_24h e (c) M32\_20\_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. Destacados os picos das fases Na-P1 (\*) e ZSM-34 (°).



**Figura 37.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 10: (a) Na-RUB-18, (b) M32\_10\_24h e (c) M32\_10\_48h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86]. Destacados os picos das fases Na-P1 (\*) e ZSM-34 (°).



**Figura 38.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar Si/Al igual a 5: (a) Na-RUB-18, (b) M32\_5\_24h e (c) M32\_5\_12h. Também (d) a curva simulada do zeólito mordenita [86].

A Tabela 4 resume os resultados obtidos para as transformações hidrotérmicas tanto partindo do precursor silícico quanto do precursor com alumínio incorporado, em diferentes tempos de cristalização. O tempo de 24 h foi utilizado como um denominador comum na escolha das amostras que serão analisadas adiante, já que os materiais obtidos são representativos do produto final de cada uma das sínteses.

**Tabela 4.** Resumo das fases obtidas nas transformações hidrotérmicas.

	Si/Al <sub>(gel)</sub>							
	30		20		10		5	
Tempo	R+Al	(Al)R	R+Al	(Al)R+Al	R+Al	(Al)R+Al	R+Al	(Al)R+Al
3 h	R		R		R			
6 h	R		R		R			
9 h	R		R		R			
12 h	R+M		M		R			
18 h	R+M		M		R+M			
24 h	R+M	R+M	M	M+P+Z	M+P	M+P+Z	R	R
48 h	R+M	R+M	M	M+P+Z	M+P	M+P+Z	R	A

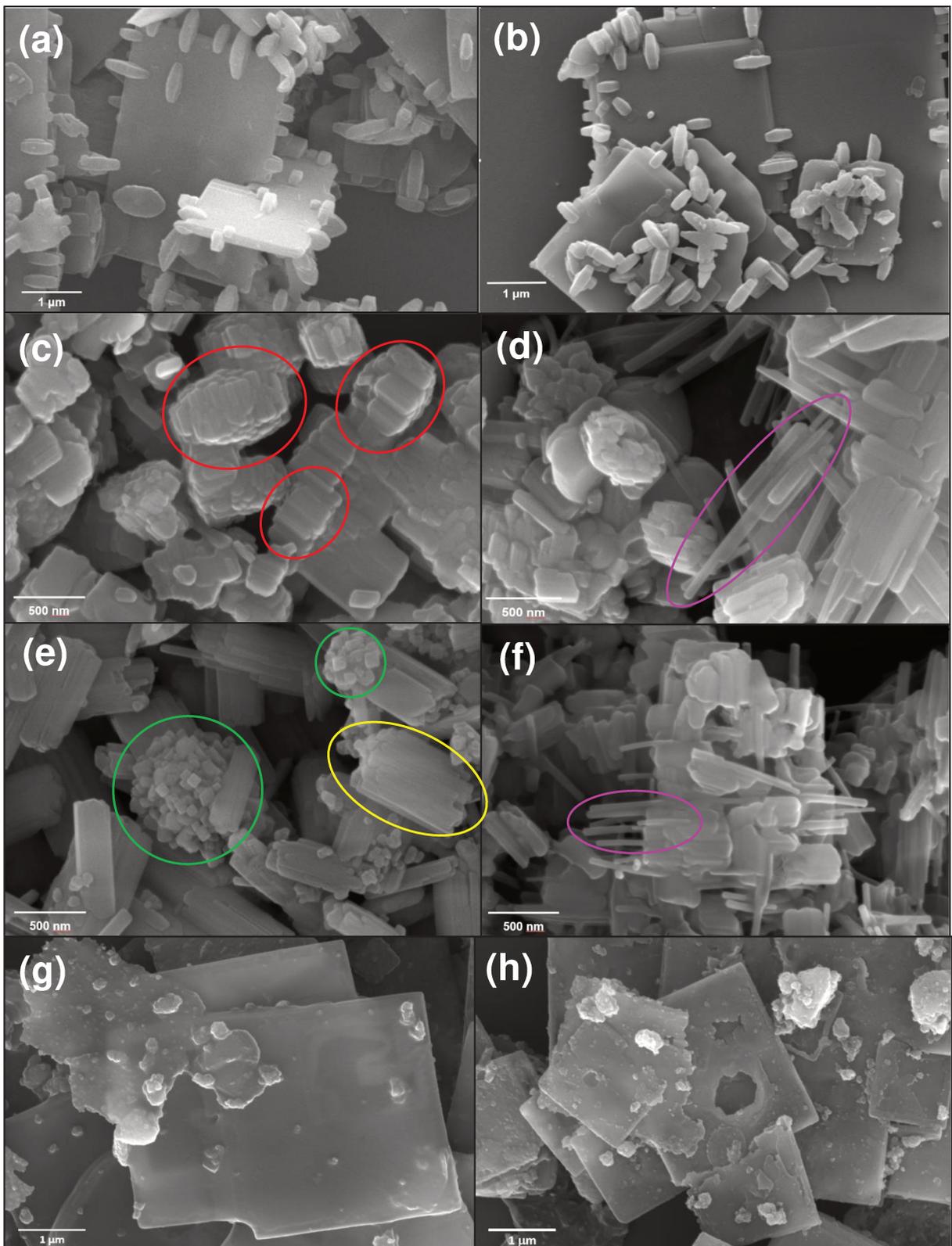
\* RUB-18 = R, [Al]-RUB-18 = (Al)R, Mordenita = M, Na-P1 = P, ZSM-34 = Z, amorfo = A.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas em 24 h de tratamento hidrotérmico encontram-se reunidas na Figura 39. Quando empregada razão molar Si/Al igual a 30, tanto partindo do Na-RUB-18, quanto do Na-[Al]-RUB-18, o resultado foi uma mistura entre a fase lamelar e a mordenita. As imagens da Figura 39 (a) e (b) mostraram prismas achatados da ordem de 300-500 nm dispostos de forma interpenetrada às placas do precursor. Esse tipo de morfologia prismática atribuído à mordenita é diferente daquele visualizado nas demais amostras, mas já foi descrito pela literatura [133], que correlaciona diferentes hábitos possíveis para esse zeólito aos parâmetros de síntese, como a razão molar Si/Al [133]. Ainda é possível observar que os cristais da mordenita cresceram em regiões da lamela dominadas por defeitos, nas bordas e nos degraus existentes na superfície.

A mordenita pura só foi obtida quando utilizado o precursor silícico e razão molar Si/Al igual a 20, como visto na Figura 39 (c). Foram observados cristais sob a forma de agulhas achatadas e agregadas, formando estruturas prismáticas menores que 1  $\mu\text{m}$ , podendo chegar a dimensões de 300-400 nm (em vermelho). Esse tipo de morfologia também já foi descrito pela literatura [133], no entanto foram obtidos cristais consideravelmente maiores, em torno de 15-20  $\mu\text{m}$  [133].

A difração de raios X das amostras obtidas com razão Si/Al igual a 10 mostrou picos dos zeólitos mordenita e Na-P1, o que também pôde ser visto pelo hábito dos seus cristais na Figura 39 (e). A mordenita se apresentou da mesma forma que na razão Si/Al igual a 20, com primas maiores, de 1  $\mu\text{m}$  ou mais (em amarelo). O zeólito Na-P1, por sua vez, foi identificado através de cristais da ordem de 100 nm, aglomerados ou não (em verde). Sharma *et al.* [259] correlacionaram a forma aglomerada do zeólito Na-P1, quando obtido de forma convencional, com o formato da fruta lichia. Os materiais sintetizados a partir do Na-[Al]-RUB-18 e razões molares Si/Al iguais a 10 e 20 apresentaram cristais com essas mesmas morfologias, também sendo observada a fase ZSM-34. Foi possível identificar na Figura 39 (d) e (f) cristais agulhados da ordem de 1-2  $\mu\text{m}$ , diferentes daqueles atribuídos à mordenita, pois não se encontram agregados (em rosa). Tal morfologia já foi relatada para o ZSM-34 anteriormente [204,205].

Por sua vez, as amostras obtidas a partir da razão Si/Al igual a 5 são a fase precursora em processo de perda de cristalinidade, o que justifica o fato de os cristais de placas tetragonais característicos do Na-RUB-18 estarem parcialmente dissolvidos, como mostra a Figura 39 (g) e (h).



**Figura 39.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas em 24 h de tratamento hidrotérmico (a) M30\_24h, (b) M32\_30\_24h, (c) M20\_24h, (d) M32\_20\_24h, (e) M10\_24h, (f) M32\_10\_24h, (g) M5\_24h e (h) M32\_5\_24h.

A Tabela 5 correlaciona as razões molares Si/Al dos diferentes sólidos produzidos para cada uma das sínteses apresentadas. Esses valores foram obtidos através de fluorescência de raios X e espectroscopia de raios X por energia dispersiva, que permitiu coletar espectros dos cristais. A análise das amostras obtidas a partir de um gel com razão molar Si/Al igual a 30, que apresentam mistura entre o precursor e a mordenita, mostrou que os cristais de zeólito são muito mais ricos em alumínio que as lamelas do precursor, independente de esse último possuir alumínio estrutural ou não. Isso demonstra que o alumínio reage com a superfície da lâmina logo que entra em contato com a fonte de heteroátomo. Mais do que isso, com o progresso da transformação do precursor lamelar em mordenita, ocorre a incorporação de alumínio para manter razões molares Si/Al muito menores do que aquela encontrada para o Na-[Al]-RUB-18. Isso implica na eliminação de espécies de silício do sólido para a solução quando do ataque do alumínio. Uma vez que esteja em abundância no meio reacional, é provável que as espécies de alumínio e silício reajam e deem origem às estruturas Na-P1 e ZSM-34, como já sugerido.

É interessante notar que nas amostras em que coexistem a mordenita, o Na-P1 e o ZSM-34, as razões molares Si/Al encontradas para o zeólito mordenita são significativamente inferiores aos valores obtidos nas demais situações. Como mostrou a Figura 39 (d) e (f), nessa situação, os cristais desses zeólitos encontram-se bastante aglomerados, dificultando o isolamento de cada uma das estruturas ao coletar os espectros de raios X por energia dispersiva.

**Tabela 5.** Razões molares Si/Al das fases obtidas em 24 h de tratamento hidrotérmico obtidas por espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

amostra	Si/Al			
	RUB	MOR	Na-P1	ZSM-34
M30_24h	20,5	9,9		
M32_30_24h	36,5	7,9		
M20_24h		8,9*		
M32_20_24h		3,7	3,4	3,1
M10_24h		5,5	4,4	
M32_10_24h		5,0	3,7	3,6
M5_24h	4,5			
M32_5_24h	5,8			

\* valor obtido por FRX

### 2.3 Organização à curta distância

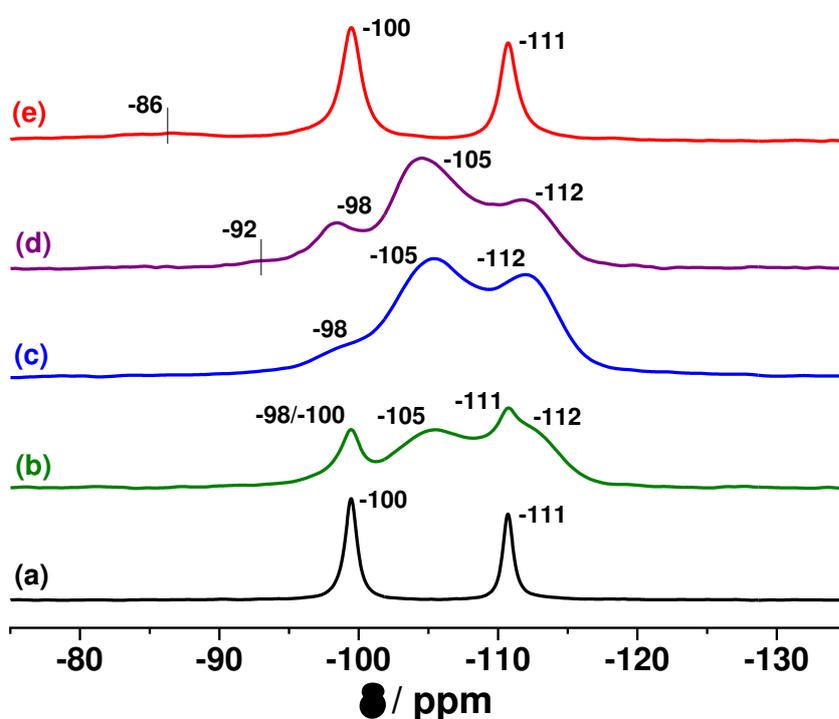
A Figura 40 fornece os espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido do precursor silícico Na-RUB-18 e das amostras obtidas em 24 h de tratamento hidrotérmico, nas diferentes razões molares Si/Al empregadas.

Como já discutido anteriormente, os dois sinais em -100 e -111 ppm atribuídos a sítios  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$ , respectivamente, são característicos do Na-RUB-18 [25,82]. Quando utilizada a razão molar Si/Al igual a 30, o resultado foi uma mistura entre a fase precursora e a mordenita. Dessa forma, são observados esses mesmos dois sinais referentes ao Na-RUB-18 e, levemente deslocados, outros dois sinais em -98 e -112 ppm, relacionados a sítios de silício ligados a dois átomos de alumínio,  $\text{Si}(2\text{Al})$ , e a sítios  $\text{Q}^4$ , respectivamente, ambos característicos da estrutura da mordenita [260-262]. Além disso, há também um sinal alargado na região de -105 ppm, atribuído a sítios de silício ligados a apenas um átomo de alumínio,  $\text{Si}(1\text{Al})$ , também comum à mordenita [260-262].

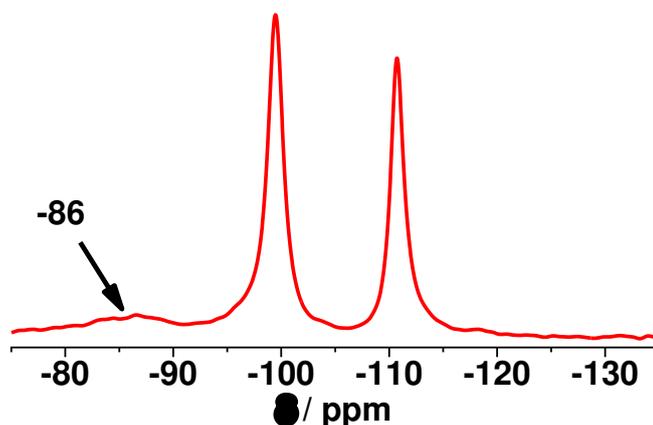
Passando para a amostra obtida a partir da razão molar Si/Al igual a 20, observa-se os mesmos sinais já atribuídos à mordenita, agora mais evidentes, uma vez que o Na-RUB-18 foi completamente consumido e a mordenita encontra-se como fase pura. Um perfil bastante semelhante foi obtido quando utilizada a razão molar Si/Al igual a 10. Entretanto, essa amostra apresenta uma contaminação com a estrutura Na-P1, já detectada por difração de raios X. No espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN, a presença desse zeólito é confirmada através de um sinal discreto em -92 ppm, atribuído a sítios de silício ligados a três átomos de alumínio,  $\text{Si}(3\text{Al})$ , característicos do Na-P1 [262,263]. Além disso, os sinais em -98 e -105 ppm parecem estar mais intensos que o sinal em -112 ppm, quando comparados à amostra obtida em razão molar Si/Al igual a 20. Esse fenômeno está relacionado mais uma vez à presença de Na-P1, que é um zeólito mais substituído e praticamente não apresenta sítios  $\text{Q}^4$ .

Em razão molar Si/Al igual a 5, não ocorre conversão do precursor lamelar em nenhuma fase zeolítica. Dessa forma, permanecem os sinais atribuídos a sítios  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$ , do Na-RUB-18 [25,82]. Entretanto, na ampliação mostrada na Figura 41, é possível observar um sinal bastante alargado e pouco intenso centrado em -86 ppm, indício de uma miscelânea de ligações com diferentes ângulos de ligação. Essa região é tipicamente relacionada a sítios  $\text{Q}^2$  ( $(\text{O}_4\text{Si})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ) na maioria dos silicatos e aluminossilicatos conhecidos [262]; no entanto, esse tipo de sítio nunca foi relatado

para o Na-RUB-18 ou para as demais estruturas zeolíticas sintetizadas. Esse sinal também não deve estar relacionado a sítios de silício ligados a dois ou três alumínios, Si(2Al) ou Si(3Al), pois tendem a aparecer em regiões abaixo de - 90 ppm [262]. Vale lembrar que quando a razão molar Si/Al é igual a 5, além de não haver conversão, a abundância de alumínio no meio reacional também leva a perda de cristalinidade da estrutura do Na-RUB-18, com consumo de suas lamelas. Dessa forma, levando em conta a hipótese de ataque e ativação atribuída ao alumínio, é possível que seja um tipo de sítio de silício localizado na superfície, resultado de uma interação extensiva dos grupos silanóis e silanolatos com os íons de alumínio presentes do meio.



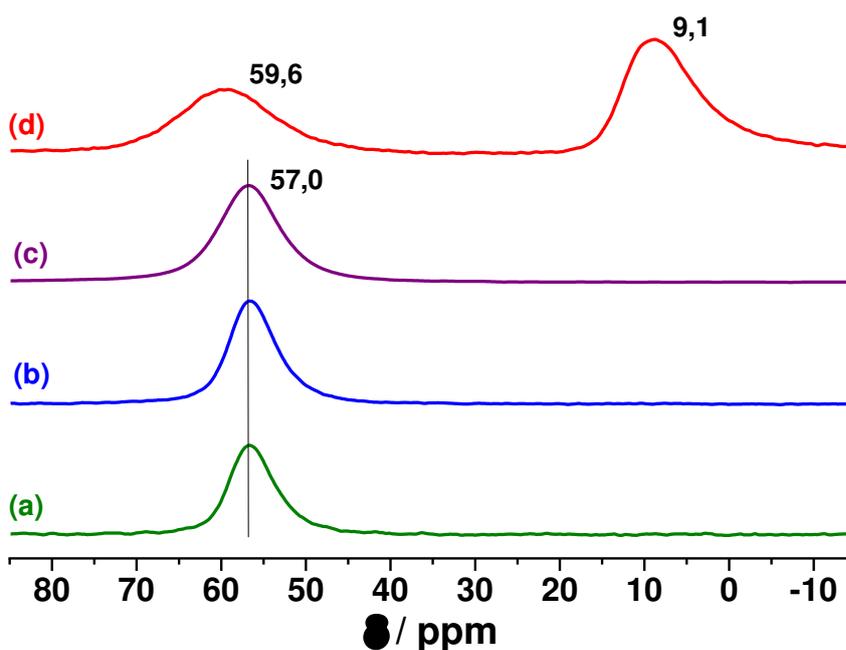
**Figura 40.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-RUB-18, (b) M30\_24h, (c) M20\_24h, (d) M10\_24h e (e) M5\_24h.



**Figura 41.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido da amostra M5\_24h.

Os espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras obtidas a partir do precursor silícico, em 24 h de tratamento hidrotérmico, nas diferentes razões molares Si/Al, encontram-se na Figura 42. As amostras sintetizadas utilizando razões molares Si/Al iguais a 30, 20 e 10, mostraram essencialmente um sinal em torno de 57,0 ppm, que pode ser atribuído a sítios de alumínio coordenados em posição tetraédrica [149,262], indicando o sucesso da incorporação de alumínio e obtenção das estruturas zeolíticas identificadas: mordenita, Na-P1 e ZSM-34.

No entanto, na amostra obtida utilizando razão molar Si/Al igual a 5, além do sinal de alumínio tetraédrico, deslocado para 59,6 ppm, foi observado outro mais intenso e alargado centrado em 9,1 ppm, indicando a existência de alumínio em coordenação octaédrica [262]. A razão entre a quantidade de sítios de alumínio tetraédrico e octaédrico é 0,68, valor obtido a partir das áreas integradas dos seus respectivos sinais no espectro de  $^{27}\text{Al}$  RMN. Lembrando que essa amostra é formada basicamente por Na-RUB-18 não convertido, tal resultado corrobora a proposta de um ataque do alumínio à superfície das lamelas do precursor. Mais do que isso, também contribui com a ideia de que, nessa situação, seja formado um sítio de silício particular através da interação dos grupos silanóis e silanolatos com os íons de alumínio no meio reacional, aquele observado em -86 ppm para o núcleo de  $^{29}\text{Si}$  RMN. Dessa forma, é plausível dizer que, uma vez participando desse sítio, os átomos de alumínio estejam em coordenação octaédrica.



**Figura 42.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras (a) M30\_24h, (b) M20\_24h, (c) M10\_24h e (d) M5\_24h.

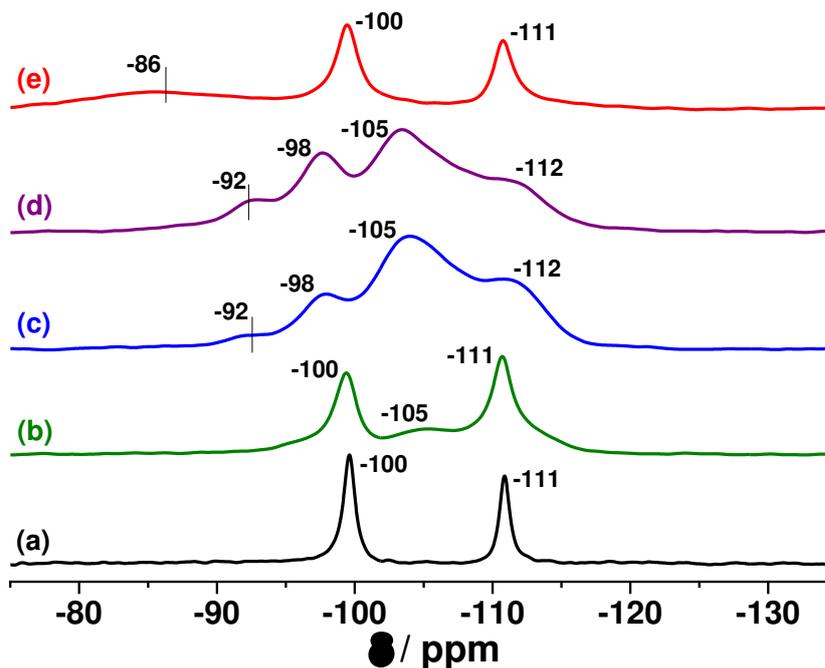
Na Figura 43 encontram-se relacionados os espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido do precursor Na-[Al]-RUB-18 (R30\_32) e das amostras obtidas em 24 h de tratamento hidrotérmico, nas diferentes razões molares Si/Al empregadas.

Uma visão geral dos espectros permite dizer que os resultados são bastante semelhantes àqueles descritos para os sólidos obtidos a partir do Na-RUB-18, mostrados na Figura 40. O material precursor, agora com alumínio incorporado, exibe os mesmos sinais em -100 e -111 ppm, respectivamente relacionados a sítios  $Q^3$  e  $Q^4$  [25,82]. No entanto, esses sinais encontram-se significativamente alargados devido a distorções nos tetraedros  $\text{TO}_4$  quando da inserção do alumínio, uma vez que são geradas ligações com diferentes ângulos de ligação.

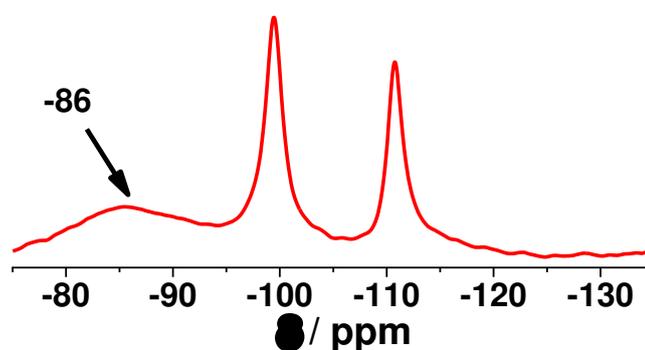
A conversão sem a adição de alumínio, mantendo a razão molar Si/Al igual a 30, levou a uma mistura entre o Na-RUB-18 e a mordenita. No entanto, a difração de raios X mostrou que a fase precursora é majoritária nesse caso, diferentemente do que foi observado para a mesma síntese conduzida a partir do lamelar silícico. Dessa forma, os sinais relativos aos sítios  $Q^3$  e  $Q^4$  são mais intensos, enquanto o sinal em -105 ppm é bastante discreto. Esse sinal é característico da mordenita, sendo atribuído a sítios de silício ligados a um átomo de alumínio, Si(1Al) [260-262]. Os sinais em -98 e -112 ppm, respectivamente relacionados a sítios de silício ligados a dois átomos de alumínio, Si(2Al) [260-262], e sítios  $Q^4$ , são praticamente imperceptíveis.

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN das amostras obtidas a partir das razões molares Si/Al iguais a 10 e 20 exibem praticamente o mesmo perfil. É possível visualizar sinais em -98, -105 e -112 ppm, já mencionados e característicos da mordenita [260-262]. Além disso, também se observa um sinal menos intenso em -92 ppm, relacionado a sítios de alumínio ligados a três átomos de silício, Si(3Al), tipicamente atribuído ao zeólito Na-P1 [262,263].

Finalmente, quando da razão molar Si/Al igual a 5, mesmo partindo do Na-[Al]-RUB-18, não há conversão e são observados sinais atribuídos a sítios  $Q^3$  e  $Q^4$ , como no precursor lamelar [25,82]. Da mesma forma que na síntese partindo do Na-RUB-18 silícico, é possível visualizar um sinal bastante alargado centrado em -86 ppm, sendo aqui mais intenso, como observado na ampliação mostrada na Figura 44. Esse resultado corrobora a hipótese do ataque do alumínio às lamelas do precursor. Mais do que isso, ainda mostra que, independentemente da composição dessas lamelas, a grande concentração de alumínio no meio reacional promove o consumo da estrutura lamelar e impede a sua conversão em estruturas zeolíticas.



**Figura 43.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-[Al]-RUB-18 (R30\_32), (b) M32\_30\_24h, (c) M32\_20\_24h, (d) M32\_10\_24h e (e) M32\_5\_24h.



**Figura 44.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido da amostra M32\_5\_24h.

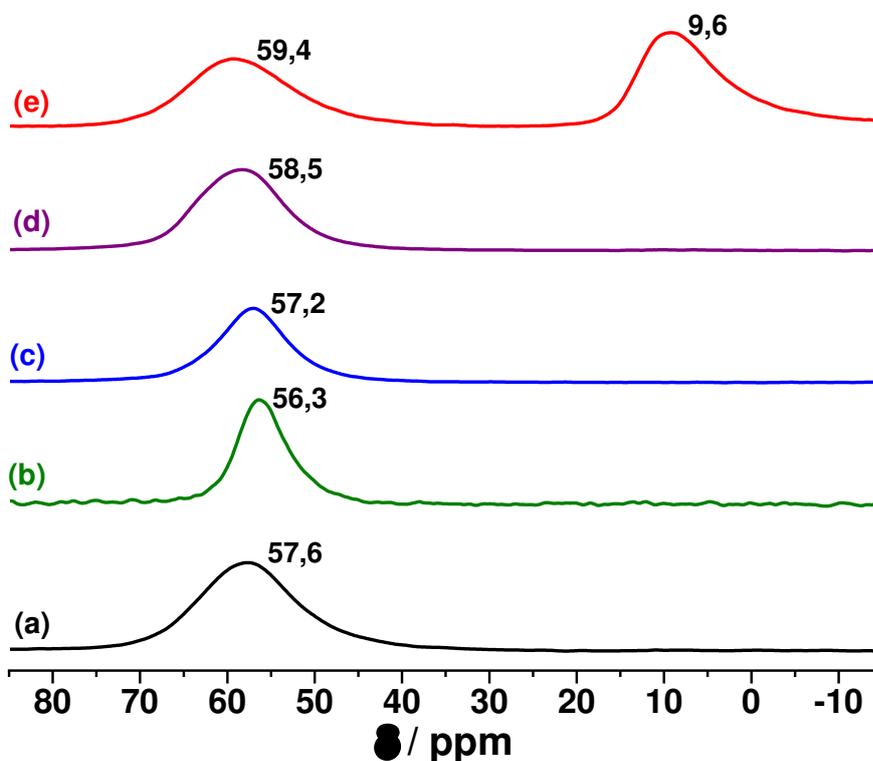
Os espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido do precursor Na-[Al]-RUB-18 (R30\_32) e das amostras obtidas em 24 h de tratamento hidrotérmico, nas diferentes razões molares Si/Al empregadas, encontram-se na Figura 45.

As amostras sintetizadas utilizando razões molares Si/Al iguais a 30, 20 e 10, bem como o precursor lamelar, mostraram essencialmente um único sinal referente a sítios de alumínio em coordenação tetraédrica [149,262]. No caso do Na-[Al]-RUB-18 (R30\_32), esse sinal confirma a incorporação de alumínio à estrutura do silicato lamelar; já para as demais amostras, identifica o sucesso na obtenção de estruturas zeolíticas: mordenita, Na-P1 e ZSM-34. É interessante notar que, para o precursor, o

sinal apareceu em torno de 57,6 ppm, enquanto que para os zeólitos, o sinal foi deslocado entre 56,3 e 58,5 ppm conforme o aumento da quantidade de alumínio.

Assim como na amostra obtida do precursor silícico, quando utilizada razão molar Si/Al igual a 5 junto do Na-[Al]-RUB-18 (R30\_32), além do sinal de alumínio tetraédrico em 59,4 ppm, também foi observado um sinal de alumínio octaédrico, mais intenso, em 9,6 ppm [262]. Aqui a razão entre esses sinais foi calculada como sendo 0,83, indicando uma maior quantidade de alumínio tetraédrico nessa amostra.

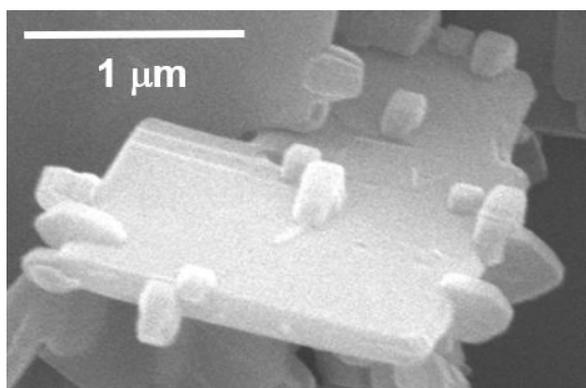
Os resultados obtidos dos espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN, de forma semelhante ao núcleo de  $^{29}\text{Si}$ , formaram um paralelo com os sólidos sintetizados a partir do Na-RUB-18, reiterando as hipóteses formuladas para a ativação das lamelas e conversão ou não a estruturas zeolíticas.



**Figura 45.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-[A]-RUB-18, (b) M32\_30\_24h, (c) M32\_20\_24h, (d) M32\_10\_24h e (e) M32\_5\_24h.

### 3. Proposta de conversão

Os dados obtidos, à longa e à curta distância, forneceram subsídios para a formulação de hipóteses acerca das conversões dos precursores Na-RUB-18 e Na-[Al]-RUB-18 nas estruturas zeolíticas identificadas. As amostras obtidas a partir da razão molar Si/Al igual a 30 apresentaram uma mistura entre a fase precursora e o zeólito mordenita. Suas micrografias mostraram os cristais prismáticos da mordenita crescidos de forma interpenetrada às lamelas do Na-RUB-18, indício de que o alumínio atuou localmente, induzindo a conversão, como mostra Figura 46. As demais razões molares Si/Al forneceram a mordenita pura ou contaminada com os zeólitos Na-P1 e/ou ZSM-34 que, possivelmente, foram cristalizados em solução. Por fim, quando utilizadas grandes quantidades de alumínio, em razão molar Si/Al igual a 5, não foi visualizada conversão. Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido permitiram supor que o alumínio em abundância promove uma dissolução mais rápida do que a ativação das lamelas para transformação em zeólitos.

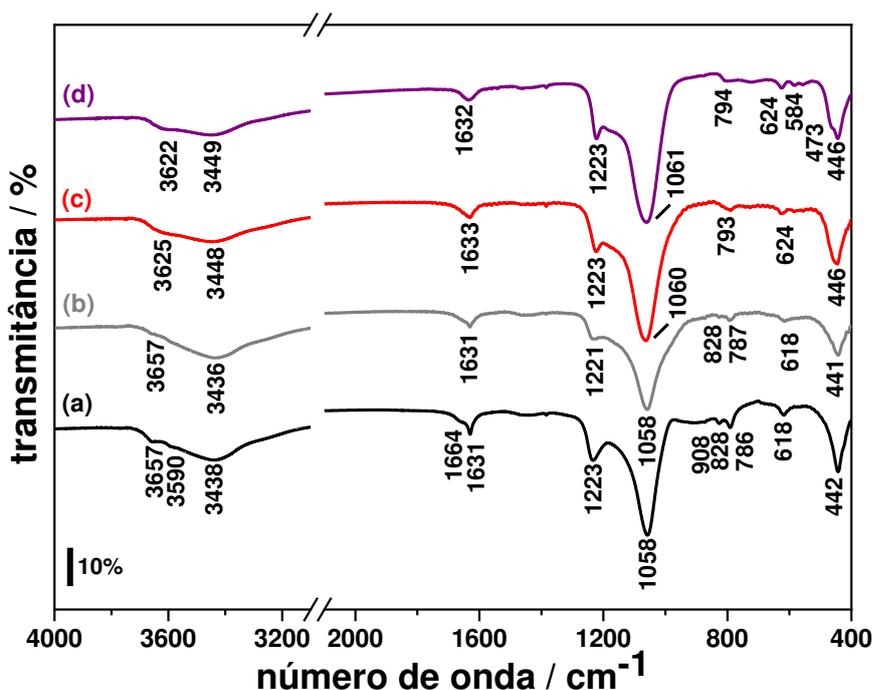


**Figura 46.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra obtida em 24 h de tratamento hidrotérmico, a partir do precursor Na-RUB-18, em razão molar Si/Al igual a 30 (M30\_24h).

Os perfis de difração de raios X das amostras obtidas a partir do precursor silícico e razão molar Si/Al igual a 10 mostraram uma transformação gradual até os zeólitos mordenita e Na-P1. Nessa situação, existe um momento em que a fase precursora e zeolítica coexistem antes da obtenção do produto final da síntese. Por essa razão, as amostras sintetizadas a partir dessa reação foram utilizadas para investigar e compreender os mecanismos envolvidos nas conversões observadas.

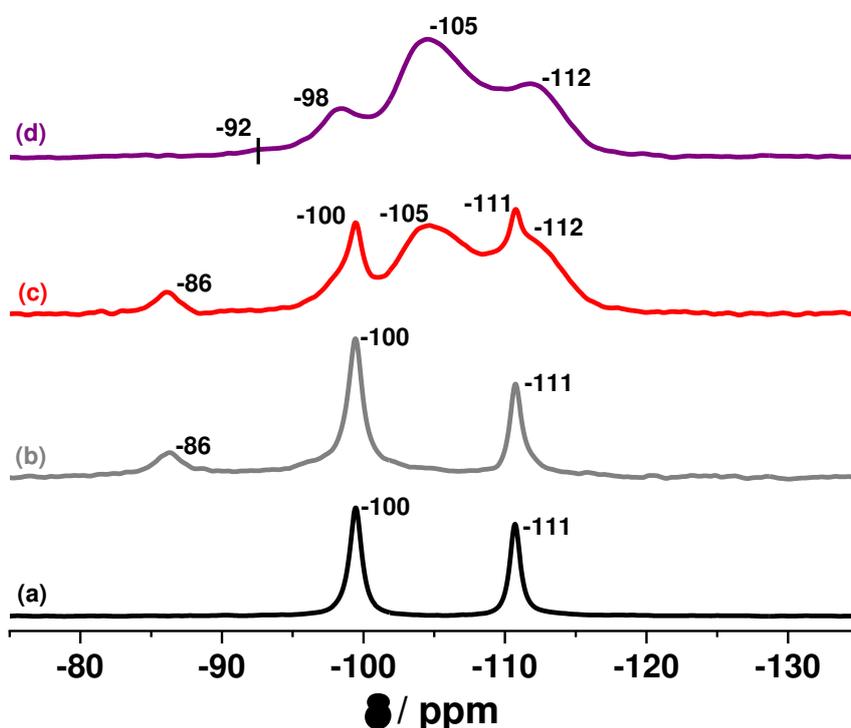
A Figura 47 mostra os espectros de FTIR do precursor Na-RUB-18 e das amostras obtidas a partir da razão molar Si/Al igual a 10. Ambos silicatos lamelares e

zeólitos apresentam bandas na região de 1300-400  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas a vibrações de sua estrutura formada por tetraedros  $\text{TO}_4$  [249]. Praticamente todas as bandas já atribuídas ao precursor podem ser assinaladas da mesma forma no espectro da mordenita. Entretanto, a banda alargada na região de 908  $\text{cm}^{-1}$  no precursor não aparece nos espectros a partir de 12 h de tratamento hidrotérmico, sendo que nesse tempo de reação o Na-RUB-18 ainda é a única fase presente. Tal banda está relacionada às vibrações Si-O dos grupos silanóis em extensivas ligações de hidrogênio na superfície das lamelas [249]. A ausência dessa banda é um indício da existência de alguma perturbação na superfície do precursor, provavelmente ocasionada pela interação com o alumínio adicionado, como sugerido anteriormente. A banda em 618  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída as cavidades de quatro anéis de cinco membros [5<sup>4</sup>] do precursor, se desloca para regiões de maior número de onda [73,249]. Esses anéis também existem na estrutura da mordenita [86], mas agora sofrem influência de outra organização cristalina ao seu redor. Também aparecem bandas em aproximadamente 584 e 473  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas a anéis duplos de quatro e oito membros característicos da mordenita, respectivamente [86,249]. A inserção de alumínio gera mudanças da rede cristalina de forma geral. Dessa maneira, as vibrações simétricas e antissimétricas das ligações T-O-T foram deslocadas para números de onda maiores nas amostras, sejam elas formadas pela fase precursora, mistura ou por zeólitos [249].



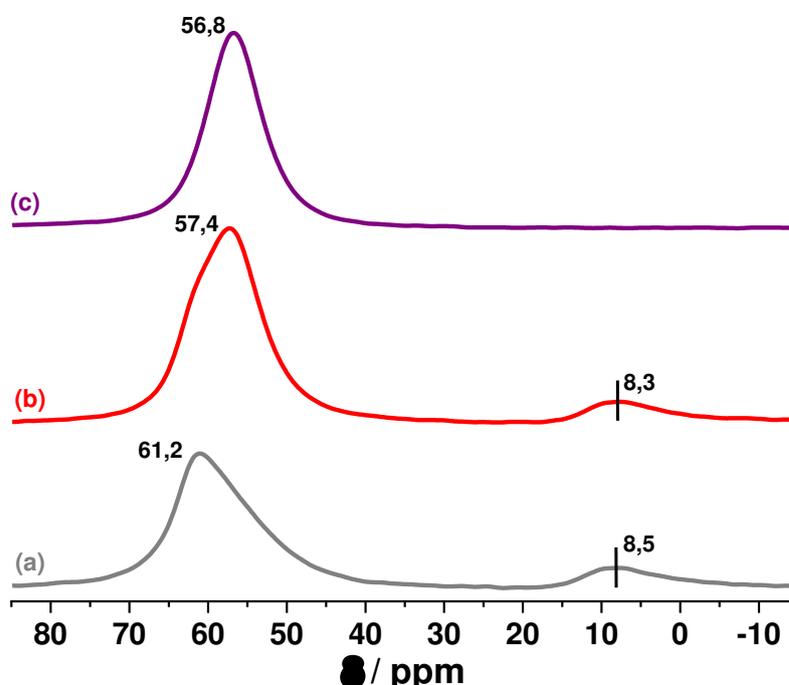
**Figura 47.** Espectros de FTIR das amostras de (a) Na-RUB-18, (b) M10\_12h, (c) M10\_18h e (d) M10\_24h.

As características do espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido do Na-RUB-18 já foram discutidas anteriormente, sendo típicos os dois sinais em -100 e -111 ppm, atribuídos a sítios  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$ , respectivamente [25,82]. A presença de alumínio no meio reacional, mesmo antes da transformação completa em zeólitos, causou diferenças significativas no ambiente dos átomos de silício das amostras intermediárias. Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras obtidas a partir da razão molar Si/Al igual a 10 encontram-se na Figura 48. Há um alargamento geral dos sinais, o que pode ser atribuído a ligações com diferentes ângulos de ligação, esperadas devido ao processo de conversão. Um sinal aparece na região de -105 ppm, atribuído aos sítios de silício ligados a apenas um alumínio:  $\text{Si}(1\text{Al})$  [260-262]. Durante a transformação ainda ocorre um decréscimo do sinal de  $\text{Q}^4$ . Há também um sinal em -86 ppm presente apenas nas amostras nas quais o Na-RUB-18 é uma fase pura ou parte da mistura, após 12 e 18 h de cristalização, respectivamente. Um sinal centrado na mesma região foi observado para a amostra de Na-RUB-18 não convertido, quando utilizada razão molar Si/Al igual a 5.



**Figura 48.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) Na-RUB-18, (b) M10\_12h, (c) M10\_18h e (d) M10\_24h.

Na Figura 49, o espectro de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido da amostra final obtida a partir da razão molar Si/Al igual a 10 apresentou um sinal em 56,8 ppm, que pode ser atribuído a sítios de alumínio em coordenação tetraédrica, característico de estruturas zeolíticas [149,262]. Os materiais obtidos em 12 e 18 h de tratamento hidrotérmico mostraram os mesmos sinais levemente distorcidos, provavelmente devido ao processo de conversão ou a efeitos quadrupolares desse núcleo, mas que podem receber a mesma atribuição [149,262]. Também foi observado um sinal em 8,3-8,5 ppm nessas mesmas amostras, indicando a existência de alumínio octaédrico [260]. Nesse caso, esse sinal é significativamente menos intenso que na amostra obtida a partir de razão molar Si/Al igual a 5, em que não há transformação.

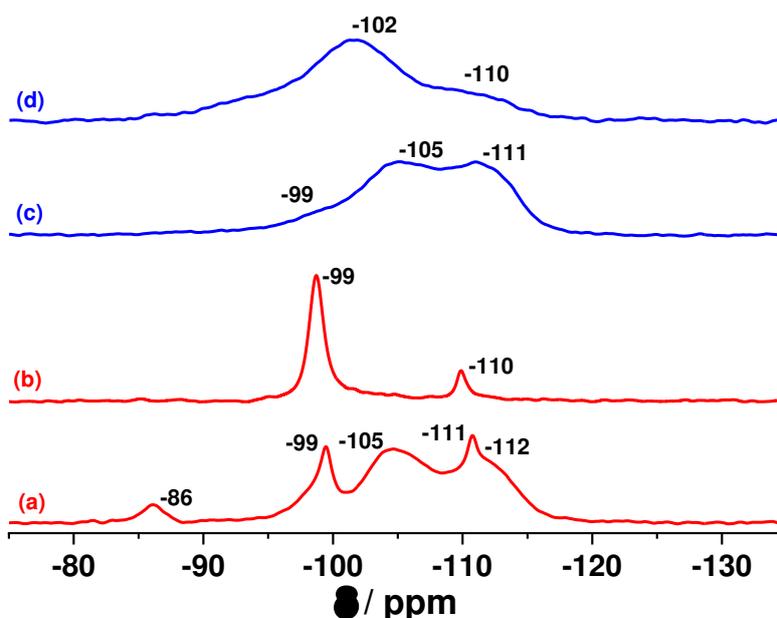


**Figura 49.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) M10\_12h, (b) M10\_18h e (c) M10\_24h.

De fato, parece que a interação do alumínio com os grupos silanóis da superfície das lamelas pode levar a diferentes situações. Até determinada concentração de alumínio no meio reacional, é gerado um tipo de sítio que promove a conversão do precursor em estruturas zeolíticas. É provável que seja um sítio menos distorcido, com menor variação de ângulos de ligação, uma vez que o sinal em -86 ppm é mais fino. Por outro lado, a abundância de alumínio em solução promove a criação de sítios mais distorcidos, com alargamento do sinal, e levam ao consumo das lamelas. Mais do que isso, quando ocorre a conversão, o sinal de alumínio octaédrico

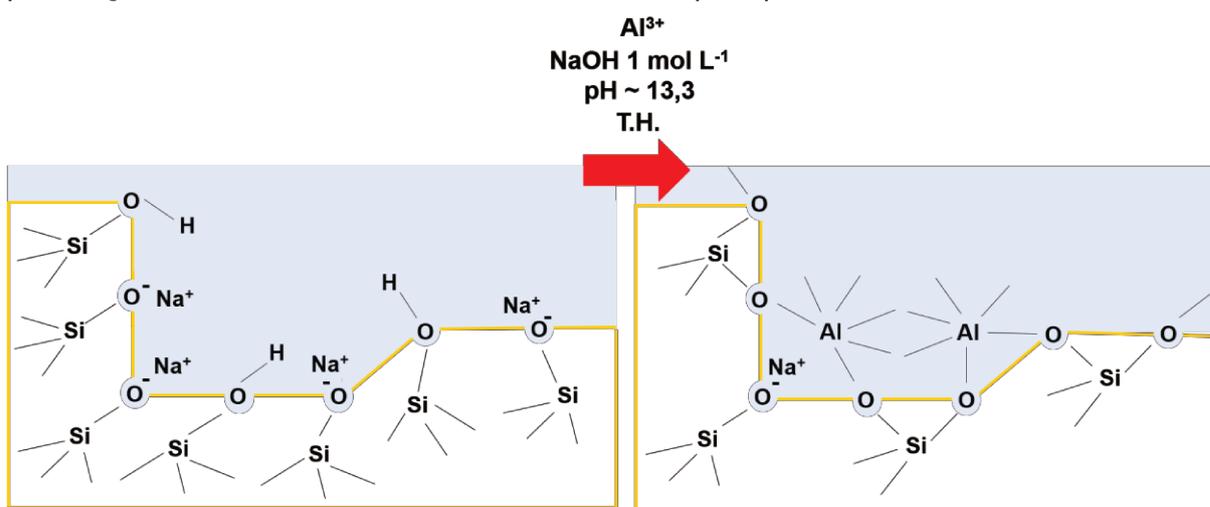
é discreto, enquanto que, quando não ocorre a conversão, esse sinal é intenso. Essas hipóteses vão ao encontro dos resultados obtidos a partir dos espectros de FTIR, que mostraram que, de alguma forma, os grupos silanóis de superfície encontram-se perturbados pela presença do alumínio.

Geralmente, em -86 ppm aparecem sinais relacionados a sítios  $Q^2$ , ou silanóis geminais [262], o que parece improvável para essas estruturas. De forma a eliminar essa hipótese, a amostra obtida em 18 h de tratamento hidrotérmico foi submetida à análise de  $^{29}\text{Si}$  RMN com polarização cruzada, que levaria à intensificação desse sinal caso estivesse relacionado a sítios  $Q^2$ . De fato, como mostra a Figura 50, o sinal não apenas não se intensificou como não foi mais visualizado no espectro obtido desse experimento, o que significa que não existem átomos de hidrogênio em sua proximidade. Cogitou-se então a possibilidade de que ele fosse um sítio de troca iônica e que estivesse compensado por íons sódio. Nesse mesmo sentido, foi obtida a forma ácida dessa amostra a partir da troca iônica dos seus íons sódio por amônio, seguida de calcinação. Foram então coletados espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN com e sem polarização cruzada, para verificar a possível interação do próton com a natureza desse sítio. Curiosamente, em ambos experimentos o sinal desapareceu, como observado na Figura 50. Tal resultado é um indício de que o sítio de silício em -86 ppm tem forte dependência dos íons sódio.



**Figura 50.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN e  $^{29}\text{Si}$  RMN-CPMAS no estado sólido da amostra M10\_18h na sua forma (a-b) sódica e (c-d) ácida.

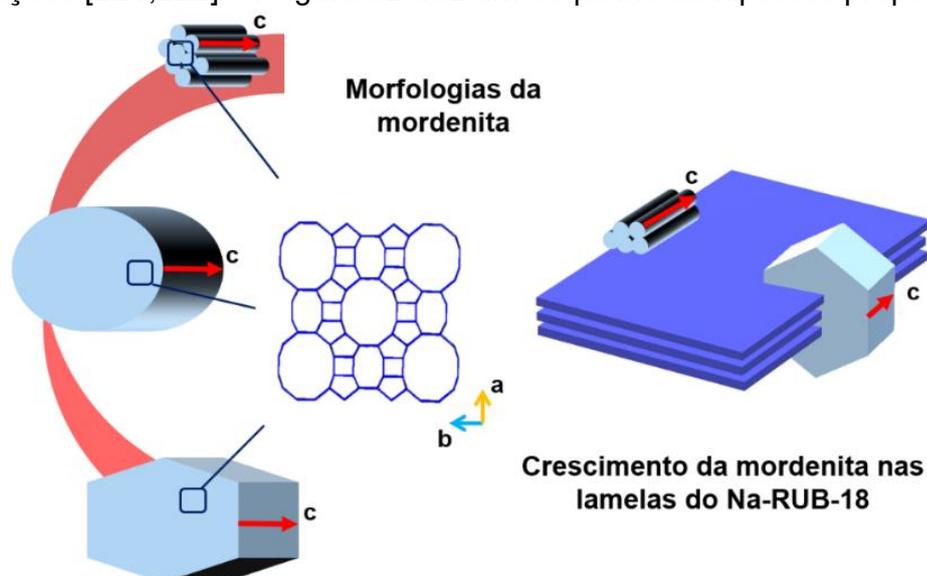
Na Figura 51 encontra-se uma proposta para o aparecimento dos sítios de silício observados em -86 ppm dado o ataque do alumínio às lamelas do precursor. Os grupos silanóis de superfície reagem com a fonte de alumínio e, sob efeito do elevado pH do meio e da temperatura de cristalização, produzem os primeiros sítios de aluminossilicatos. Dessas reações formam-se sítios de silício superficiais, conectados a dois átomos de silício internos, e também a dois átomos de alumínio parcialmente extra-rede através de dois átomos de oxigênio. O alumínio parcialmente extra-rede está em coordenação octaédrica, possivelmente ligado a moléculas de água e íons hidroxila. A carga negativa que poderia ser deslocada sobre o átomo de oxigênio localizado entre o silício e o alumínio, estaria compensada por um íon sódio; enquanto que a troca pelo próton afetaria a natureza desse sítio. Tal suposição é suportada pelo valor do deslocamento químico nos espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN, pelos experimentos que avaliaram a correlação do sítio com o próton e com íon sódio e pela presença de alumínio octaédrico nas amostras que apresentaram esse sinal.



**Figura 51.** Proposta da estrutura do sítio de silício superficial observado em -86 ppm nos espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido das amostras obtidas a partir das razões molares Si/Al iguais a 5 e 10.

Uma vez que o ataque do alumínio às lamelas do precursor Na-RUB-18 e a correlação desse ataque com a obtenção ou não de estruturas zeolíticas foram melhor compreendidos, é necessário entender o que ocorre após a ativação, isto é, os mecanismos envolvidos para a formação desses zeólitos.

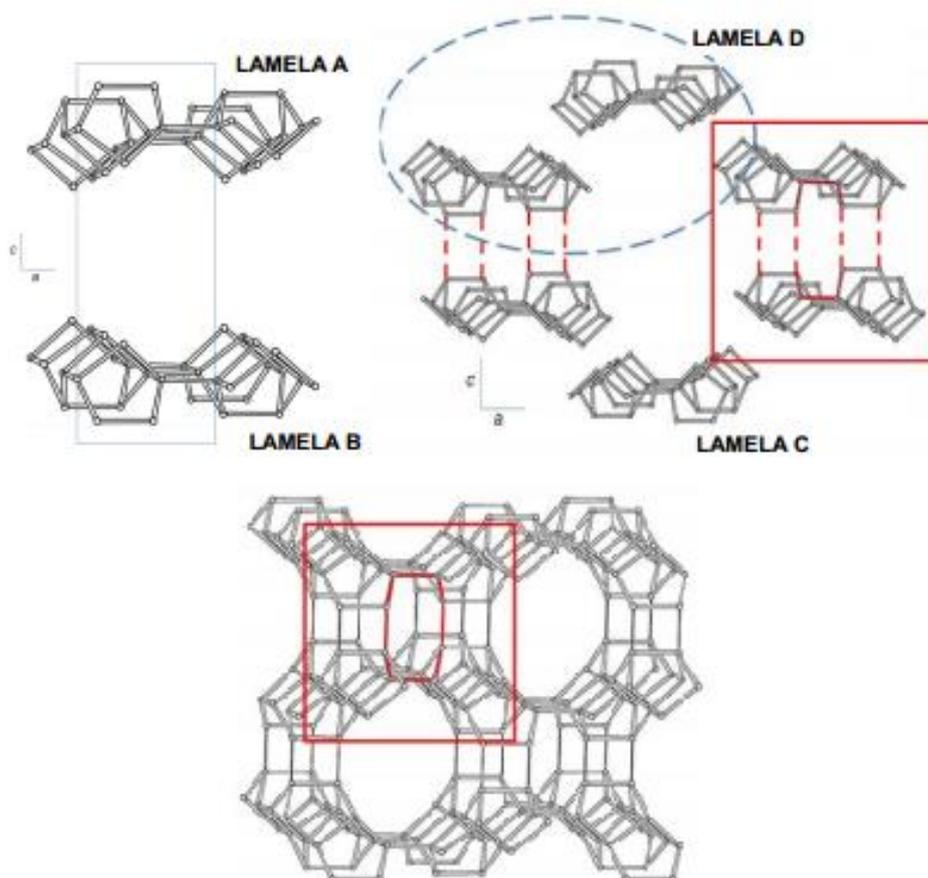
Voltando às amostras obtidas a partir da razão molar Si/Al igual a 30, as micrografias permitiram aventar a hipótese de haver um crescimento local durante a transformação, o que explicaria o arranjo interpenetrado das estruturas do Na-RUB-18 e do zeólito mordenita. Esses materiais partilham da mesma unidade básica de construção *mor (t-tes)*, a cavidade de quatro anéis de cinco membros [5<sup>4</sup>] [86]. Dessa maneira, a conversão entre esses materiais seria pautada na similaridade estrutural entre eles, levando a um rearranjo local desencadeado pela presença do alumínio. Além disso, tanto os cristais em forma de agulha, quando os prismas achatados estão sempre orientados da mesma forma com relação as lamelas do precursor; de maneira que os canais de oito e doze membros da mordenita são paralelos ao espaço interlamelar do Na-RUB-18. De acordo com a literatura [133,152], esses canais também são paralelos ao eixo *c*, que é a direção de crescimento preferencial da mordenita; corroborando o raciocínio de que se trata de uma transformação local e espacialmente orientada, podendo ser chamada de topotática e reconstitutiva. De acordo com a IUPAC, uma transição topotática é aquela na qual a rede cristalina da fase produto exibe uma ou mais orientações cristalograficamente equivalentes à da fase precursora [227]. Já um processo reconstutivo envolve quebra das ligações T-O e um deslocamento a curta distância dos átomos T até novos sítios, formando então novas ligações [221,222]. A Figura 52 traz um esquema da hipótese proposta.



**Figura 52.** Esquema representando a orientação dos canais de oito e doze membros da mordenita, paralelos ao eixo *c*, e sua correlação com a morfologia dos cristais. Também a hipótese proposta para o crescimento topotático e reconstutivo da mordenita nas lamelas do Na-RUB-18.

Ramos *et al.* [242] sugeriram um mecanismo para a transformação entre o Na-RUB-18 e a mordenita. Seguindo os passos da Figura 53, a lamela A sofre uma rotação de  $180^\circ$  no eixo *c* e novamente de  $180^\circ$  no eixo *a*. A lamela B então gira  $180^\circ$  no eixo *a*. Formam-se ligações de oxigênio entre elas, sendo gerados anéis de quatro e oito membros. Sequencialmente, as lamelas adjacentes C e D e dois conjuntos das lamelas A e B se aproximam, chegando à estrutura tridimensional da mordenita.

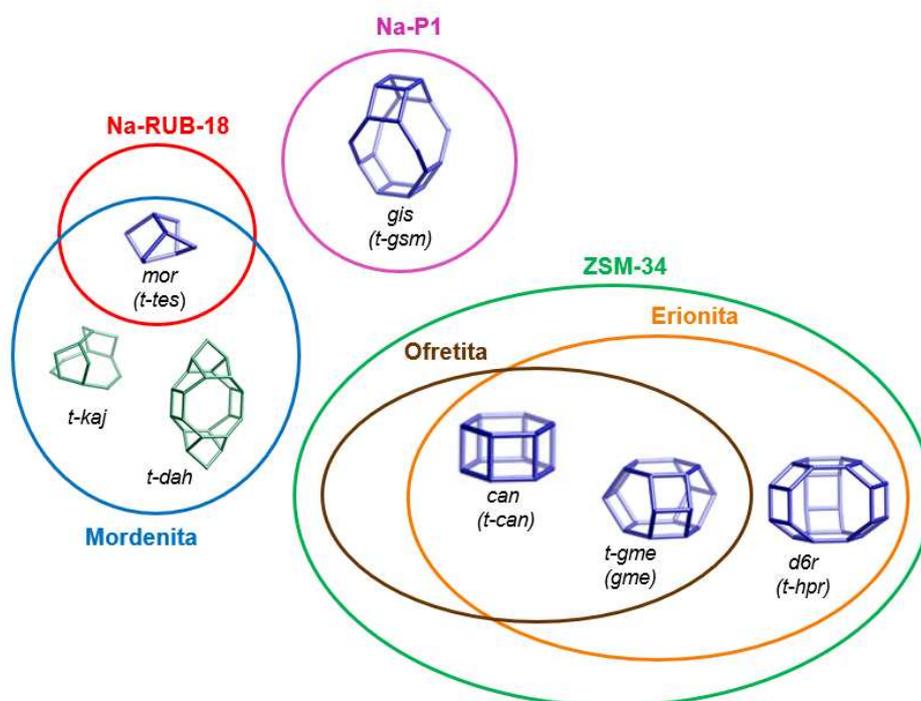
Tal mecanismo corrobora a hipótese de uma conversão reconstitutiva, que por sua vez permite o crescimento topotático do zeólito a partir do precursor lamelar. Apesar de não serem conservadas exatamente as mesmas orientações cristalográficas, a disposição dos cristais de mordenita com relação às lamelas do Na-RUB-18 mostra que elas ainda são sobreponíveis e, dessa forma, equivalentes, uma vez que sua nomenclatura se trata de uma convenção.



**Figura 53.** Mecanismo proposto para a transformação entre o silicato lamelar Na-RUB-18 e o zeólito mordenita. Adaptado de Ramos *et al.* [242].

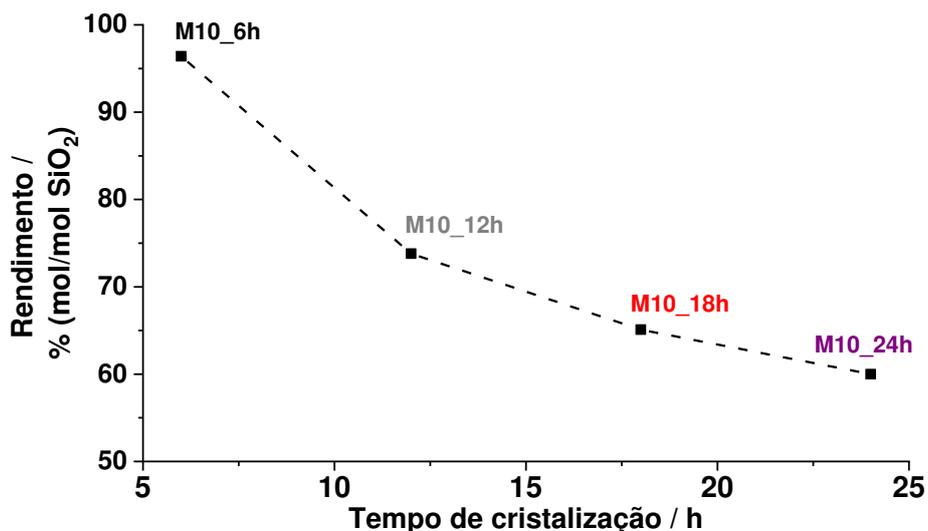
Por esse mesmo caminho, foi possível observar que não há qualquer similaridade estrutural entre o lamelar Na-RUB-18 e a mordenita com os demais zeólitos obtidos, Na-P1 e ZSM-34; muito menos evidências de uma conversão

reconstrutiva e topotática. O Na-P1, também conhecido como zeólito P, pertence ao grupo das gismondinas, possuindo apenas anéis de quatro e oito membros e unidades básicas de construção do tipo *gis* (*t-gsm*) [86]. Já o ZSM-34, como mencionado anteriormente, é resultado do intercrescimento entre os zeólitos erionita e ofretita [203,204]. Essas estruturas têm em comum anéis de quatro, seis e oito membros, enquanto a erionita ainda exibe anéis de doze membros [86]. Em termos de unidades básicas de construção, partilham das formações *d6r* (*t-hpr*) e *can* (*t-can*), sendo que a erionita também possui a unidade *gme* (*t-gme*) [86]. Todas essas estruturas encontram-se representadas na Figura 54. Dessa forma, o crescimento de Na-P1 e ZSM-34 não parece pertencer ao mesmo raciocínio proposto para a mordenita.



**Figura 54.** Unidades básicas de construção das estruturas obtidas: o silicato lamelar Na-RUB-18 e os zeólitos mordenita, Na-P1 e ZSM-34.

Foi verificado que o rendimento das sínteses (mol/mol de  $\text{SiO}_2$ ) decresce com o avanço da conversão quando utilizado o precursor puro silício e razão molar Si/Al igual a 10, como mostra a Figura 55, suportando a ideia já discutida de que com o progresso da reação, algumas espécies de silício vão sendo deslocadas para a solução para manter as razões Si/Al baixas observadas na mordenita.

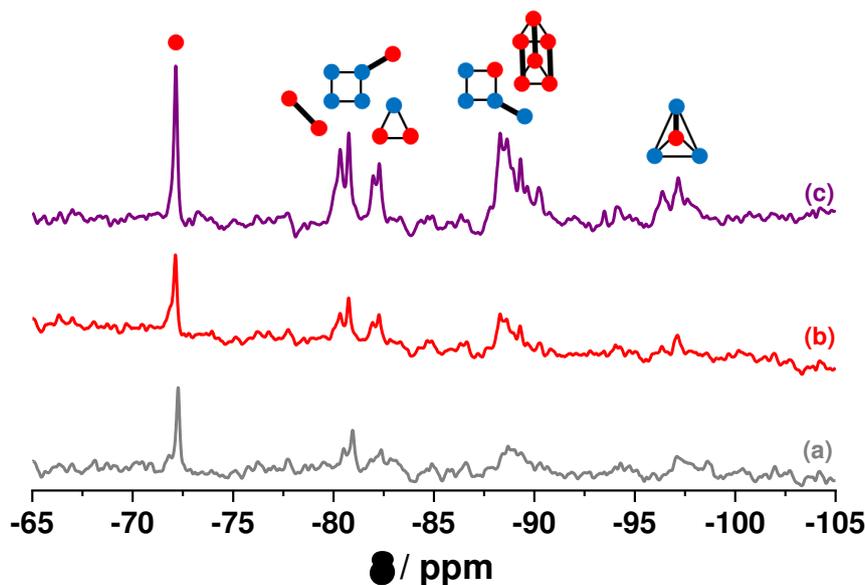


**Figura 55.** Rendimento das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18, a partir da razão Si/Al igual a 10: M10\_6h, M10\_12h, M10\_18h e M10\_24h.

Considerando essas observações, é plausível supor que, conforme ocorre a transformação reconstrutiva do Na-RUB-18 em mordenita, espécies de silício devam ser encontradas em solução. Para verificar essa hipótese foram empreendidos experimentos de  $^{29}\text{Si}$  RMN das águas mães dessas sínteses, separadas dos sólidos assim que finalizadas as reações. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 56.

Primeiramente, foi possível observar uma variedade de espécies de silício em todas as águas-mães analisadas, representadas também na Figura 56. O monômero  $Q^0$  em -72,2 ppm; o dímero  $Q^1_2$  em -80,3 ppm, o tetrâmero  $Q^1_4$  em -80,8 ppm, o trímero cíclico  $Q^2_3$  em -82,2 ppm, o tetrâmero cíclico  $Q^2_4$  em -88,5 ppm, o hexâmero prismático  $Q^3_6$  em -89,4 ppm, o tetrâmetro piramidal  $Q^3_4$  em -97,2 ppm; entre outras espécies [264-266]. O superescrito indica o número de unidades Q ligadas ao tetraedro de silício, já o subescrito mostra o número de outros silícios envolvidos na ressonância.

Uma segunda análise dos espectros indica que os sinais, de uma maneira geral, estão crescendo com o avanço da conversão até 24h, confirmando a proposta de que a queda do rendimento dos sólidos obtidos é acompanhada por um aumento das espécies de silício nas respectivas águas mães. É possível que essas espécies em solução, na presença de alumínio, sejam o material de partida para a cristalização dos zeólitos Na-P1 e ZSM-34. Tal suposição apoia a hipótese proposta de que a mordenita se forma através de uma transformação reconstrutiva nas lamelas do precursor, pautada nas unidades básicas de construção em comum; enquanto o Na-P1 e o ZSM-34, de estruturas pouco similares, recristalizam em solução.



**Figura 56.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado líquido das águas mães das amostras sintetizadas do precursor Na-RUB-18: (a) M10\_12h, (b) M10\_18h e (c) M10\_24h.

De certa forma, a quantidade de alumínio disponível em solução também parece influenciar as estruturas obtidas. A mordenita pura só foi obtida do Na-RUB-18 puro silício a partir da razão molar Si/Al igual a 20. Para quantidades menores de alumínio total, independentemente do precursor utilizado, parece não haver alumínio suficiente para induzir uma transformação completa, uma vez que é sempre obtida uma mistura entre a fase precursora e a mordenita. Os zeólitos Na-P1 e ZSM-34 só aparecem em duas situações, sendo a segunda complementar a primeira: quando a razão molar Si/Al total é mais baixa e quando o precursor lamelar já contém alumínio estrutural, isto é, quando a concentração de alumínio é muito alta. Uma vez que a transformação em mordenita é localizada, os sítios de alumínio das lamelas participam mais extensivamente dessa conversão, enquanto os alumínios em solução, que não deixam de atuar na obtenção da mordenita, se encontram mais disponíveis para interagir com as espécies de silício dissolvidas e dar origem aos demais zeólitos.

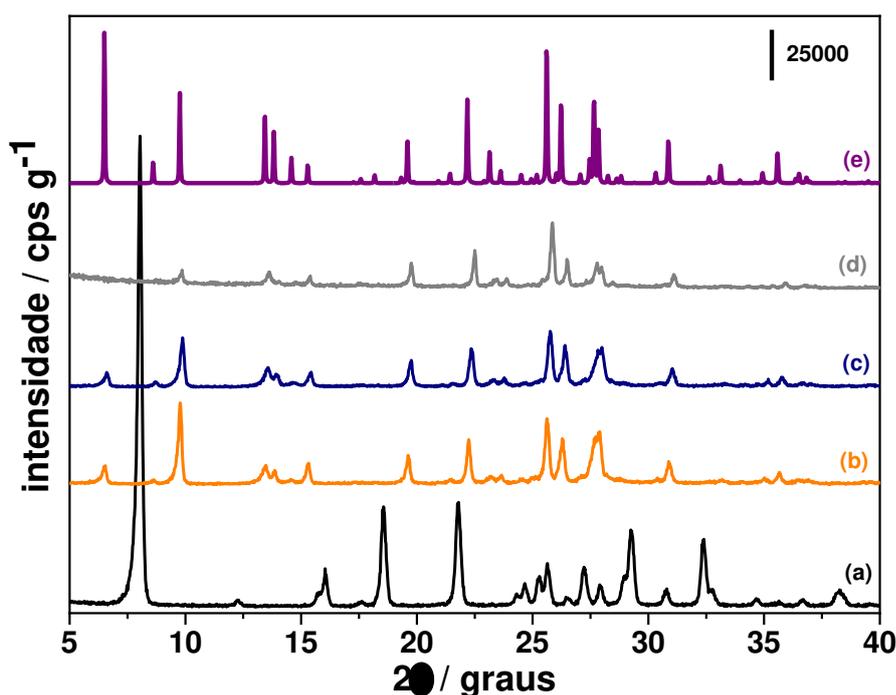
#### 4. Características ácidas das amostras H-MOR

As amostras de mordenita obtidas do precursor silícico, a partir do gel com razão molar Si/Al igual a 20, apresentaram cristais de hábito prismático e dimensões nanométricas, sendo observadas estruturas menores que  $1\ \mu\text{m}$ , chegando a 300-400 nm. Tal característica é bastante atraente para a catálise heterogênea, uma vez que

cristais em escala nano permitem uma melhor difusão de reagentes e produtos, evitando o acúmulo de coque e a consequente desativação do catalisador.

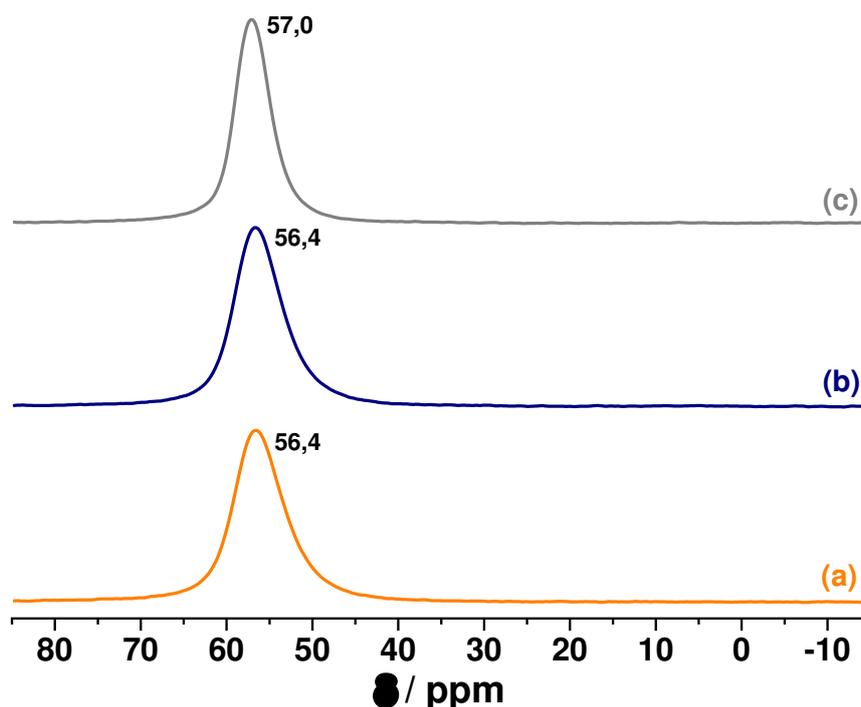
As amostras de mordenita sintetizadas foram testadas na reação de desidratação de etanol, bem como uma amostra comercial (CBV21A, Zeolyst) para efeito de comparação. A desidratação de etanol é bastante conhecida e amplamente empregada como reação-modelo, sendo usada essencialmente para a sondagem de sítios ácidos. As conversões de etanol a eteno e dietiléter são, respectivamente, reações endo e exotérmicas, sendo ambos produtos favorecidos em temperaturas intermediárias, entre 200 e 300 °C [246]. Dessa forma, o aumento de temperatura favorece a formação de eteno em detrimento do dietiléter, e vice-versa [246].

Como discutido, quando empregada razão molar Si/Al igual a 20, a mordenita pura foi obtida logo em 12 h de tratamento hidrotérmico. As difrações de raios X das amostras obtidas em 12 e 24 h, bem como da amostra comercial, encontram-se na Figura 57, e apresentam os picos característicos do zeólito mordenita [86].



**Figura 57.** Perfis de difração de raios X das amostras sintetizadas do precursor Na-[Al]-RUB-18, a partir da razão molar total Si/Al igual a 20: Na-RUB-18, (b) M20\_12h e (c) M20\_24h. Também (d) o perfil da mordenita comercial e (e) a curva simulada do zeólito mordenita [86].

A Figura 58 mostra os espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido desses mesmos materiais. As curvas apresentaram um único sinal que pode ser relacionado a sítios de alumínio em coordenação tetraédrica, indicando o sucesso da incorporação desse heteroátomo ao longo da conversão [149,262]. As amostras sintetizadas apresentaram esse sinal em 56,4 ppm, enquanto na amostra comercial foi deslocado para um maior deslocamento químico, em 57,0 ppm. Não foi visualizado nenhum outro sinal que pudesse ser atribuído a alumínio em coordenação octaédrica, geralmente próximo de 0 ppm [262].



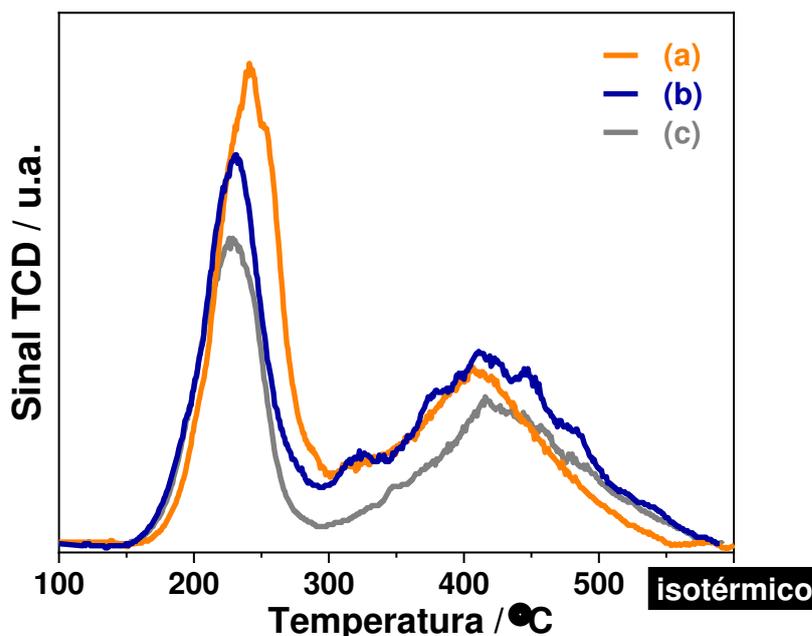
**Figura 58.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN no estado sólido das amostras de (a) M20\_12h, (b) M10\_24h e (c) mordenita comercial.

As curvas de TPD- $\text{NH}_3$  encontram-se na Figura 59. As amostras obtidas a partir do precursor Na-RUB-18, na sua forma ácida, mostraram uma maior quantidade de sítios ácidos que a mordenita comercial, como mostra a Tabela 6. Esse resultado é coerente com os valores de razão molar Si/Al determinados por FRX, também na Tabela 6: quanto maior a concentração de alumínio na estrutura, maior o número de sítios ácidos. Os zeólitos apresentaram essencialmente dois picos principais na dessorção de amônia. O primeiro em torno de 250 °C, relacionado a sítios ácidos mais fracos, e o segundo centrado em 400-420 °C devido a sítios ácidos fortes. Dessa maneira, as amostras preparadas a partir do Na-RUB-18 mostraram-se comparáveis à mordenita comercial em termos de quantidade e força de sítios ácidos.

**Tabela 6.** Razão molar Si/Al e quantidade de sítios ácidos das amostras de mordenita.

Amostra	Razão molar Si/Al <sup>a</sup>	Sítios ácidos / $\mu\text{mol g}^{-1}$ <sup>b</sup>
M20_12h	8,3	976
M20_24h	7,7	848
mordenita comercial	13,4	684

<sup>a</sup> obtidos por FRX, <sup>b</sup> obtidos por TPD-NH<sub>3</sub>

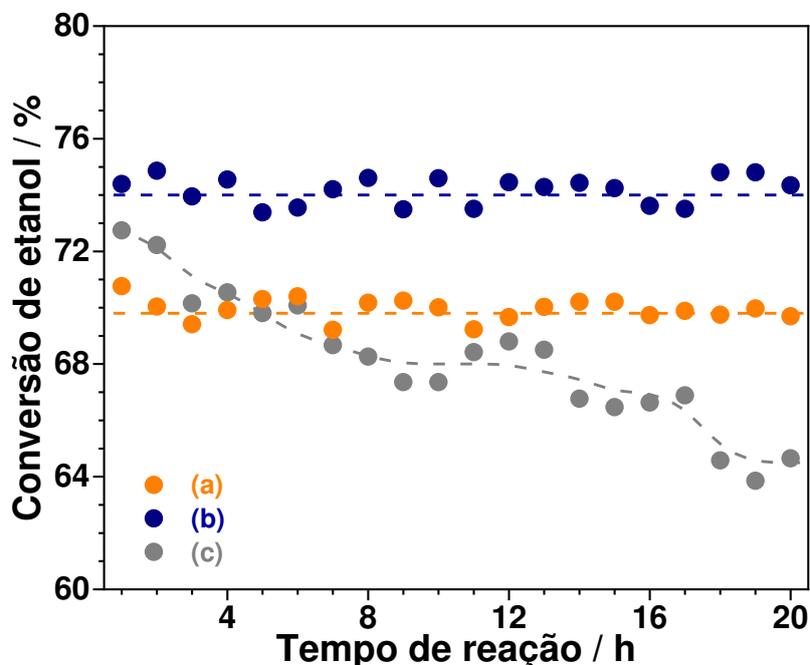


**Figura 59.** Curvas de TPD-NH<sub>3</sub> das formas ácidas das amostras de (a) M20\_12h, (b) M10\_24h e (c) mordenita comercial.

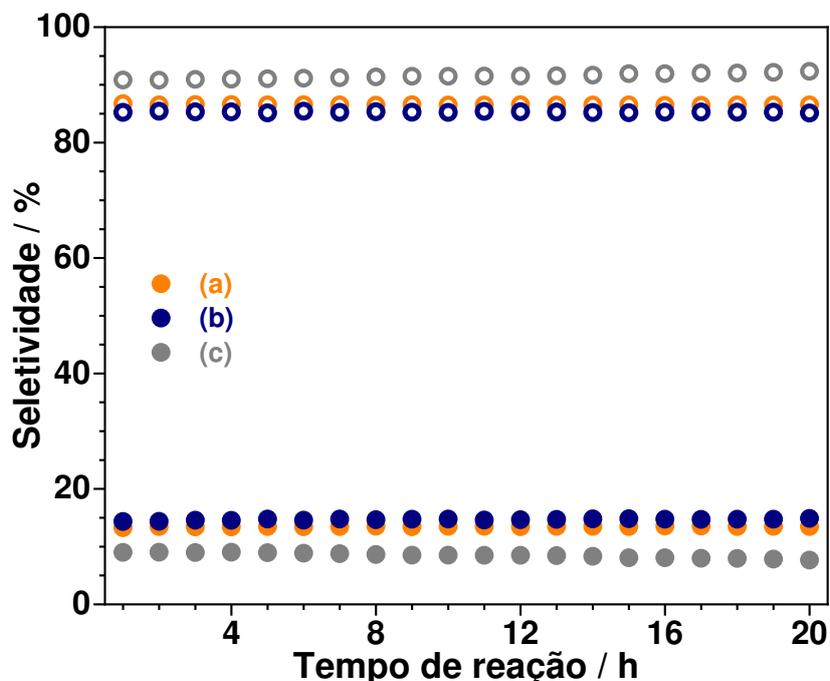
As reações de desidratação de etanol foram conduzidas a 150 °C por 20 h, sendo os valores de conversão bastante similares entre os zeólitos testados, como mostra a Figura 60 e a Tabela 7. Entretanto, a amostra comercial apresentou uma pequena desativação, fenômeno não observado para as mordenitas preparadas a partir do Na-RUB-18. Na verdade, essas amostras mostraram-se muito estáveis ao longo das 20 h de reação, demonstrando seu potencial como catalisadores para outras reações que resultem em uma formação mais extensiva de coque. A mordenita obtida em 24 h de síntese apresentou 75% de conversão depois de 20 h de reação, enquanto aquela obtida em 12 h de síntese mostrou um valor um pouco menor, em torno de 70%.

Como mostra a Figura 61 e a Tabela 7, o desempenho na seletividade a eteno por parte das amostras sintetizadas foi melhor que da amostra comercial. É interessante notar que, a 150 °C, todos os materiais mostraram-se mais seletivos a

dietiléter do que a eteno, um resultado esperado devido ao favorecimento do primeiro produto em temperaturas mais baixas [246]. A temperatura foi escolhida de forma a contemplar as diferenças entre as amostras e conseguir avaliar sua acidez e desempenho catalítico.



**Figura 60.** Conversão de etanol das formas ácidas das amostras de (a) M20\_12h, (b) M10\_24h e (c) mordenita comercial.



**Figura 61.** Seletividade a (●) eteno e a (○) dietiléter das formas ácidas das amostras de (a) M20\_12h, (b) M10\_24h e (c) mordenita comercial.

**Tabela 7.** Propriedades catalíticas das amostras de mordenita.

<b>Amostra</b>	<b>Conversão de etanol / %</b>	<b>Seletividade a eteno / %</b>
M20_12h	70	14
M20_24h	75	15
mordenita comercial	64	8

## Capítulo 5

### Conclusões

Neste trabalho, foi estudada a transformação hidrotérmica do Na-RUB-18 e do Na-[Al]-RUB-18 em estruturas zeolíticas. As conversões foram conduzidas em meio básico e utilizaram isopropóxido de alumínio e/ou os átomos de alumínio advindos do próprio precursor lamelar, sem a presença de sementes ou agentes direcionadores de estrutura. O conjunto dos materiais sintetizados, especialmente aqueles obtidos a partir do precursor silícico com razão molar Si/Al igual a 10, forneceram um panorama inédito acerca dos fenômenos envolvidos nas transformações 2D-3D. As análises por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e  $^{29}\text{Si}$  RMN no estado sólido mostraram que a obtenção da mordenita a partir do Na-RUB-18 parece ser iniciada por transformações reconstrutivas nas lamelas do precursor. Há indícios de que todo o processo de transformação seja induzido pela interação entre os alumínios em solução e os grupos silanóis de superfície. A morfologia das amostras que apresentam mistura entre a fase precursora e zeolítica deixa claro que os cristais prismáticos da mordenita cresceram de forma interpenetrada e orientada com relação às lamelas do Na-RUB-18, evidências de um crescimento topotático. Dado que o rendimento reacional decresce com o avanço da conversão hidrotérmica e que, ao mesmo tempo, as espécies de silício em solução aumentam em concentração, como observado por espectroscopia de  $^{29}\text{Si}$  RMN, é plausível dizer que enquanto a mordenita se forma nas lamelas do precursor, as demais estruturas, Na-P1 e ZSM-34, provavelmente se formam em solução. Nesse caminho, é possível propor que o alumínio incorporado ao precursor atue mais diretamente na obtenção local da mordenita, enquanto o alumínio em solução está mais disponível para interagir com as espécies de silício e dar origem a Na-P1 e ZSM-34. Essas hipóteses ainda são embasadas pela similaridade estrutural entre o Na-RUB-18 e a mordenita, que partilham da unidade *mor* (*t-tes*), diferentemente dos demais zeólitos observados, que pertencem às famílias da gismondina, erionita e ofretita.

A mordenita como fase pura foi obtida somente do precursor silícico quando utilizada razão molar Si/Al igual a 20, apresentando rendimento de aproximadamente 65% em termos de mol/mol de  $\text{SiO}_2$ , superior àqueles relatados pela literatura. Além disso, as amostras puderam ser obtidas em 12 h de reação, a 140 °C, enquanto que, comumente, a mordenita é sintetizada em 24 h, a 170 °C. Seus cristais apresentaram

dimensões nanométricas, pouco relatadas pela literatura, além de uma morfologia de agulhas aglomeradas, formando uma espécie de prisma achatado. Esse tipo de hábito repetiu-se na amostra obtida a partir da razão molar Si/Al igual a 10, em que também foi observada a presença da fase Na-P1 sob a forma de cristais também nanométricos, constituindo um agregado semelhante ao da fruta lichia. As amostras sintetizadas nessas mesmas razões molares Si/Al, mas a partir do precursor Na-[Al]-RUB-18, além dos zeólitos mordenita e Na-P1, apresentaram a fase ZSM-34, identificada pelo hábito de agulhas mais alongadas. Por fim, uma mistura entre o precursor e a mordenita foi obtida quando utilizada a razão molar Si/Al igual a 30. Como comentado, nessa situação o material final manteve as lamelas, com os cristais prismáticos da mordenita intercrescidos em a sua superfície, especialmente nas regiões de defeitos, nos degraus e beiradas.

Em tempo, foram avaliadas as características ácidas das amostras de mordenita pura obtidas em 12 e 24 h de tratamento hidrotérmico a partir do gel com razão molar Si/Al igual a 20. As curvas de TPD-NH<sub>3</sub> desses zeólitos apresentaram um perfil semelhante ao da mordenita comercial, com a presença de sítios ácidos fracos e fortes. Por sua vez, os testes catalíticos utilizando a reação-modelo de desidratação de etanol mostraram que os cristais prismáticos e nanométricos das mordenitas obtidas foram superiores em termos de difusão de reagentes e produtos. Mantiveram a conversão de etanol constante até o final da reação, indicando pouca desativação, resultado do pouco acúmulo de coque. Tais resultados, aliados ao maior rendimento na preparação da mordenita a partir do precursor lamelar, fazem dessas amostras catalisadores em potencial para outras reações de interesse.

## Capítulo 6

### Referências Bibliográficas

- [1] H.P. Eugster, *Science* 157 (1967) 1177-1180.
- [2] G.W. Brindley, *Am. Mineral* 54 (1969) 1583.
- [3] D.J. Randall, C.M. Wood, S.F. Perry, H. Bergman, G.M.O. Maloij, T.P. Mommsen, P.A. Wright, *Nature* 337 (1989) 165.
- [4] Y.-R. Wang, S.-F. Wang, L.-C. Chang, *Appl. Clay Sci.* 33 (2006) 73-77.
- [5] K. Beneke, G. Lagaly, *Am. Mineral* 62 (1977) 763-771.
- [6] H. Gies, B. Marler, S. Vortmann, U. Oberhagemann, P. Bayat, K. Krink, J. Rius, I. Wolf, C. Fyfe, *Microporous Mesoporous Mater.* 21 (1998) 183-197.
- [7] R.L. Hay, *Contrib. Mineral. Petrol.* 17 (1968) 255-274.
- [8] H. Annehed, L. Falth, J.J.Z. Lincoln, *Kristallogr.* 159 (1982) 203-210.
- [9] K. Beneke, G. Lagaly, *Am. Mineral* 68 (1983) 818-826.
- [10] K.-W. Park, J.H. Jung, H.-J. Seo, O.-Y. Kwon, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 219-225.
- [11] <http://rruff.info/Magadiite>, acessado em 03 de janeiro de 2020.
- [12] R.K.S. Almeida, G.L. Paz, G.B. Báfero, H.O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.* 284 (2019) 1-9.
- [13] Y.X. Wang, H. Gies, J.H. Lin, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4181-4188.
- [14] R.T. MacDonald, *Roy. Soc. Edin.-Earth* 93 (2003) 239.
- [15] M. Borowski, O. Kovalev, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 71-80.
- [16] T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.* 116 (2004) 5000-5004.
- [17] T. Ikeda, Y. Oumi, E. Hida, T. Yokoyama, T. Sano, F. Mizukami, *F. Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 (2005) 223-230.
- [18] T. Moteki, W. Chaikittisilp, Y. Sakamoto, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3564-3570.
- [19] A. Kawai, Y. Urabe, T. Itoh, F. Mizukami, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 269-272.
- [20] B. Tijsebaert, M. Henry, H. Gies, F.-S. Xiao, W. Zhang, X. Bao, H. Imai, T. Tatsumi, U. Müller, B. Yilmaz, P. Jacobs, D. De Vos, *J. Catal.* 282 (2011) 47-53.

- [21] Y. Asakura, Y. Sakamoto, K. Kuroda, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3796-3803.
- [22] B. Marler, A. Grünewald-Lüke, S. Grabowski, H. Gies, *Zeitschrift Für Krist.* 227 (2012) 427-437.
- [23] R. Iler, *J. Colloid. Sci.* 19 (1964) 648-657.
- [24] S. Vortmann, J. Rius, S. Siegmann, H. Gies, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1292-1297.
- [25] M. Borowski, I. Wolf, H. Gies, *Chem. Mater.* 14 (2002) 38–43.
- [26] H. Strunz, E. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables, Chemical-Structural Mineral Classification*, 9<sup>th</sup> edition, Schweizerbarth'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2001.
- [27] G.G. Almond, R.K. Harris, K.R. Franklin, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 681-687.
- [28] N. Takahashi, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14336-14353.
- [29] G.B. Superti, E.C. Oliveira, H.O. Pastore, A. Bordo, C. Bisio, L. Marchese, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4300–4315.
- [30] B. Marler, N. Ströter, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 201–211.
- [31] W.J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, P. Eliasova, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 3400-3438.
- [32] F. Kooli, L. Mianhui, S.F. Alshahateet, F. Chen, Z. Yinghuai, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 926-931.
- [33] Y. Bi, B. Blanchard, J.-F, Lambert, Y. Millot, S. Casale, S. Zeng, H. Nie, D. Li, *Appl. Clay Sci.* 57 (2012) 71-78.
- [34] N. Alam, R. Mokaya, *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (2011) 104-114.
- [35] C. Eypert-Blaison, L.J. Michot, B. Humbert, M. Pelletier, F. Villieras, J.-B. d'Esponose de la Caillerie, *J. Phys. Chem. B* 106(3) (2002) 730-742.
- [36] N. Homhuan, S. Bureekaew, M. Ogawa, *Langmuir* 33(38) (2017) 9558 -9564.
- [37] S.S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539-1641.
- [38] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119-1198.
- [39] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Layered Materials*, CRC Press, 2004.
- [40] U. Brenn, W. Schwieger, K. Wuttig, *Colloid Polym. Sci.* 277 (4) (1999) 394-399.
- [41] S. Peng, Q. Gao, Z. Du, J. Shi, *Appl. Clay Sci.* 31(3-4) (2006) 229-237.
- [42] H. Gies, U; Müller, B. Yilmaz, T. Tatsumi, B. Xie, F.-S. Xiao, X. Bao, W. Zhang, D. De Vos, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2545-2554.

- [43] S. Schwieger, T. Selvam, O. Gravenhorst, N. Pfänderb, R. Schlöglb, G.T.P. Maband, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 413-420.
- [44] A. Mokhtar, A. Djelad, A. Boudia, M. Sassi, A. Bengueddach, *J. Porous Mater.* (2017) 1-10.
- [45] S. Benkhatou, A. Djelad, M. Sassi, M. Bouchekara, A. Bengueddach, *Desalin. Water Treat.* 57(20) (2016) 9383-9395.
- [46] A. Mokhtar, A. Djelad, M. Adjdir, M. Zahraoui, A. Bengueddach, M. Sassi, *Jorn. Mol. Struct.* 1171 (2018) 190-195.
- [47] G. Legaly, *Solid State Ionic* 22 (1986) 43-51.
- [48] J. Zhu, H. He, J. Guo, D. Yang, X. Xie, *Chinese Sci. Bull.* 48 (2003) 368-372.
- [49] M. Ogawa, D. Iwata, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 2068-2072.
- [50] X. Wen, H. He, J. Zhu, Y. Jun, C. Ye, F. Deng, *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 754-760.
- [50] M. Trikeriotis, D.F. Ghanotakis, *Int. J. Pharm.* 332 (1-2) (2007) 176-184.
- [52] D.J. Tipper, J.L. Strominger, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 54(4) (1965) 1133-1141.
- [53] D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5223-5229.
- [54] S. Okutomo, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 253-264.
- [55] M. Ogawa, S. Okutomo, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 7361-7362.
- [56] D. Mochizuki, A. Shimojama, T. Iamagawa, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7183-7191.
- [57] N. Takahashi, H. Hata, K. Kuroda, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3340-3348.
- [58] K. Kuroda, A. Shimojima, K. Kawahara, R. Wakabayashi, Y. Tamura, Y. Asakura, M. Kiatahara, *Chem. Mater.* 26 (2014) 211-220.
- [59] K. Isoda, K. Kuroda, M. Ogawa, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1702-1707.
- [60] K. Kosuge, A. Tsunashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2427-2428.
- [61] K. Kosuge, P.S. Singh, *Chem. Mater.* 12 (2000) 421-427
- [62] Y. Ko, M. H. Kim, S. J. Kim, Y.S. Uh, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2000) 977-982.
- [63] S.J. Kim, M.J. Park, H. Jung, K.-D. Jung, O.-S. Joo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2005) 363-370.
- [64] S.-H. Ahn, S.-H. Kim, H.-S. Hahm, *Res. Chem. Intermed.* 34 (2008) 793-801.
- [65] S.-H. Ahn, S.-H. Kim, K.-B. Jung, H.-S. Hahm, *Korean J. Chem. Eng* 25 (2008) 466-470.
- [66] H.M. Moura, F.A. Bonk, H.O. Pastore, *Eur. J. Miner.* 24 (2012) 903-912.

- [67] S.J. Kim, M.H. Kim, G. Seo, Y.S. Uh, *Res. Chem. Intermed.* 38 (2011) 1181–1190.
- [68] Y. Matsuo, Y. Yamauchi, *Microporous Mesoporous Mater.* 168 (2013) 171–177
- [69] S. Toriya, Y. Tamura, T. Takei, M. Fuji, T. Watanabe, M. Chikazawa, *J. Colloid Interface Sci.* 255 (2002) 171–176.
- [70] S.-Y. Jeong, J.-K. Suh, H. Jin, J.-M. Lee, O.-Y. Kwon, *J. Colloid Interface Sci.* 180 (1996) 269–275.
- [71] Y. Ma, H. Sun, Q. Sun, H. Zhang, *RSC Adv.* 5 (2015) 67853–67865.
- [72] J. S. Dailey, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 4 (1992) 855–863.
- [73] F.S.O. Ramos, H.O. Pastore, *Dalton Trans.* 46 (2017) 11728–11737.
- [74] W. Schwieger, K. Pohl, U. Brenn, C.A. Fyfe, H. Grondey, G. Fu, *Colloid Polym. Sci.* 94 (1995) 47–54.
- [75] M.D. Alba, P. Chain, E. Pavón, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 66–73.
- [76] S. Toriya, T. Takei, M. Fuji, M. Chikazawa, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 435–440.
- [77] G.L. Paz, E.C.O. Munsignatti, H.O. Pastore, *J. Mol. Catal. A Chem.* (2016) 1–8.
- [78] H.M. Moura, F.A. Bonk, R.C.G. Vinhas, R. Landers, H.O. Pastore, *CrystEngComm* 13 (2011) 5428.
- [79] I. Wolf, W. Schwieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 457 (1979) 224–228.
- [80] W. Schwieger, D. Heidemann, K.-H. Bergk, *Rev. Chem. Mineral.* 22 (1985) 639–650.
- [81] G. Borbély, *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 490–497
- [82] F. Wolf, H. Gies, C.A. Fyfe, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5933–5938.
- [83] M. Borowski, B. Marler, H. Gies, *Z. Kristallogr.* 217 (2002) 233–241.
- [84] S.J. Kim, E.J. Kim, T.B. Kang, K.-D. Jung, O.-S. Joo, C.-H. Shin, *Porous Mater.* 13 (2006) 27–35.
- [85] Y. Asakura, M. Sugihara, T. Hirohashi, A. Torimoto, T. Matsumoto, M. Koike, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Nanoscale* 11 (2019) 12924–12931.
- [86] International Zeolite Association (IZA). Disponível em <http://www.iza-online.org>, acessado em 12 de setembro de 2019.
- [87] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Zeólito: Um nanomundo a serviço da catálise*. Editora Gulbekian, Lisboa, 2004.
- [88] Disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/Stilbite>, acessado em 05 de janeiro de 2020.

- [89] A.J.S. Mascarenhas, E.C. Oliveira, H.O. Pastore, *Química Nova na Escola* (2001) 25-34.
- [90] A.F. Masters, T. Maschmeyer, *Microporous Mesoporous Mater.* 142 (2011) 423–438.
- [91] G.W. Morey, E. Ingerson, *E. Econ. Geol.* 32 (1937) 607.
- [92] A. Damour, *Ann. Mines* 17 (1840) 191.
- [93] H. Eichhorn, *Poggendorf Ann. Phys. Chem.* 105 (1858) 126.
- [94] H. de Saint Claire-Deville, *Compt. Rend.* 54 (1862) 324.
- [95] G. Friedel, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.* 19 (1896) 94-118.
- [96] F. Grandjean, *Compt. Rend.* 149 (1909) 866-868.
- [97] R.J. Leonard, *Econ. Geol.* 22 (1927) 18-43.
- [98] W.H. Taylor, *Z. Krystallogr.* 74 (1930) 213.
- [99] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 16 (1930) 453.
- [100] R.M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.* 37 (1941) 590.
- [101] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 1–78.
- [102] J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma A, F. Schüth, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 3rd ed. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [103] R.M. Barrer, *Q. Rev. Chem. Soc.* 3 (1949) 293.
- [104] G.T. Kerr, *Science* 140(80) (1963) 1412–1412.
- [105] R.M. Barrer, P.J. Denny, *J. Chem. Soc.* (1961) 971.
- [106] E.M. Flanigen, in: M. Flanigen (Ed.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, New York, 1991, pp. 13–34.
- [107] W.J. Roth, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 43–53.
- [108] W.J. Roth, P. Nachtigall, R.E. Morris, J. Čejka, *Chem. Rev.* 114(9) (2014) 4807-4837.
- [109] C. Colella, W.S. Wise, *Microporous Mesoporous Mater.* 189 (2014) 4–10.
- [110] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.* 103 (2003) 663–701.
- [111] G. Gianetto, *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Caracas, Editorial Investigación Tecnológica, 1990.
- [112] S. Inagaki, K. Kamino, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A* 318 (2007) 22-27.
- [113] E.M. Gallego, M.T. Portilla, C. Paris, A. León-Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Science* 335 (2017) 1051-1054.
- [114] F.J. Luna, U. Schuchardt, *Quim. Nova* 24(6) (2001) 885-892.

- [115] A. Corma, *Chem. Ver.* 95 (1995) 559-614.
- [116] W.E. Farneth, R.J. Gorte, *Chem. Rev.* 95 (1995) 615–635.
- [117] R.A. Van Santen, G.J. Kramer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 637–660
- [118] J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma A, F. Schüth, *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, 3rd ed. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [119] W. Wang, M. Hunger, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 895–904.
- [120] E.G. Derouane, J.C. Védrine, R. Ramos Pinto, P.M. Borges, L. Costa, M. Lemos, F. Lemos, F. Ramôa Ribeiro, *Catal. Ver.* 55 (2013) 454–515.
- [121] S. Brandenberger, O. Kröcher, M. Casapu, A. Tissler, R. Althoff, *Appl. Catal. B* 101 (2011) 649-659.
- [122] M. Boronat, A. Corma, *Catal. Lett.* 145(1) (2014) 162-172.
- [123] J. Klinowski, *Chem. Rev.* 91 (1991) 1459–1479.
- [124] R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, A. Zecchina, *Langmuir* 12(1996) 930-940.
- [125] B.A. Aufdembrink, D.P. Dee, P.L. McDaniel, T. Mebrahtu, T.L. Slager, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10025–10031.
- [126] X. Yang, X. Zhao, J. Xiao, Q. Fun, R. Yang, L. Yu, *Microporous Mesoporous Mater.* 248 (2017) 129-139.
- [127] A. Zecchina, C. Otero Arean, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 187–197.
- [128] K. Hadjiivanov, G. Vayssilov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 307–511.
- [129] E. Garrone, C. Otero Arean, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 846–857.
- [130] P. Nachtigall, M.R. Delgado, D. Nachtigallova, C. Otero Arean, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 1552–1569.
- [131] C. Otero Arean, M.R. Delgado, P. Nachtigall, H.V. Thang, M. Rubes, R. Bulanek, P. Chlubna-Eliasova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 10129–10141.
- [132] H. How, *J. Chem. Soc.* 17 (1864) 100.
- [133] L. Zhang, A.N.C. van Laak, P.E. de Jongh, K.P. De Jong, *Microporous Mesoporous Mater.* 126 (2009) 115-124.
- [134] P. Sharma, P. Rajaram, R. Tomar, *J. Coll. Inter. Sci.* 325 (2008) 547-557.
- [135] M. Kato, K. Itabashi, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1788-1797.
- [136] C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1558-1580.
- [137] M. Boronat, C. Martinez-Sanchez, D. Law, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16316-16323.

- [138] A. Bhan, A. D. Allian, G.J. Sunley, D.J. Law, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 4919-4924.
- [139] B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S.L. Suib, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 19-26.
- [140] C. Shao, H.Y. Kim, X. Li, S.J. Park, D.R. Lee, *Mater. Lett.* 56(1) (2002) 24-29.
- [141] L.D. Fernandes, J L.F. Monteiro, E.F. Sousa-Aguiar, A. Martinez, A. Corma, *J. Catal.* 177 (1998) 363-377.
- [142] F. Hamidi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, F. Fajula, *Catal. Lett.* 87 (2003) 149-152.
- [143] L. Zhang, S. Xie, W. Xin, X. Li, S. Liu, L. Xu, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 894-900.
- [144] K. Segawa, T. Shimura, *Appl. Catal. A* 194-195 (2000) 309-317.
- [145] S. Samanta, N.K. Mal, P. Kumar, A. Bhaumik, *J. Mol. Catal. A* 215 (2004) 169-175.
- [146] V. Paixão, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rochard, A.P. Carvalho, A. Martins, *Appl. Catal. A* 402 (2011) 59-68.
- [147] M. Müller, G. Harvey, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* 34 (2000) 135-147.
- [148] M. Boveri, C. Marqués-Álvarez, M.A. Laborde, E. Sastre, *Catal. Today* 114 (2006) 217-225.
- [149] T. Sano, S. Wakabayashi, Y. Oumi, T. Uozumi, *Microporous Mesoporous Mater.* 46 (2001) 67-74.
- [150] B. Lu, T. Tsuda, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* 76 (2004) 1-7.
- [151] B. Lu, Y. Oumi, T. Sano, *J. Cryst. Growth* 291 (2006) 521-526.
- [152] P. Simonsic, T. Armbruster, P. Pattison, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17352-17360.
- [153] B.-L. Su, V. Norberg, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 187-188 (2001) 311-318.
- [154] H.G. Karge, V.J. Dondur, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 765.
- [155] S. Hayashi, N. Kojima, *Microporous Mesoporous Mater.* 141 (2011) 49-55.
- [156] D.R.C.N. Herron, ed., *Inclusion Chemistry with Zeolites: Nanoscale Materials by Design*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1995.
- [157] R.W. Thompson, A. Dyer, *Zeolites* 5 (1985) 302-308

- [158] E. Meise, F.E. Schwocho, *Adv. Chem. Serv.* 1969 (1973).
- [159] G. Xu, X. Zhu, X. Li, S. Xie, S. Liu, L. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.* 129 (2010) 278-284.
- [160] M. Goepper, H. Li and M. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 22 (1992) 1665-1666.
- [161] B. Lok, T. Cannan, C. Messina, *Zeolites* 3 (1983) 282-291.
- [162] Y. Nakagawa, G. Lee, T. Harris, L-T. Yuen, S. Zones, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 69-85.
- [163] S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4647–4653.
- [164] J. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* 304 (2004) 990–992.
- [165] F.S.O. Ramos, M.K. De Pietre, H.O. Pastore, *RSC Adv.* 3 (2013) 2084–2111.
- [166] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science* (80-. ). 264 (1994) 1910–1913.
- [167] S. Maheshwari, E. Jordan, S. Kumar, F.S. Bates, R.L. Penn, D.F. Shantz, M. Tsapatsis, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1507–1516.
- [168] S.L. Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin, H.C. Timken, S. Steuernagel, D.E. Woessner, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3788–3798.
- [169] W.J. Roth, C.T. Kresge, J.C. Vartuli, M.E. Leonowicz, A.S. Fung, S.B. McCullen, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995.
- [170] M. Käldestrom, N. Kumar, T. Heikkilä, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. A Gen.* 397 (2011) 13–21.
- [171] S. Mitchell, A.B. Pinar, J. Kenvin, P. Crivelli, J. Kärger, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8633-8647.
- [172] A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature* 396 (1998) 353–356.
- [173] A. Corma, U. Diaz, V. Fornés, J.M. Guil, J. Martínez-Triguero, E.J. Creighton, *J. Catal.* 191 (2000) 218–224.
- [174] M. Shamzhy, F.S.D.O. Ramos, *Catal. Today* 243 (2015) 76–84.
- [175] M. V Shamzhy, M. V Opanasenko, F.S.O. Ramos, L. Brabec, M. Horáček, M. Navarro-Rojas, R.E. Morris, H. de O. Pastore, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2973–2984.
- [176] T. Blasco, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich-Wilson, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2634–2642.

- [177] W.J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, P. Eliasova, *Chem. Soc. Rev.* (2015).
- [178] M.E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1675–1683.
- [179] C. Colella, A.F. Gualtieri, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 213–221.
- [180] W.J. Roth, O.V Shvets, M. Shamzhy, P. Chlubná, M. Kubu, P. Nachtigall, J. Čejka, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 6130–6133.
- [181] F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16580–16586.
- [182] E. Verheyen, L. Joos, K. Van Havenbergh, E. Breynaert, N. Kasian, E. Gobechiya, K. Houthoofd, C. Martineau, M. Hinterstein, F. Taulelle, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, S. Bals, G. Van Tendeloo, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, *Nat. Mater.* 11 (2012) 1059–1064.
- [183] M. Mazur, P.S. Wheatley, M. Navarro, W.J. Roth, M. Položij, A. Mayoral, P. Eliášová, P. Nachtigall, J. Čejka, R.E. Morris, *Nat. Chem.* 8 (2015) 58–62.
- [184] P.S. Wheatley, P. Chlubná-Eliášová, H. Greer, W. Zhou, V.R. Seymour, D.M. Dawson, S.E. Ashbrook, A.B. Pinar, L.B. McCusker, M. Opanasenko, J. Čejka, R.E. Morris, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 13210–13214.
- [185] S. Goel, S.I. Zones, E. Iglesia, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2056–2066.
- [186] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Elsevier, 2007.
- [187] B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4533–4535.
- [188] K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* 189 (2014) 22–30.
- [189] K. Honda, M. Itakura, Y. Matsuura, A. Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 3020–3026.
- [190] C. Li, M. Moliner, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 15330–15353.
- [191] K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11542–11549.
- [192] B. Marler, H. Gies, *Eur. J. Mineral.* 24 (2012) 405–428.
- [193] P. Eliášová, M. Opanasenko, P.S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W.J. Roth, R.E. Morris, J. Čejka, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7177–7206.
- [194] E. Verheyen, L. Joos, K. Van Havenbergh, E. Breynaert, N. Kasian, E. Gobechiya, K. Houthoofd, C. Martineau, M. Hinterstein, F. Taulelle, V. Van

- Speybroeck, M. Waroquier, S. Bals, G. Van Tendeloo, C.E. Kirschhock, J.A. Martens, *Nat. Mater.* 11 (2012) 1059-1064.
- [195] Z. Zhao, W. Zhang, P. Ren, Z. Han, U. Müller, B. Yilmaz, M. Feyen, H. Gies, F.-S. Xiao, D. De Vos, T. Tatsumi, X. Bao, *Chem. Mater.* 25 (2013) 840–847.
- [196] T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, *J. Jpn. Pet. Inst.* 56(4) (2013) 183-197.
- [197] L. Van Tendeloo, E. Gobechiya, E. Breynaert, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock, *Chem. Commun.* 49 (2013) 11737–11739.
- [198] H. Jon, K. Nakahata, B. Lu, Y. Oumi, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2008) 72-78.
- [199] H. Jon, S. Takahashi, H. Sasaki, Y. Oumi, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 56-63.
- [200] M. Itajura, Y. Inoue, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Lett.* 37(9) (2008) 908-909.
- [201] T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (2009) 149-154.
- [202] H. Sasaki, H. Jon, M. Itakura, T. Inoue, T. Ikeda, Y. Oumi, T. Sano, *J. Porous Mater.* 16 (2009) 465-471.
- [203] M. Itakura, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 646.
- [204] L. Zhang, C. Yang, X. Menq, B. Xie, L. Wang, L. Ren, S. Ma, F. Xiao. *Chem. Mater.* 22(10) (2010) 3099-3107.
- [205] C. Yang, L. Ren, H. Zhang, L. Zhu, L. Whang, X. Menq, F. Xiao, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 12238-12245.
- [206] M. Itakura, K. Ota, S. Shibata, T. Inoue, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Cryst. Growth* 314 (2011) 274.
- [207] K. Honda, A. Tashiki, M. Itakura, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* 142 (2011) 161-167.
- [208] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1385-1386.
- [209] J. Warzywoda, R.W. Thompson, *Zeolites* 11 (1991) 577-582.
- [210] A. Yashiki, K. Honda, A. Fujimoto, S. Shibata, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Cryst. Growth* 325 (2011) 96-100.
- [211] T. Sano, *Catalysis & Catalysis* 53 (2011) 392.
- [212] I. Goto, M. Itakura, S. Shibata, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 117-122.

- [213] D. Schwalbe-Koda, Z. Jensen, E. Olivetti, R. Gómez-Bombarelli, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1177-1181.
- [214] H. Jon, N. Ikawa, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4135–4141.
- [215] E. Xing, Y. Shi, A. Zheng, J. Zhang, X. Gao, D. Liu, M. Xin, W. Xie, F. Zhang, X. Mu, X. Shu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3123–3135.
- [216] I.Y. Chan, S.I. Zones, *Zeolites* 9 (1989) 3–11.
- [217] S. Khodabandeh, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 12 (1997) 347–359.
- [218] H. Robson, ed., *Verified Synthesis of Zeolitic Materials: Second Edition*, 2nd ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2001.
- [219] J.D. Epping, B.F. Chmelka, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 11 (2006) 81–117.
- [220] T. Willhammar, X. Zou, Z. Kristallogr. *Cryst. Mater.* 228 (2013) 11–27.
- [221] A. Alberti, G. Cruciani, A. Martucci, *Am. Min.* 102 (2017) 1727–1735.
- [222] J.B. Clarke, J.W. Hastie, L.H.E. Kihlborg, R. Metselaar, M.M. Thackeray, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 577–594.
- [223] Z. Li, B. Marler, H. Gies, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1896-1901.
- [224] S.J. Kim, M.H. Kim, G. Seo, Y.S. uh, *Res. Chem. Intermed.* 38 (2012) 1181-1190.
- [225] M. Davis, *Nature* 417 (2002) 813-821.
- [226] M. Maldonado, M.D. Oleksiak, S. Chinta, J.D. Rimer, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2641-2652.
- [227] <http://goldbook.iupac.org>, acessado em 31 de julho de 2019.
- [228] T. Ikeda, Y. Oumi, T. Takeoka, T. Yokoyama, T. Sano, T. Hanaoka, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 488-500.
- [229] Y. Asakura, S. Osada, N. Hosaka, T. Terasawa, K. Kuroda, *Dalt. Transitions* 43 (2014) 10392–10395.
- [230] T. Selvam, W. Schwieger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 407-414.
- [231] Z. Shi, Y. Wang, C. Meng, X. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* 176 (2013) 155–161.
- [232] Y. Wang, J. Wu, J. Zhu, Y. Yang, L. Qi, S. Ji, C. Meng, *Microporous Mesoporous Mater.* 135 (2010) 143–148.
- [233] G. Pal-Borbély, H.K. Beyer, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Microporous Mesoporous Mat.* 22 (1998) 57-68.
- [234] F.X. Feng, K.J. Balkus, *Microporous Mesoporous Mat.* 69 (2004) 85-96.
- [235] R.M. Mihalyi, G. Pal-Borbély, *Microporous Mesoporous Mat.* 98 (2007) 132-142.

- [236] S.I. Zones, US Patent 4676958 (1987).
- [237] F. Kooli, Y. Kyojumi, V. Rives, F. Mizukami, *Langmuir* 18 (2002) 4103-4110.
- [238] F. Kooli, Y. Kyojumi, F. Mizukami, *New. J. Chem.* 25 (2001) 1613-1620.
- [239] Y. Wang, T. Lv, H. Wang, Y. Zhao, C. Meng, H. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* 208 (2015) 66-71.
- [240] G. Huang, P. Ji, H. Xu, J.-G. Jiang, L. Chen, P; Wu, *Microporous Mesoporous Mater.* 248 (2017) 30-39.
- [241] S. Zhang, T. Lv, Z. Feng, F. Wang, X. Liu, W. Wang, Y. Wang, C. Meng, *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2019) 81-90.
- [242] F.S.O. Ramos, E.C.O. Munsignatti, H.O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.* 177 (2013) 143–150.
- [243] Y. Wang, T. Lv, Y. Ma, F. Tian, L. Shi, X. Liu, C. Meng, *Microporous Mesoporous Mater.* 228 (2016) 86-93.
- [244] M. Zhang, Y. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9505-9514.
- [245] S. Hanspal, Z.D. Young, J.T. Prillaman, R.J. Davis, *J. Catal.* 352 (2017) 182-190.
- [246] T.K. Phung, C. Herrera, M.Á. Larrubia, M. García-Diéguez, E. Finocchio, L.J. Alemany, G. Busca, *Appl. Catal. A Gen.* 483 (2014) 41-51.
- [247] Y. Oumi, T. Takeoka, T. Ikeda, T. Yokoyama, T. Sano, *New J. Chem.* 31 (2007) 593–597.
- [248] U. Brenn, H. Ernst, D. Freud, R. Herrmann, R. Jähnig, H.G. Karge, J. Kärger, T. König, B. Mädlar, U.-T. Pingel, D. Prochnow, W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.* 40 (2000) 43-52.
- [249] E.M. Flanigen, H. Khatami, H. Szymanski, in: E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds.), *Mol. Sieve Zeolites-I*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p.p 201–229.
- [250] L.J. Michot, B. Humbert, M. Pelletier, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 730–742.
- [251] M.K. de Pietre, F.A. Bonk, C. Rettori, F.A. Garcia, H.O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.* 145(1-3) (2011) 108-117.
- [252] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.* 11(7) (1999) 1621-1627.
- [253] S.M. Cabral de Menezes, Y.L. Lam, K. Damodaran, M. Pruski, *Microporous Mesoporous Mater.* 95(1-3) (2006) 285-295.

- [254] M. Zimowska, A. Michalik-Zym, J. Kryfciak-Czerwenka, R. Dula, R.P. Socha, K. Pamin, M. Bazarnik, K. Bahranowski, Z. Olejniczak, L. Lityfska-Dobrzyfska, E.M. Serwicka, *Mater. Res. Bull.* 83 (2016) 623-631.
- [255] D. Liu, P. Yuan, H. Liu, J. Cai, D. Tan, H. He, J. Zhu, T. Chen, *Appl. Clay Sci.* 80–81 (2013) 407–412.
- [256] G.J. Kim, W.S. Ahn, *Zeolites* 11 (1991) 745-750.
- [257] K. Itabashi, T. Fukushima, K. Igawa, *Zeolites* 6 (1986) 30–34.
- [258] V.R. Chumbhale, A.J. Chandwadkar, B.S. Rao, *Zeolites* 12 (1992) 63–69.
- [259] P. Sharma, Y. Jeong-gu, M. Hee han, C. Hee Cho, *J. Mater. Chem A* 1 (2013) 2602-2612.
- [260] J. Warzywoda, A.G. Dixon, R.W. Thompson, A. Sacco, *J. Mater. Chem.* 7 (1995) 1019-1025.
- [261] I. Salla, O. Bergadà, P. Salagre, Y. Cestros, F. Medina, J.E. Sueiras, T. Montanari, *J. Catal.* 232 (2005) 239-245.
- [262] G. Paul, C. Bisio, I. Braschi, M. Cossi, G. Gatti, E. Gianotti, L. Marchese, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 5684-5739.
- [263] C. de Las Pozas, D.D. Quintanilla, J. Perez-Pariente, R. Roque-Malherbe, M. Magi, *Zeolites* 9 (1989) 33-39.
- [264] D. Hoebbel, G. Garzó, G. Engelhardt, A. Vargha, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 31-42.
- [265] S.D. Kinrade, C.T. Knight, D.L. Polo, R.T. Syvitski, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4272-4277.
- [266] H.O. Pastore, M. Munsignatti, D.R.S. Bittencourt, M.M. Rippel, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 211-228.