



HIPASSIA MARCONDES DE MOURA

**A FORMAÇÃO DA [AI]-MAGADIITA, SUA FUNCIONALIZAÇÃO E
PILARIZAÇÃO**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

HIPASSIA MARCONDES DE MOURA

**A FORMAÇÃO DA [Al]-MAGADIITA, SUA FUNCIONALIZAÇÃO E
PILARIZAÇÃO**

ORIENTADOR: PROF^a DR^a HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE

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

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR HIPASSIA
MARCONDES DE MOURA E ORIENTADA PELA PROF^a DR^a HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

iii

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

M865f Moura, Hipassia Marcondes de (1989-).
A formação da [Al]-magadiita, sua funcionalização e
pilarização / Hipassia Marcondes de Moura. – Campinas,
SP: [s.n.], 2013.

Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.

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

1. [Al]-magadiita. 2. Sementes. 3. *Grafting*.
4. Pilarização. I. Pastore, Heloise de Oliveira.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: [Al]-magadiite crystallization and the preparation of its pillared and aminopropyl-grafted forms

Palavras-chave em inglês:

[Al]-magadiite
Seed
Grafting
Pillared clays

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Heloise de Oliveira Pastore [Orientadora]
Vera Regina Leopoldo Constantino
Daniela Zanchet

Data de defesa: 25/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

Dedicatória

Aos meus pais pelo carinho e apoio irrestritos
e inquestionáveis em minhas decisões.

“Olho para trás e vejo aquela menina que queria entender tudo, com medo de que não coubesse tamanha quantidade de informação dentro de si. Coube e ainda cabe. E quanto mais entra, mais sobra espaço para a dúvida.”

(Martha Medeiros)

Agradecimentos

Primeiramente, aos meus pais, Eunice e José, e ao meu irmão, Saulo, pela família que somos e por serem responsáveis pela minha essência, princípios e valores.

À minha família que, mesmo sem entender direito o que eu faço, compreenderam os momentos de renúncia.

Às mulheres que foram inspirações para escolha da minha profissão: Prof^{as} Maria Tereza, Dieine e Carol.

À Lolly pela contínua inspiração e exemplo de profissional. Por ter me recebido de braços abertos ao GPM³ e me incentivado irrestritamente. Por todas as oportunidades de aprendizado proporcionadas, pelas inúmeras conversas científicas e pessoais. Que a amizade construída ao longo desses anos cresça juntamente com o decorrer de nossas carreiras.

À Chiara, ao Giorgio e ao Léo por terem me recebido tão carinhosamente em seu grupo de pesquisa durante meu estágio na Itália.

Aos meus amigos ‘piemontesi’, Daniele, Cesare, Jonathan, Giulia, Ilaria, Giuseppe, Francesco, Fabio e Mariana pela amizade construída, pelos inúmeros jantares e noites tipicamente italianas. Por terem feito da minha estadia em Alessandria uma experiência inesquecível.

A minha querida amiga Thais, a Maceió, que me fez despertar para uma carreira muito promissora.

Às minhas amigas Ju, Su, Suéllen e Bruna por sempre estarem ao meu lado, por compartilharem a casa, as risadas, as festas, os problemas.... as suas vidas.

Ao Shima e ao Lucas pelo companheirismo de todas as horas, fossem elas de almoço ou não.

Às irmãs que a vida me permitiu escolher, Mari e Meire. Por doarem seu tempo, pelas respostas honestas, pelo cuidado e zelo, pela torcida, por abraçarem minhas causas. Obrigada pela amizade forte e ao mesmo tempo leve.

A todos os outros amigos por terem feitos desses anos em Campinas os mais felizes! Citá-los aqui renderia outra dissertação.

Aos meus atuais amigos de trabalho: Sol, Karine, Aline, Eliane, Rômulo, Ramon, Marcos e Fafá pelos bons momentos dentro do GPM³. Aos antigos que passaram pelo grupo e deixaram suas marcas registradas: Tereza, Mathias, Jean, Carlinhos, Mendinho, Filipe e Rafael.

À Érica pela amizade, paciência e ensinamentos desde que iniciei no grupo. Por me salvar a qualquer momento seja com um conselho ou até mesmo quando congelo oxigênio.

Ao Ricardo, ex e futuro integrante do GPM³, amigo para todos os momentos. E quem diria, o veterano se tornou instantaneamente um grande amigo, um grande parceiro e exemplo de pesquisador.

Ao Fábio Bonk pelas inúmeras medidas de RMN e intensas discussões científicas.

Aos professores Italo e Daniela pelas contribuições valiosas durante a qualificação.

Aos técnicos Anderson, Raquel, Daniel e Fabi pelas análises. Ao Pimpim pelas inúmeras vezes que me ajudou pacientemente com os gases, nitrogênio e afins.

À Petrobras pela bolsa concedida.

Currículo

Formação acadêmica

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas, SP, Brasil.

2011-2013: Mestrado em andamento em Química

2011-2012: Licenciatura em Química

2007-2011: Bacharel em Química

Formação complementar

2012: School of “Advanced Characterization Techniques of Layered Materials”.

8h, IV International Workshop on Layered Materials, Campinas, SP, Brasil.

Workshop “Redação de artigos científicos em inglês”.

8h, Unicamp, Instituto de Estudos de Linguagem, Campinas, SP, Brasil.

2011: Escola de Catálise “Catálise na área do petróleo: Panorama e desafios”.

24h, 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, SP, Brasil.

Estágio no exterior: “Estudo dos sítios ácidos e redox de materiais deslaminados obtidos a partir de [V,Al]-PREFER e [V,Al]-Nu”.

Orientadores: Chiara Bisio e Leonardo Marchese

3 meses, Università degli studi del Piemonte Orientale Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Alessandria, Itália.

2010: 2nd Course on Novel Advances on Zeolites and Mesoporous Materials.

24h, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

2009-2010: Iniciação Científica

“Síntese e caracterização de novos materiais mesoporos”.

Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore

Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, Brasil.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “Pillaring cetyltrimethylammonium-magadiite: A stepwise method to mesoporous materials with controlled pores sizes and distribution”. *European Journal of Mineralogy* 24 (2012) 903-912.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Vinhas, R. C. G.; Landers, R.; Pastore, H. O.; “Aluminium-magadiite: from crystallization studies to a multifunctional material”. *CrystEngComm* 13 (2011) 5428-5438.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

Moura, H. M.; Vieira, R. B.; Pastore, H. O.; “CTA-magadiite: a precursor to functionalized nanocomposites with controlable structures”. In: *IV International Workshop on Layered Materials*, 2012, Campinas, SP, Brasil.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Vinhas, R. C. G.; Landers, R.; Pastore, H. O.; “[Al]-magadiite: Uma visão dos aspectos fundamentais da inserção de alumínio em silicatos lamelares”. In: *16º Congresso Brasileiro de Catálise*, 2011, Campos do Jordão, SP, Brasil.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “Estudo sistemático da síntese do silicato lamelar [Al]-magadiite”. In: *XXII Congresso Ibero Americano de Catálisis*, 2010, Viña del Mar, Chile.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “Cetyl-trimethylammonium magadiite: a stepwise method mesoporous materials with controlled pores sizes and distribution”. In: *III International Workshop Layered Materials*, 2010, Bochum, Alemanha.

Resumos publicados em anais de congressos

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “*Materiais mesoporosos com tamanho e distribuição de poros controláveis obtidos a partir do silicato lamelar magadiita*”, 34^a Reunião Anual da SBQ, 2011.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “*Aminopropil-magadiita: nanocompósitos funcionais com estruturas controláveis*”, 34^a Reunião Anual da SBQ, 2011.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “*Efeito do alumínio na organização local em silicato lamelar [Al]-magadiita medido por 3QMAS NMR*”, 33^a Reunião Anual da SBQ, 2010.

Apresentações de Trabalho

Moura, H. M.; Vieira, R. B.; Pastore, H. O.; “*CTA-magadiite: a precursor to functionalized nanocomposites with controllable structures*”, IV International Workshop on Layered Materials, 2012.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “*Materiais mesoporosos com tamanho e distribuição de poros controláveis obtidos a partir do silicato lamelar magadiita*”, 34^a Reunião Anual da SBQ, 2011.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “*Aminopropil-magadiita: nanocompósitos funcionais com estruturas controláveis*”, 34^a Reunião Anual da SBQ, 2011.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Vinhas, R. C. G.; Landers, R.; Pastore, H. O.; “*[Al]-magadiita: Uma visão dos aspectos fundamentais da inserção de alumínio em silicatos lamelares*”. 16^o CBCat, 2011.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “*Estudo sistemático da síntese do silicato lamelar [Al]-magadiita*”, XXII CICAT, 2010.

Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; “*Efeito do alumínio na organização local em silicato lamelar [Al]-magadiita medido por 3QMAS NMR*”, 33ª Reunião Anual da SBQ, 2010.

Participação em eventos

IV International Workshop on Layered Materials, 2012, Campinas, SP, Brasil.

16º Congresso Brasileiro de Catálise - CBCat, 2011, Campos do Jordão, SP, Brasil.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis, SC, Brasil.

XXII Congresso Ibero Americano de Catálisis - CICAT, 2010, Viña Del Mar, Chile.

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

Resumo

O estudo da inserção de alumínio na estrutura lamelar da magadiita assim como o acompanhamento de sua cristalização permitiu elucidar os mecanismos de incorporação deste metal neste tipo de silicato, ainda pouco investigado na literatura. Através do monitoramento por técnicas espectroscópicas (RMN de ^{29}Si e ^{27}Al , IV-TF e XPS) e não espectroscópicas (DRX, análise elementar e TGA) das etapas de formação da [Al]-magadiita, notou-se que sua obtenção em laboratório pode ser otimizada devido ao uso de sementes do próprio material. Os experimentos de XPS elucidam a [Al]-magadiita como uma estrutura do tipo ‘*core-shell*’, constituída de magadiita silícica sobre a qual encontra-se depositada uma camada de aluminossilicato. Seguido por estudos de adsorção de CO à baixas temperaturas, avaliou-se os sítios ácidos dos materiais obtidos pelo uso de sementes de cristalização assim como a homogeneidade da distribuição da camada de aluminossilicato.

A [Al]-magadiita pode apresentar aplicações descritas na literatura como precursora de outras estruturas zeolíticas. Porém, pouco se explora seu uso em outros tipos de modificações como é feita para sua forma livre de alumínio, a magadiita. Nesse sentido, algumas modificações na superfície do aluminossilicato foram investigadas. Dentre elas, a organossililação (“grafting”) com grupos aminopropil (APTS), a pilarização com tetraetilortosilicato (TEOS) e a modificação com ambas as fontes de silício, permitindo a formação de novos materiais mesoporosos e/ou funcionalizados contendo alumínio em sua rede cristalina e grupos orgânicos ativos na captura de gases ácidos como o carbônico.

Abstract

The synthesis of [Al]-magadiite was monitored during preparation and crystallization by the Aluminum-Induced Crystallization method developed previously. A systematic study of the physicochemical and thermal properties of the products obtained at each step in [Al]-magadiite synthesis was performed by combining different experimental techniques [infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and solid-state magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR)]. The results obtained showed that the hydrothermal treatment before aluminum insertion served essentially for the creation of magadiite seeds. Thus, induced crystallization by introduction of magadiite seeds directly in the synthesis gel showed that the synthesis duration could be reduced into a single step. XPS spectroscopy allowed designing the [Al]-magadiite structure as a pure silicon magadiite core with a thin layer of aluminosilicate deposited on top of it. Using the CO adsorption at low temperature with IR-FT, the acid sites of the SIC-[Al]-magadiites were evaluated as the aluminosilicate shell distribution over the magadiite crystal.

[Al]-magadiite found applications described in the literature as a precursor to other zeolites structures. However, little is explored about its use in other types of surface modifications such as done for its aluminum free form, magadiite. In this sense, some modifications on the aluminosilicate surface were investigated. Among them, the grafting with aminopropyl groups (APTS), the pillaring with tetraethylorthosilicate (TEOS) and the modification with both silicon sources, allowing the formation of novel mesoporous and/or functionalized materials containing aluminum in its crystalline lamella and active organic groups in acid gases uptake such as carbon dioxide.

Lista de Figuras

Figura 1. Unidades secundárias de construção, USC. As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completa um outro ciclo, como em C4-T1.....	2
Figura 2. Arranjo dos tetraedros de TO ₄ : a) isolados, b) duplos, c) anéis, d) cadeia simples, e) cadeias duplas e f) folhas.....	3
Figura 3. Estrutura da makatita.....	7
Figura 4. Modelos propostos para a estrutura da magadiita: a) Schwieger <i>et al.</i> , b) Pinnavaia <i>et al.</i> , c) Rojo <i>et al.</i> , d) Brand <i>et al.</i> , e) Garcés <i>et al.</i> e f) Almond <i>et al.</i>	11
Figura 5. Estrutura de uma rede puramente silícica (b) e após a substituição isomórfica com Al ³⁺ (b).....	14
Figura 6. Representação de um sítio ácido de Bronsted com hidroxila em ponte ($\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$).....	14
Figura 7. Processo de formação do sítio ácido de Bronsted: primeira etapa de troca do iônica de sódio por amônio seguida da etapa de decomposição do íon amônio com liberação de amônia e geração do sítio de Brønsted.....	18
Figura 8. Representação esquemática do processo de cristalização de aluminossilicato com uso de sementes de cristalização.....	22
Figura 9. Representação esquemática da modificação da superfície de um silicato lamelar através da reação de substituição nucleofílica de seus grupos silanóis com agente modificante.....	25
Figura 10. Preparação de materiais pilarizados, os PILCs (Pillared Interlayered Clays). Neste exemplo, montmorilonita após o processo de troca iônica por cátions	

cetiltrimetilamônio (CTA ⁺), passa pela etapa de condensação dos grupos tetraetilortossilicato (TEOS) hidrolisados. Após calcinação, uma rede tridimensional de sílica é formada contendo as lamelas do silicato como parte das paredes da estrutura.....	27
Figura 11. ‘ <i>Grafting</i> ’ de APTS na superfície da magadiita.....	31
Figura 12. Difração de raios-X no plano cristalográfico e a incidência do ângulo θ que expressa a condição da Lei de Bragg.....	42
Figura 13. Modos de estiramento simétrico (a) e antissimétrico (b) de vibrações internas dos tetraedros de silício [SiO ₄].....	45
Figura 14. Modos de estiramento de vibrações externas sensíveis ao tipo de estrutura zeolítica.	45
Figura 15. Cella utilizada para medidas de adsorção de moléculas-sonda. A região A é feita em quartzo para que a amostra possa ser termicamente tratada, se necessário, antes da realização dos espectros; a região B compreende a parte da cela onde são feitas as medidas propriamente ditas, sendo estas feitas em vidro pirex [®] e com as extremidades seladas por duas janelas de KBr. Um suporte de cobre coloca o porta-amostra (um pequeno envelope vazado feito de ouro) na posição correta para a aquisição dos espectros. A região C, também feita de vidro pirex [®] , é o reservatório de N ₂ líquido utilizado para medidas de adsorção à baixas temperaturas.....	47
Figura 16. Isotermas do tipo I ao tipo VI.....	54
Figura 17. DRX da cinética da [Al]-Magadiita antes da inserção de alumínio: a) gel precursor (Maga0); b) 12h de TH (Maga12); c) 24h de TH (Maga24) e após adição de alumínio: d) [Al]-maga0; e) 6h de TH [(Al)-maga6]; f) 12h [(Al)-maga12].....	57
Figura 18. MEV das etapas de formação de [Al]-magadiita antes da inserção de alumínio.....	58

Figura 19. MEV das etapas de formação de [Al]-magadiita após a inserção de alumínio.....	59
Figura 20. IV-TF da cinética da [Al]-Magadiita antes da inserção de alumínio: a) gel precursor (Maga0); b) 12h de TH (Maga12); c) 24h de TH (Maga24) e após adição de alumínio: d) [Al]-maga0; e) 6h de TH [(Al)-maga6]; f) 12h ([Al]-maga12).....	60
Figura 21. Derivada da termogravimetria (DTG) da cinética de formação de [Al]-magadiita antes da inserção de alumínio (A): a) Maga0, b) Maga12, c) Maga24 e após inserção de alumínio (B): a) [Al]-maga0, b) [Al]-maga6, c) [Al]-maga12.....	62
Figura 22. RMN de ²⁹ Si da cinética da [Al]-magadiita antes da adição de alumínio: a) gel precursor (Maga0); b) 12h de TH (Maga12); c) 24h de TH (Maga24) e após adição de alumínio: d) [Al]-maga0; e) 6h de TH [(Al)-maga6] e f) 12h de TH ([Al]-maga12).....	64
Figura 23. RMN de ²⁷ Al da a) [Al]-maga0, b) [Al]-Maga6 e c) [Al]-Maga12.....	67
Figura 24. Representação de um sítio de alumínio em coordenação tetraédrica (a) e octaédrica (b).....	68
Figura 25. RMN de ²⁹ Si da parte líquida das misturas reacionais. (O sinal na região de -100 a -130 ppm refere-se ao vidro do tubo de ressonância).....	69
Figura 26. DRX das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).....	74
Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).....	75
Figura 28. IV-TF das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).....	76

Figura 29. Termogravimetria derivada das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).....	77
Figura 30. RMN de ²⁹ Si das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).....	78
Figura 31. RMN de ²⁷ Al das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).....	80
Figura 32. 2D-3QMAS- RMN aplicado a [Al]-magadiita. a) AIC-[Al]-magadiita Si/Al=15; b) SIC-[Al]-magadiita15; c) SIC-[Al]-magadiita30 e d) SIC-[Al]-magadiita60. (c') e (d') são um zoom da região Al _{td} dos espectros dos espectros (c) e (d), respectivamente.....	81
Figura 33. Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) de Si _{2p} (A) e Al _{2p} (B) das [Al]-magadiitas: a) AIC-[Al]-magadiita Si/Al=15; b) Si/Al=15 com sementes (SIC-[Al]-magadiita15); c) Si/Al=30 com sementes (SIC-[Al]-magadiita30) e d) Si/Al=60 com sementes (SIC-[Al]-magadiita60).....	83
Figura 34. Estrutura do tipo 'core-shell' da [Al]-magadiita.....	85
Figura 35. A) Espectro de IV-TF de SIC-H-[Al]-maga15 e SIC-H-[Al]-maga30 após desidratação e em presença de 22 mbar de CO à 100K. (B) e (C) são os espectros de IV-TF de CO adsorvido nas amostras de SIC-H-[Al]-maga15 e SIC-H-[Al]-maga30, respectivamente. Espectros B' e C' referentes a região de estiramento da ligação CO. (Destes espectros foi subtraído o espectro da pastilha desidratada antes de adicionar CO).....	87
Figura 36. Difratoograma de raios-X do precursor lamelar (a), sua forma trocada com CTA ⁺ (b), material funcionalizado (c), do material pilarizado (d) e do híbrido (e) a partir de magadiita (A) e [Al]-magadiita (B).....	95

Figura 37. Espectroscopia na região do IV do precursor lamelar (a), sua forma trocada com CTA^+ (b), material funcionalizado (c), do material pilarizado (d) e do híbrido (e) a partir de magadiita (A) e [Al]-magadiita (B).....	97
Figura 38. RMN de ^{29}Si do precursor lamelar (a), sua forma trocada com CTA^+ (b), material funcionalizado (c), do material pilarizado (d) e do híbrido (e) a partir de magadiita (A) e [Al]-magadiita (B).....	99
Figura 39. RMN de ^{27}Al do precursor lamelar (a), sua forma trocada com CTA^+ (b), material funcionalizado (c), do material pilarizado (d) e do híbrido (e) a partir de [Al]-magadiita.....	101
Figura 40. RMN de ^{13}C do precursor lamelar em sua forma trocada com CTA^+ (a), material funcionalizado (b) e do híbrido (c) a partir de magadiita (A) e [Al]-magadiita (B). (*grupos metoxi/etoxi não completamente hidrolisados dos modificantes APTS e TEOS).....	103
Figura 41. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da magadiita (A) e [Al]-magadiita (B) modificadas.....	105
Figura 42. Testes de adsorção de CO_2 acompanhadas por análise termogravimétrica para as amostras de magadiita e [Al]-magadiita modificadas com grupos aminopropil.....	106

Lista de Esquemas e Equações

Esquema 1. Representação da estrutura de um material lamelar.....	6
Esquema 2. Preparo da [Al]-magadiita pelo método AIC.....	36
Esquema 3. Monitoramento da síntese de [Al]-magadiita pelo método AIC.....	37
Esquema 4. Síntese do híbrido pilarizado/funcionalizado.....	41
Esquema 5. Condensação dos grupos silanóis a siloxano.....	61
Esquema 6. Mecanismo de incorporação do alumínio em magadiita. (Os círculos vazios representam átomos de Si, os cinzas representam O e os círculos preenchidos em preto, representam os átomos de Al).....	72
Esquema 7. a) Grupo silanol ($\equiv\text{SiOH}$); b) hidroxila em ponte ($\equiv\text{Si(OH)Al}\equiv$); espécie OH associada ao alumínio parcialmente extra-rede.....	88
Esquema 8. Interação da molécula de monóxido de carbono com o grupo silanol (a), com a hidroxila em ponte (b) e com a espécie OH associada ao alumínio parcialmente extra-rede (c).....	89
Esquema 9. Reação de amina primária com CO_2	98
Esquema 10. Representação dos sítios Q^3 e Q^4 na magadiita (círculos azuis) e sítios T^2 e T^3 (círculos vermelhos) antes após a funcionalização com APTS.....	99
Esquema 11. Condensação de sítios Q^3 a Q^4	100
Equação 1. Lei de Bragg.....	42

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação dos silicatos em relação ao arranjo das unidades TO_4	3
Tabela 2. Informações estruturais dos silicatos lamelares da família dos ácidos silícicos.....	8
Tabela 3. Perda de massa (%) na cinética da [Al]-magadiita.....	63
Tabela 4. Deslocamentos químicos de ^{29}Si medidos por RMN e razão $Q^4/(Q^3+Q^2)$ calculadas após deconvolução dos espectros das [Al]-magadiitas.....	66
Tabela 5. Razão $\text{Al}_{\text{td}}/\text{Al}_{\text{oct}}$ durante a formação da [Al]-magadiita.....	67
Tabela 6. Análise elementar das [Al]-magadiitas.....	74
Tabela 7. Deslocamentos químicos de ^{29}Si NMR e razão Q^4/Q^3 calculadas para [Al]-magadiitas.....	79
Tabela 8. Resultados obtidos por XPS das [Al]-magadiitas e razão molar Si/Al das fases aluminosilicatos sobre o cristal de magadiita.....	84
Tabela 9. Frequências de estiramentos antes e após a adsorção de CO à baixas temperaturas.....	90
Tabela 10. Razões $Q^4/(Q^2+Q^3)$ de magadiita e [Al]-magadiita modificadas.....	100
Tabela 11. Propriedades texturais de magadiita e [Al]-magadiita modificadas.....	104
Tabela 12. Resultados da adsorção de CO_2 em magadiita e [Al]-magadiita modificadas com grupos aminopropil.....	107

Sumário

Capítulo I

1. Os silicatos.....	1
1.1. Argilas.....	4
1.2. Silicatos alcalinos hidratados.....	5
1.2.1. Estrutura.....	5
1.2.2. Na-magadiita.....	8
2. A substituição isomórfica em silicatos.....	12
2.1. A inserção de alumínio e a geração de acidez.....	13
2.1.1. A síntese da [Al]-magadiita.....	16
2.2. Investigação da acidez.....	18
2.2.1. Adsorção de molécula sonda acompanhada por IV-TF.....	19
2.2.1.1. Adsorção de CO.....	19
2.3. Aplicabilidade dos silicatos substituídos por heteroelementos.....	20
2.4. Uso de sementes para induzir a cristalização.....	21
3. Modificações da superfície dos silicatos lamelares.....	24
3.1. O processo de pilarização de silicatos lamelares.....	26
3.2. O processo de ‘grafting’ em silicatos lamelares.....	29

Capítulo II

2. Objetivos.....	33
-------------------	----

Capítulo III

3. Parte Experimental.....	35
3.1. Síntese dos materiais.....	35

3.1.1. Síntese da [Al]-magadiita.....	35
3.1.2. Monitoramento da cristalização da [Al]-magadiita.....	36
3.1.3. Cristalização Induzida por Semente (SIC).....	37
3.1.4. Troca iônica com CTAB: preparação de organo-magadiita e organo-[Al]-magadiita.....	38
3.1.5. Funcionalização com grupos aminopropil.....	38
3.1.6. Formação de pilares de sílica no espaço interlamelar.....	39
3.1.7. Síntese do híbrido pilarizado/funcionalizado.....	40
3.2. Caracterizações.....	41
3.2.1. Difração de raios-X (DRX).....	41
3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	43
3.2.2.1. Adsorção de CO à baixas temperaturas.....	46
3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	48
3.2.4. Análise Termogravimétrica (TG).....	49
3.2.4.1. Testes de adsorção de CO ₂	50
3.2.4.1.1. Otimização da temperatura de adsorção de CO ₂	50
3.2.4.1.2. Obtenção do tempo de equilíbrio de asorção de CO ₂	50
3.2.4.1.3. Testes de adsorção de CO ₂ em magadiita e [Al]-magadiita contendo grupos aminopropil em sua composição.....	51
3.2.5. Análise Elementar.....	51
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
3.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	52
3.2.8. Propriedades texturais.....	53

Capítulo IV

4. Resultados e Discussões – Parte I.....	55
4.1. Formação da [Al]-magadiita.....	55
4.1.1. Monitoramento da formação da [Al]-magadiita.....	56
4.1.2. Cristalização Induzida por Sementes (SIC).....	73
4.1.3. Estudo da acidez das [Al]-magadiitas.....	85

Capítulo V

5. Resultados e Discussões – Parte II.....	93
5.1. Materiais funcionais a partir de [Al]-magadiita.....	93
5.1.1. As modificações na magadiita e [Al]-magadiita.....	94
5.1.2. Aplicações dos materiais modificados com grupos aminopropil.....	106

Capítulo VI

6. Conclusões.....	109
6.1. A formação da [Al]-magadiita.....	109
6.2. A pilarização e funcionalização da [Al]-magadiita.....	111
6.3. Conclusões gerais e perspectivas futuras.....	112

Capítulo VII

7. Referências.....	113
---------------------	-----

CAPITULO I

Introdução

1. Os Silicatos

Os silicatos são formados pela conexão de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$.¹ As diferentes combinações e compartilhamentos entre vértices, faces e arestas destes polígonos originam diversos tipos de estruturas. Alumínio ou fósforo, $[\text{AlO}_4]^-$ e $[\text{PO}_4]^+$, também podem ser inseridos nessas estruturas, dando origem aos aluminossilicatos e aluminofosfatos, respectivamente.^{2,3} A maneira de encadear os tetraedros TO_4 (onde T é um átomo de silício ou alumínio ou fósforo, coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica) gera as diferentes unidades secundárias de construção (USC).⁴ A Figura 1 mostra as USC principais.

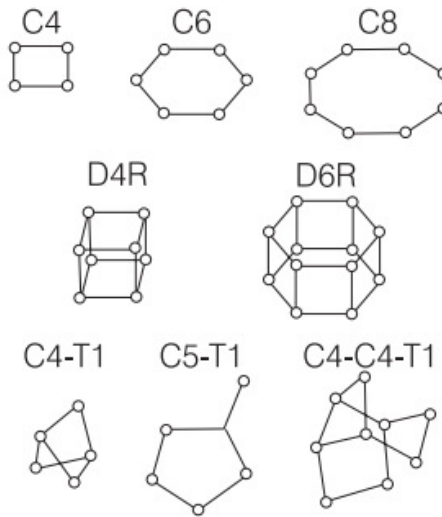


Figura 1. Unidades secundárias de construção, USC. As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completa um outro ciclo, como em C4-T1. Adaptado de Giannetto, G.⁵

As USC agrupam-se em poliedros, alguns deles característicos de certas famílias de silicatos. A combinação dessas unidades e seus diferentes graus de polimerização levam a arranjos como os apresentados na Figura 2, de modo que os silicatos podem ser agrupados em classes (Tabela 1).

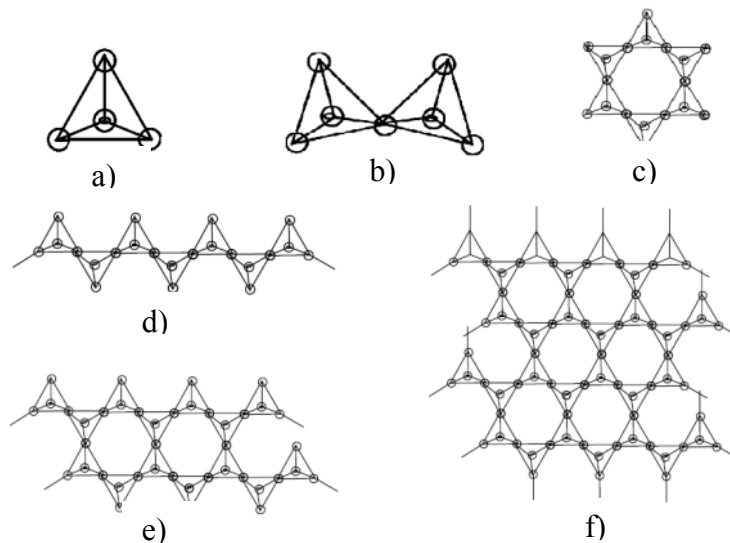


Figura 2. Arranjo dos tetraedros de TO_4 : a) isolados, b) duplos, c) anéis, d) cadeia simples, e) cadeias duplas e f) folhas.

Tabela 1. Classificação dos silicatos em relação ao arranjo das unidades TO_4 .⁶

Classe	Arranjo das unidades TO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorossilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Os orto ou nesossilicatos são formados por grupos independentes de tetraedros de SiO_4^{4-} . As cargas negativas são neutralizadas por cátions. As olivinas, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, e o zircão, $ZrSiO_4$, são exemplos dessa classe. Os sorossilicatos são formados quando dois tetraedros estão interligados, compartilhando um átomo de oxigênio como no thortveitita, $Sc_2Si_2O_7$, e hemimorfita, $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$. Os

ciclossilicatos são formados quando os tetraedros se polimerizam gerando uma estrutura em forma de anéis. O berilo e a turmalina são exemplos dessa classe.^{6,7}

Quando várias unidades TO_4 se unem em cadeia infinita, dá se origem aos minerais piroxênios como o hiperstênio $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$. A ligação de duas cadeias $(\text{SiO}_3)^{2-}$ produz uma cadeia dupla, com estrutura unitária $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ gerando os anfibólios como a tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$. Esta classe é denominada de inossilicatos.^{6,7} O compartilhamento de três átomos de oxigênios dos vértices resulta em estruturas lamelares, os filossilicatos. A mica e as argilas são exemplos dessa classe que será abordada na próxima seção. Por último, o compartilhamento de todos os átomos de oxigênio por silício leva a formação de uma estrutura tridimensional, os tectossilicatos. O quartzo e o feldspatos são exemplos dessa classe.^{6,7}

1.1. Argilas

O termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas; quimicamente são compostos por silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, podendo conter elementos como ferro, potássio, lítio e outros, acompanhados de moléculas de água. As espécies pertencentes aos grupos da caulinita e da esmectita são as mais abundantes.⁷

Outras formas de compostos lamelares bidimensionais são os silicatos lamelares alcalinos hidratados.⁸ Os materiais lamelares alcalinos naturais ocorrem apenas em lagos de alta alcalinidade, porém podem ser obtidos em laboratório por métodos hidrotérmicos.⁹

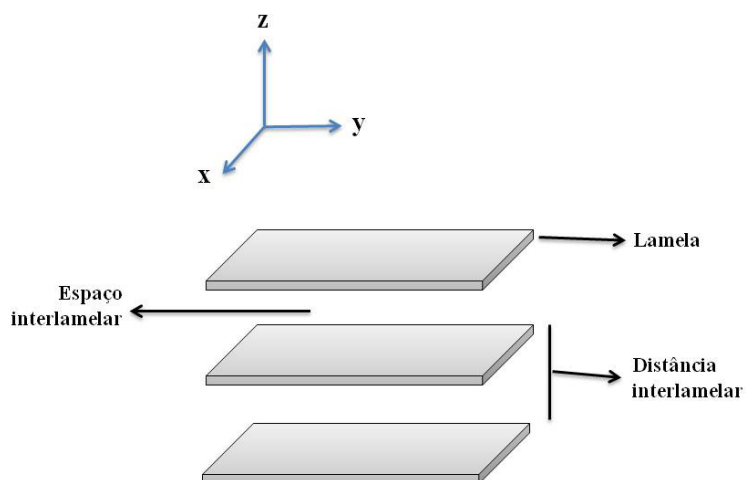
1.2. Silicatos alcalinos hidratados

Estes silicatos são formados por folhas constituídas exclusivamente de tetraedros de sílica. A família dos ácidos silícicos incluem 5 membros: kanemita ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), makatita ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), kenaita ($\text{Na}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), octossilicato ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e a magadiita ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).⁹

Em 1967, Eugster¹⁰ descobriu um sólido branco constituído de lâminas, algumas com tamanho menor que uma polegada, no lago alcalino Magadi, situado na planície Gregory Rift Valley, no sul do Quênia. Juntamente com a magadiita, outro silicato hidratado foi encontrado, a kanemita.^{11,12,13} Em seguida, a makatita,^{14,15} a silinaíta¹⁶ e a keniaíta^{17,18} foram encontrados na natureza.

1.2.1. Estrutura

Não apenas os silicatos lamelares hidratados como os ácidos silícicos, mas também diversos materiais naturais e sintéticos como, por exemplo, argilas minerais, filossilicatos, grafite, hidróxidos e óxidos de metais de transição apresentam arranjo estrutural lamelar, resultante do empilhamento das lamelas ao longo de um eixo cristalográfico.^{19,20} O empilhamento de suas lamelas define uma região entre elas chamada de espaço interlamelar, enquanto a distância entre a superfície externa de uma lamela e a superfície interna da lamela adjacente denomina-se distância interlamelar (Esquema 1), onde está compreendida também a espessura da lamela.



Esquema 1. Representação esquemática da estrutura de um material lamelar.

No caso dos ácidos silícicos, sua superfície é recoberta por grupos silanóis, Si-OH, e silanolatos, SiO⁻, responsáveis pela carga negativa, compensada por íons metálicos (alcalinos ou alcalino-terrosos) hidratados^{21,22,23,24} ou íons orgânicos²⁵, presentes no espaço interlamelar do sólido. Assim, as lamelas desses materiais são compostas exclusivamente de unidades Q³, ([SiO₄]₃Si-OH) ou ([SiO₄]₃Si-O⁻), e unidades Q⁴, ([SiO₄]₄-Si). No entanto, é possível que tais sólidos apresentem unidades Q², ([O⁻/HO]₂Si(OSi)₂), como observado no silicato lamelar K₂Ca₄Si₈O₂₁.²⁶ Ainda, o empilhamento das lamelas se deve a interações não covalentes entre lamelas adjacentes, como forças de van der Waals e ligações de hidrogênio.^{27,28}

Apenas a estrutura da makatita foi determinada (Figura 3). Ela é constituída de lamelas onduladas de [Si₂O₄(OH)_n]ⁿ⁻ contendo anéis de seis tetraedros. Entre as lamelas há a presença de octaedros de sódio hidratado e átomos de sódio coordenando cinco átomos de oxigênio, formando as bipirâmides trigonais distorcidas.¹⁵

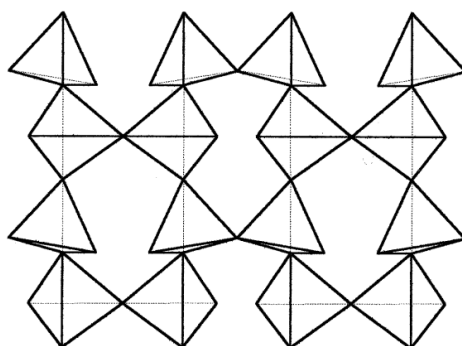


Figura 3. Estrutura da makatita.¹⁵

A difração de raios-X sugere que esse arranjo de lamelas empilhadas pode ser estendido para os demais silicatos pertencentes à família dos ácidos silícicos, dando valores de espaçamento basal para cada estrutura.²⁹ Da Tabela 2, que apresenta informações a respeito da distância do espaçamento interlamelar e das razões Q^3/Q^4 calculadas por DRX e RMN de ^{29}Si , respectivamente, pode-se concluir que as lamelas dos silicatos se tornam espessas na direção de makatita para keniaita. Isto está relacionado ao grau de condensação das unidades formadoras da estrutura.²⁹

As fórmulas dos silicatos lamelares hidratados podem ser descritas como $M_{2/n}x\text{SiO}_2.y\text{H}_2\text{O}$. Nesta fórmula M são prótons, cátions alcalinos ou alcalino-terrosos e n é a valência de cada um; x varia entre 2 e 40; y varia entre 1 e 20. De maneira geral observa-se que a makatita e a kanemita possuem razões $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ próximas a 4 enquanto que para a ilerita esse valor varia entre 8 e 10. No caso da magadiita, este valor varia de 10 a 20 e para a keniaita ultrapassa 20.³⁰ Como os cátions sódio interlamelares contrabalançam os grupos Si-O^- terminais da lamela, pode-se concluir que, quanto maior a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mais espessa será a lamela: se a quantidade de Na_2O é semelhante a de SiO_2 indica que a maioria dos átomos de Si são do tipo $\equiv\text{Si-O}^-$, ou seja, grupos terminais. Outro exemplo que corrobora

as informações de espessura da lamela é a análise da razão dos sítios Q⁴ e Q³ obtida por ressonância magnética nuclear no estado sólido.

Tabela 2. Informações estruturais dos silicatos lamelares da família dos ácidos silícicos.²⁹

Silicato	Espaçamento basal (Å)	Razão Q ³ /Q ⁴
Makatita	9,03	1:0
Kanemita	10,3	1:0
Octossilicato	11,0	1:1
Magadiita	15,6	1:3
Keniaita	20,0	1:5

1.2.2. Na-magadiita

A magadiita, descoberta em 1967 por Eugster¹⁰, foi sintetizada pela primeira vez em laboratório em 1988 por Schwieger *et al.*³¹ Sua composição química pode ser descrita como Na₂Si₁₄O₂₉·10H₂O, onde H₂O compreende os grupos hidroxila estruturais e as moléculas de água no espaço interlamelar. Assim como os demais silicatos lamelares hidratados, a estrutura da magadiita é descrita pela superposição de camadas de silicatos compostas de tetraedros de [SiO₄] e [SiO₃OH] e a presença de grupos ≡Si-O⁻Na⁺ e ≡Si-OH na superfície das lamelas. O espectro de infravermelho da magadiita indica a existência de anéis de 5 e 6 membros³² formando as lamelas e o espaço interlamelar contém moléculas de água e cátions para contrabalancear as cargas negativas presente nas lamelas.

As sínteses hidrotérmicas³³ e de estado sólido³⁴ para a magadiita sódica já são bem conhecidas. Uma grande variedade de modificações estruturais, texturais e

de composição pós-síntese são possíveis para este silicato. Por exemplo, sua capacidade de troca catiônica permite a troca por contra íons como H^+ , íons alcalinos e cátions orgânicos.³⁵ Ainda, a magadiita apresenta propriedades de adsorção de moléculas de água e compostos orgânicos³⁶ e seu espaço interlamelar pode ser modificado pelo ‘*grafting*’ de organossilanos a superfície das lamelas.^{37,38} Estas propriedades conferem a magadiita aplicabilidade como adsorvente, catalisador e peneira molecular.^{39,40} Estas modificações serão exploradas no Capítulo 3.

Apesar dos inúmeros estudos sobre a magadiita, a estrutura do seu cristal permanece desconhecida devido a dificuldade em se obter cristalitos de tamanho razoável associada ao número reduzido de reflexões nos perfis de difração.^{30,41} Alguns modelos estruturais tem sido propostos, usando a sua forma ácida e sódica, baseados na sua composição química, na difração de elétrons^{41,42}, em análises na região do infravermelho (FT-IR) e em estudos baseados na ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , 1H e ^{23}Na .^{43,44,45,46,47,48,49} Algumas destas propostas são:

Proposta de Schwieger, W.⁴³: este modelo é baseado na estrutura já conhecida da makatita, também da família dos ácidos silícicos, e nos estudos de RMN de ^{29}Si , considerando principalmente as razões dos sinais Q^4 e Q^3 , sendo o Si do tipo Q^4 aquele conectado a quatro átomos de oxigênio e este a outro átomo de Si, e o do tipo Q^3 é aquele ligado a três átomos de oxigênio ligados a outro átomo de Si e a quarta ligação a um grupo hidroxila (Figura 4a). De acordo com este modelo, a magadiita é composta de três lamelas de makatita interconectadas, mas esta estrutura proposta resulta em um material com espaçamento basal de 19,14 Å, diferente de 15,5 Å encontrada para a Na-magadiita.

Proposta de Pinnavaia, T. J.⁴⁴: este modelo é baseado em resultados de RMN de ²⁹Si que estabelecem a razão Q⁴/Q³ em aproximadamente 3:1. A posição do sinal Q³ é coerente com os resultados de RMN da kanemita, um silicato lamelar constituído exclusivamente de ambiente Q³. Esta proposta indica que a magadiita é composta de camadas duplas constituídas por tetraedros de silício do tipo Q⁴, e cerca de 25% dos tetraedros de silício são do tipo Q³ e estão invertidos como representada na Figura 4b. Cada lamela contém um plano de átomos de oxigênio e apresenta coerência com a espessura da lamela de magadiita.

Proposta de Rojo, J.M.^{37,50}: utilizando medidas de infravermelho e RMN de ¹H, Rojo *et al.* identificaram dois tipos de grupos silanóis com diferentes propriedades. O modelo proposto, com conceitos próximos ao proposto por Pinnavaia, apresenta uma relação entre os sítios Q⁴ e Q³ igual a 2:1 e conclui que um a cada três tetraedros de silício está invertido em cada lamela (Figura 4c).

Proposta de Brand, A.⁴⁵: este modelo é baseado na razão Q⁴/Q³ obtidos por RMN e no tamanho do espaço interlamelar (Figura 4d). Este modelo apresenta os mesmos conceitos de Schwieger, mas não obtém a espessura da lamela correspondente com os resultados de difração de raios-X.

Proposta de Garcés, J. M.⁴⁶: este modelo é baseado no zeólito dachiardita, que possui espectros de RMN de ²⁹Si e difratograma de raios-X similares aos da magadiita. De acordo com este modelo, Figura 4e, a magadiita consiste de tetraedros de silício fundidos, formando anéis de cinco membros e possui espaçamento basal correspondente a aqueles obtidos por difração de raios-X, porém, apresenta razão Q⁴/Q³ igual a 1.

Proposta de Almond, G. G.^{47,49}: Almond *et al.* analisaram os núcleos de ^1H por RMN de polissilicatos lamelares e sugeriram que o sinal referente a grupos silanóis na H-magadiita diferem daqueles na Na-magadiita. O modelo proposto por ele é baseado na estrutura dos silicatos KHSi_2O_5 e $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ (EU19), que possuem suas estruturas resolvidas por difração de raios-X e RMN de ^{29}Si . Neste modelo (Figura 4f), a magadiita é resultante da união de duas lamelas de octossilicato e possui a razão Q^4/Q^3 coerente com o observado experimentalmente, mas não o espaçamento basal obtido por DRX.

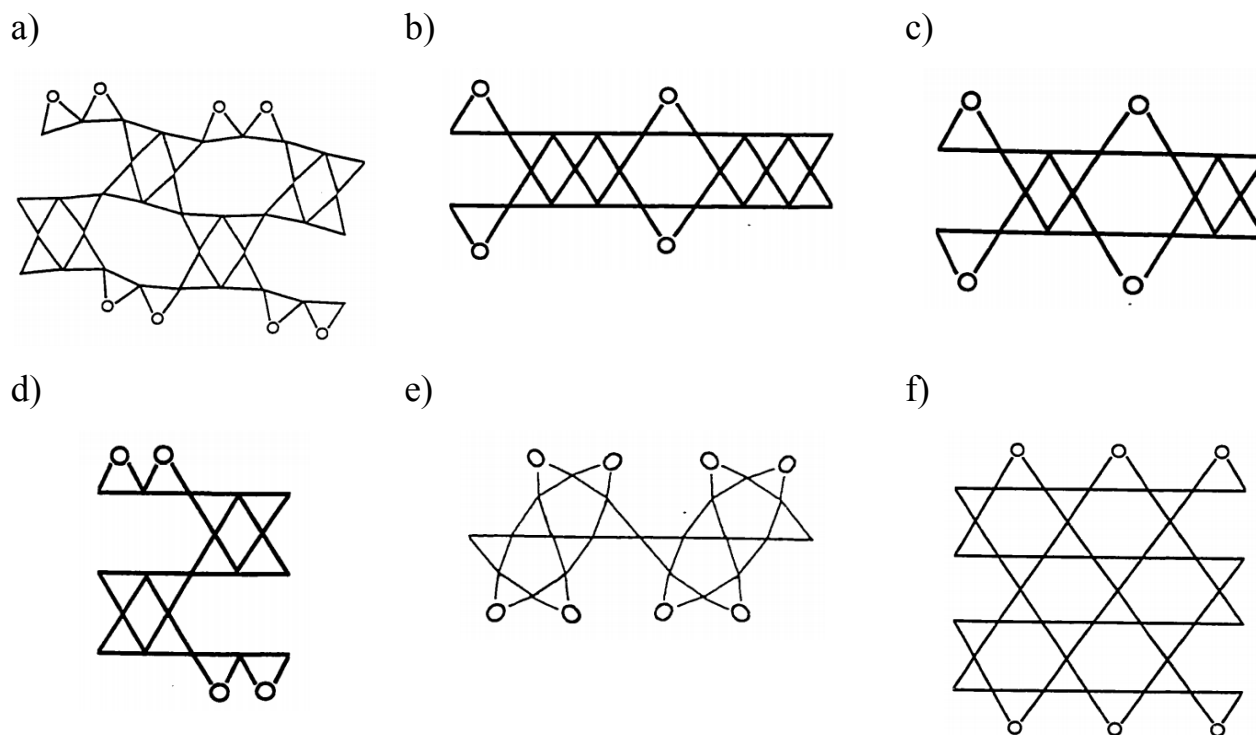


Figura 4. Modelos propostos para a estrutura da magadiita: a) Schwieger *et al.*, b) Pinnavaia *et al.*⁴⁴, c) Rojo *et al.*, d) Brand *et al.*, e) Garcés *et al.* e f) Almond *et al.*⁵¹

2. A substituição isomórfica em silicatos

Os tetraedros que constituem a estrutura destes materiais são constituídos por átomos T (onde T = Si, Al, P, geralmente) localizados no centro e os átomos de oxigênio nos seus vértices. Os átomos T podem ser substituídos por vários outros elementos e originar diferentes sítios ativos como, por exemplo, sítios redox quando a substituição é feita por metais de transição. Modificações das lamelas desses sólidos também podem ser realizadas pela substituição de Si^{4+} dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ por outros elementos, como Al^{3+} , B^{3+} e Ga^{3+} . Quando inseridos na estrutura do sólido, tais elementos geram sítios ácidos, tornando-os materiais potencialmente úteis para aplicações catalíticas.^{52,53}

Os primeiros estudos relacionadas à substituição isomórfica em silicatos datam de 1961. Roy e Stubican⁵⁴, através de espectroscopia na região do infravermelho, estudaram a questão da substituição isomórfica nas lamelas de mica e diferentes silicatos sintéticos (entre eles talco, clorita, caolinita, saponita, montmorilonita, entre outros, com diferentes concentrações de alumínio, magnésio e níquel). Eles propuseram uma tentativa de correlacionar a natureza e a extensão de substituições iônicas na estrutura do silicato com as mudanças provocadas nos espectros de IV. Em 1982, a substituição isomórfica de elementos como Ga, Ce, Be, B, Fe, Cr, P, e Mg por Si ou Al em estruturas zeolíticas foi relatada por Barrer.⁵⁵

Atualmente é possível sintetizar peneiras moleculares das mais variadas composições. Aquelas constituídas exclusivamente de silício podem ter em sua estrutura metais de transição, ferro^{56,57,58}, gálio^{59,60,61}, titânio^{62,63}, germânio^{64,65}, índio⁶⁶, estanho⁶⁷, vanádio⁶⁸, cromo^{69,70}, boro^{71,72,73} e berílio^{74,75}.

Pode-se ainda substituir os átomos de oxigênio estruturais por enxofre e preparar tiogermanatos e tioestranatos.^{76,77} Nas estruturas microporosas, obtidas para o sulfeto de germânio, é possível incorporar metais de transição tais como ferro, manganês, cobalto e níquel, e representativos como cobre, cádmio e gálio. Algumas estruturas podem até ter dois metais de transição substituídos simultaneamente. Ainda, a introdução de um metal na mistura reacional do sulfeto de germânio ou estanho, favorece a cristalização de uma estrutura diferente daquela obtida na ausência desses metais.

A associação de um aluminossilicato com átomos de fósforo, por exemplo, levou a preparação dos aluminofosfatos, denominados AlPO.^{5,78,79,80} Com razão Al/P igual a um, gerou uma estrutura neutra que dispensava a existência de cátions de compensação.⁷⁸ A incorporação de silício e uma razão Al/P ligeiramente maior que um, gerou os silicoaluminofosfatos, chamados SAPO, registrado por B.M. Lok.⁷⁹ Além do silício, outros treze elementos podem ser encontrados na estrutura dos AlPO: Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} e As^{5+} , ou combinações desses metais. Nesses casos, os materiais obtidos são conhecidos como metaloaluminofosfatos, MAPO, e metalossilicoaluminofosfatos, MAPSO.^{5,80,81}

2.1. A inserção de alumínio e a geração de acidez

A substituição isomórfica com Al^{3+} na rede cristalina de um silicato promove a geração de sítios ácidos e de cargas negativas na superfície do sólido. A Figura 5a mostra uma rede puramente silícica e a Figura 5b a mesma estrutura após a substituição de silício por alumínio.

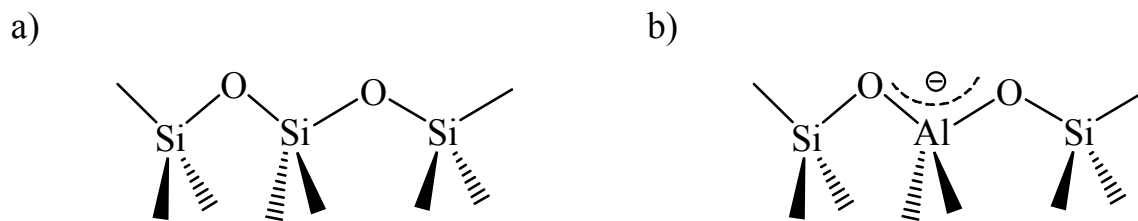


Figura 5. Estrutura de uma rede puramente silícica (a) e após a substituição isomórfica com Al^{3+} (b).

Um átomo de silício na sílica com carga formal +4 que compartilha quatro átomos de oxigênio origina um tetraedro de carga zero, Figura 5a. Em contrapartida o alumínio, de carga +3, que também compartilha quatro oxigênios em uma substituição isomórfica, dá origem a um tetraedro de carga -1, Figura 5b. Por isso a estrutura cristalina do aluminossilicato necessita de cátions para neutralizar esta diferença de carga imposta pela substituição isomórfica; os cátions geralmente presentes são os alcalinos ou alcalino-terrosos. A posterior troca iônica destes cátions por H^+ gera um material com acidez de Brønsted (Figura 6).

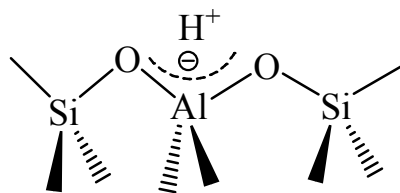


Figura 6. Representação de um sítio ácido de Brønsted com hidroxila em ponte ($\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$).

A inserção de alumínio pode ocasionar dois tipos distintos de acidez, de Lewis e de Brønsted. A acidez de Lewis em um aluminossilicato se relaciona aos cátions compensadores de carga (alcalinos ou alcalino-terrosos) e/ou espécies de alumínio extra-estruturais e é definida pelo poder de aceitação de um par eletrônico

pelos sítios.⁸² Um aluminossilicato ideal, livre de defeitos, em sua forma ácida, não deveria possuir sítios ácidos de Lewis, mas estes podem ser introduzidos por troca iônica ou por desaluminização para criar defeitos associados a átomos de alumínio extra-estruturais.⁸³

A maior parte da acidez destes sólidos reside, entretanto, em sua acidez de Brønsted, que se dá pela capacidade de doação de prótons dos sítios. Como visto anteriormente, cada substituição por um átomo de alumínio na rede silícica gera, idealmente, um sítio ácido. A composição de um zeólito é geralmente relatada pela sua razão molar silício-alumínio (Si/Al) ou sílica-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Essas razões são inversamente proporcionais à densidade de sítios ácidos no material. A densidade de sítios ácidos é muito importante em catálise. Reações secundárias podem, por exemplo, acontecer em maior extensão em um catalisador com maior densidade de sítios ácidos.^{82,83}

Ou seja, as propriedades ácidas ocasionadas pela inserção de alumínio dependem da quantidade e de como estes átomos se encontram na estrutura cristalina. A acidez de um sítio varia inversamente à quantidade de alumínio devido ao efeito “*next nearest neighbor* (NNN)”.⁸⁴ Como o silício é um átomo mais eletronegativo do que o alumínio, a introdução deste causa uma diminuição na eletronegatividade de Sanderson⁸⁵ do sítio, aumentando a força do sítio ácido. Ainda, quanto mais isolados estiverem os tetraedros de alumínio, menor será o número de NNN's e, portanto, mais ácido será este sítio, embora se tenha um número menor de sítios ácidos neste material.

2.1.1. A síntese da [Al]-magadiita

A [Al]-magadiita foi sintetizada pela primeira vez, com boa cristalinidade, incorporação de grandes quantidades de alumínio e em tempos reduzidos de síntese, no Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosas (GPM³).⁸⁶ Poucos autores, até então, tentaram promover e explicar a formação de sítios ácidos na magadiita através da substituição isomórfica com alumínio.

A dificuldade em se inserir metais em silicatos está estritamente relacionada com a química dos minerais. Dentre os fatores que determinam a substituição (ou não) de determinado cátion metálico estão a compatibilidade de raio iônico, o equilíbrio eletrostático gerado pela substituição e o tipo de ligação (diferença de eletronegatividade e/ou caráter iônico).

Goldschmidt⁸⁷ estudou os princípios de distribuição dos elementos químicos em minerais e rochas e a primeira regra estabelece que para que dois íons possam inter-substituir numa rede cristalina, os raios iônicos não devem diferir mais de 15% (diferenças superiores a 30% o fenômeno de intersubstituição é raro). No caso da substituição de Si por Al, essa diferença é da ordem de 30% ($r_{\text{Si}}=0,26\text{Å}$ e $r_{\text{Al}}=0,39\text{Å}$), o que torna tal substituição nada trivial.

A segunda regra impõe que quando dois íons diferem pela carga podem inter-substituir-se desde que seja mantida a neutralidade do cristal (substituição concomitante em outras zonas da estrutura). Se a diferença de carga for superior a uma unidade a substituição é limitada ou não se verifica, mesmo que os raios sejam idênticos. Quando Si (+4) é substituído por Al (+3), há a geração de uma carga negativa para cada substituição e devido à presença de cátions Na^+ no gel de síntese, essa carga pode ser compensada, ou seja, essa regra é respeitada e Al pode ser inserido na estrutura.

A terceira regra de Goldschmidt diz que quando dois íons competem pelo mesmo sítio numa rede cristalina, é incorporado preferencialmente aquele que tiver maior potencial iônico (medida da densidade de carga elétrica na superfície do íon, refletindo a força das ligações eletrostáticas que o íon pode estabelecer com outro de carga contrária ou com a molécula de água) porque é aquele que forma ligações mais fortes com o ânion vizinho. O potencial iônico do Si é de 15,38 enquanto a do Al é de 7,69, ou seja, durante a síntese de [Al]-magadiita a competição pela incorporação de silício ou alumínio é vencida pelo silício, preferencialmente.

Ainda, os resultados na literatura mostram que, mesmo após a inserção de alumínio na rede do silicato, problemas como, por exemplo, a lixiviação de alumínio da estrutura durante a troca iônica com HCl aparecem.⁸⁸ Schwieger *et al.*⁸⁹ conseguiram incorporar maiores quantidades de alumínio na estrutura da magadiita, porém, o tempo de tratamento hidrotérmico, dependendo da concentração de alumínio no gel de síntese, pode variar de 3 a 20 dias.

Superti *et al.*⁸⁶ mostraram que o alumínio pode ser inserido em sítios tetraédricos da magadiita em grandes concentrações (Si/Al=15, 30 e 60) sem afetar a estabilidade térmica do material usando isopróximo de alumínio em apenas 40h de síntese (4h de preparo e 36 de tratamento hidrotérmico) além de provar o aumento da acidez superficial deste sólido. Este método, nomeado ‘Aluminum Induced Crystallization’ (AIC), depende da formação inicial de núcleos de magadiita silícica. A medida de acidez das amostras de [Al]-magadiita foi feita pela adsorção de CO monitorada por IV-TF e revela a presença de sítios de alta acidez, típicos de estruturas zeolíticas. As amostras com maior quantidade de alumínio produzem uma maior quantidade de sítios ácidos como evidenciado pela maior intensidade da banda referente ao CO interagindo com grupos Si(OH)Al.

2.2. Investigação da acidez

Cada carga negativa gerada na estrutura pela inserção de alumínio é compensada por íons Na^+ , por exemplo. No entanto, quando esses íons são substituídos por íons NH_4^+ seguido de calcinação, obtém-se os sítios ácidos de Brønsted (Figura 7).

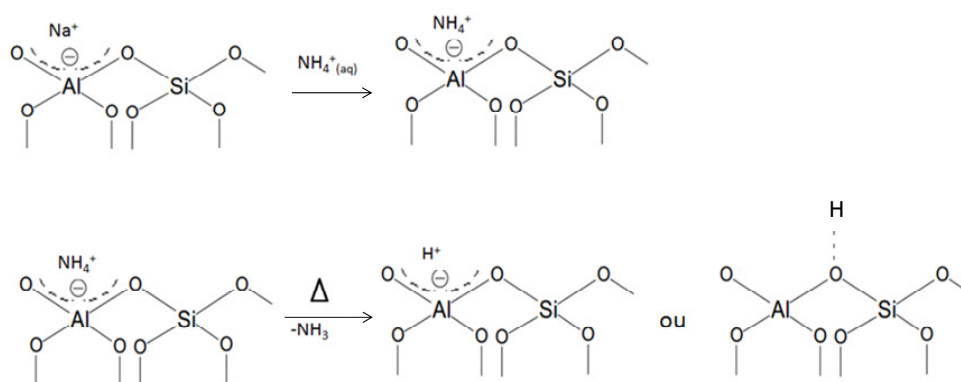


Figura 7. Processo de formação do sítio ácido de Bronsted: primeira etapa de troca do iônica de sódio por amônio seguida da etapa de decomposição do íon amônio com liberação de amônia e geração do sítio de Brønsted. Adaptado de Brandenberger *et al.*.⁹⁰

Desta forma, os materiais estão aptos a terem seus sítios ácidos avaliados. A investigação de tais sítios ácidos pode ser realizada através do monitoramento do comportamento de uma molécula-sonda básica adsorvida ao material. As moléculas-sonda básicas mais utilizadas na caracterização da acidez de um sólido são a piridina, a amônia e o CO. Por apresentarem alta basicidade, piridina e amônia impedem a distinção entre sítios de diferentes graus de acidez, já que estas se ligam a todos os sítios ácidos, sejam eles fortes ou fracos. Já a molécula de CO é uma base mais fraca, o que permite a distinção dos diferentes sítios (Brønsted ou

Lewis) e suas forças relativas, mas torna necessária a realização das medidas em baixas temperaturas, a fim de estabilizar a fraca interação entre as duas espécies.⁹¹ As técnicas mais empregadas para este tipo de caracterização são a dessorção termoprogramada (TPD)⁹² e a espectroscopia na região do infravermelho.

2.2.1. Adsorção de molécula sonda acompanhada por IV-TF

A adsorção de moléculas-sonda acompanhada por IV-TF é particularmente interessante para a obtenção de informações sobre a força e distribuição dos sítios. A aplicação de diferentes moléculas disponibilizou o aumento da quantidade de informação sobre a acidez dos zeólitos. Diferentes moléculas podem sondar diferentes tipos de sítios ácidos. Moléculas que interagem fracamente são mais específicas que aquelas que interagem fortemente e podem, portanto, prover informações mais detalhadas sobre os sítios ácidos. As moléculas deste tipo mais comumente usadas são N₂, CO e H₂.⁹³

2.2.1.1. Adsorção de CO

O primeiro artigo a explorar a caracterização de catalisadores com a monitoração do CO adsorvido via espectroscopia no infravermelho foi publicado por Einschens *et al.*⁹⁴, em 1954, desde então diversos outros grupos de pesquisa^{95,96,97,98,99,100} disponibilizam da técnica para investigação de sítios ácidos.

O modo como o CO interage com cátions metálicos envolve diferentes contribuições de acordo com a natureza dos sítios metálicos: i) o campo elétrico criado por uma carga positiva causa a polarização da molécula de CO que depende do campo elétrico local do sítio, isto é, da densidade de carga do cátion metálico

principalmente, modulado pelos ânions vizinhos.^{101,102,103} A evidência espectroscópica da polarização da molécula de CO é um deslocamento para maiores frequências de estiramentos da ligação C-O em relação ao do νCO gasoso livre (2143 cm^{-1})¹⁰⁴, devido ao aumento da constante de força da ligação C-O e diminuição do comprimento da ligação. ii) Na presença de um aceptor de elétrons, como um cátion metálico contendo um orbital vazio de energia adequada (portanto, um sítio ácido de Lewis), o par de elétron no carbono terminal do CO é transferido para o centro metálico que dá origem a uma coordenação do tipo σ ($\text{M}^{n+} \leftarrow \text{CO}$). É essa interação entre o CO e o cátion metálico que faz com que a frequência de estiramento νCO se desloque para maiores valores. Quanto maior esse valor de deslocamento, mais forte é a interação, de acordo com a força ácida (de Lewis) do sítio metálico.^{103,105} iii) No caso de cátions metálicos de transição com orbitais d parcialmente preenchidos, a doação π ($\text{M}^{n+} \rightarrow \text{CO}$) pode ocorrer dos orbitais do metal para a molécula de CO. O aumento da densidade eletrônica nos orbitais anti-ligante da molécula de CO causa a diminuição da constante de força da ligação C-O e o aumento do comprimento da ligação C-O, por consequência, o estiramento νCO se desloca em relação ao da molécula livre.^{105,106}

2.3. Aplicabilidade dos silicatos substituídos por heteroelementos

Os sítios ácidos presentes em metalossilicatos e elementossilicatos podem ser aproveitados em diversas reações, tais como: conversão de metanol a olefinas¹⁰⁷, craqueamento¹⁰⁸, alquilações¹⁰⁹, acetilações¹¹⁰, dentre outras. Os rumos que se tem tomado para este campo de pesquisa, têm sido variados, mas recentemente os artigos e patentes tem se ocupado com substituições do alumínio nos aluminossilicatos por Fe, Cr, V, Ti, Zr, Co entre outros.^{5,78,79,80} Os esforços em

caracterização destes materiais vêm consumindo quase uma década. Estas sínteses de extrema complexidade trazem o problema da difícil reprodutibilidade, por isso alguns processos têm explorado o uso de sementes (nucleação) na geração de novos cristalitos.

2.4. Uso de sementes para induzir a cristalização

O uso de sementes de cristalização na síntese de zeólitos tem sido amplamente estudada ao longo dos anos.^{111,112,113,114,115,116} O zeólito beta pode ser sintetizado livre de agente direcionador de estrutura (SDA).¹¹⁷ Além de estruturas zeolíticas do tipo RTH¹¹⁸ e MTW¹¹⁹, ZSM-34¹²⁰ e ZSM-5¹²¹ em dimensões nano também podem ser obtidas pelo uso de sementes na síntese.

Silicatos com estruturas bidimensionais, os lamelares, também podem ter sua síntese otimizada pelo uso de sementes. Iwasaki *et al.*¹²² mostraram que o octosilicato ilerita pode ter seu grau de cristalização controlado pela adição de cristais de sementes do próprio material. A taxa de cristalização aumenta com a concentração de sementes inserida e materiais cristalinos são obtidos mesmo quando a semente apresenta pouca cristalinidade. Ainda, o tamanho das partículas do produto final depende estritamente da quantidade e do tamanho das sementes adicionadas. O crescimento dos cristais atinge seu máximo quando a relação mássica semente/gel de síntese é mínima e o tamanho do cristal é cerca de duas vezes maior com relação à semente. Para controlar o crescimento do cristal com redução do tempo de síntese e obtenção de cristais com tamanhos específicos, quantidade e tamanho de sementes de cristalização devem ser otimizadas pois os grupos silanóis nas bordas dos cristais são potencialmente novos sítios reacionais para a cristalização.¹²²

O comportamento da cristalização e o papel exato das sementes de cristalização não são totalmente compreendidos e, inclusive, algumas estruturas não se formam sem o uso de sementes de cristalização como o zeólito beta descrito por Kamimura *et al.*¹²³ Estes mesmos autores propõem a descrição do papel da semente na síntese de aluminossilicatos: supõe-se que a maioria das sementes adicionadas estão na superfície do material amorfo (observados por TEM) e, como resultado, mais sementes podem atuar como iniciadoras do processo de cristalização do aluminossilicato. Devido ao fato das sementes de cristais poderem iniciar ao mesmo tempo seu crescimento, uma distribuição mais estreita de tamanho de cristais pode ser obtida. A formação de um aluminossilicato pelo uso de sementes de cristalização está ilustrada na Figura 8.

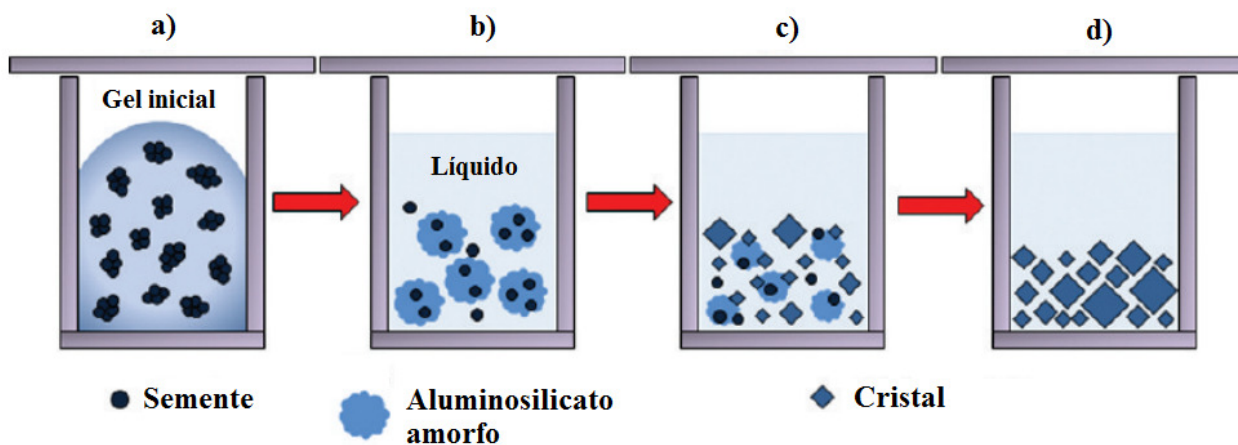


Figura 8. Representação esquemática do processo de cristalização de aluminossilicato com uso de sementes de cristalização. Traduzido de Kamimura *et al.*¹²³

Quando a semente incorporada ao gel de aluminossilicato (Figura 8a) se transforma em aluminossilicato amorfo e fase líquida nos estágios iniciais do tratamento hidrotérmico, as sementes são parcialmente dissolvidas e desagregadas

em partes menores no aluminossilicato amorfo (Figura 8b). Após dissolução do aluminossilicato amorfo, as sementes são expostas na superfície do material amorfo e/ou liberadas para a fase líquida, e essas sementes em contato com a fase líquida proverá o crescimento do cristal pelo consumo dos precursores aluminossilicato na fase líquida (Figura 8c). Por último, o aluminossilicato amorfo dá lugar aos cristais do material desejado (Figura d).¹²³

3. Modificações da superfície dos silicatos lamelares

Os silicatos lamelares apresentam propriedades, como a reatividade de seus grupos silanóis e sua capacidade de troca iônica,^{124,125} que lhes permitem sofrer modificações químicas e até passar de uma estrutura 2D para uma estrutura 3D¹²⁶ através da modificação em seu espaço interlamelar e de sua superfície,^{127,128} tornando-os materiais potencialmente mais atrativos como adsorventes e catalisadores, por exemplo.^{129,130}

Os grupos silanóis da superfície lamelar são responsáveis por sua reatividade química,¹³¹ permitindo que esses materiais reajam via substituição nucleofílica com compostos organoclorossilanos (Cl-SiR_3) e organoalcoxissilanos ($((\text{OR})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{X})$), onde R corresponde a um grupo orgânico e X a um grupo funcional como amina, álcool, cloro, etc (Figura 9).^{132,133}

O par de elétrons não compartilhado do átomo de oxigênio do grupo Si-OH, o torna um nucleófilo, capaz de atacar o centro eletrofílico do modificador (organoclorossilano ou organoalcoxissilano), deslocando o grupo abandonador do substrato, que pode ser Cl^- , Br^- ou um grupo $^- \text{O-R}$. Nessa reação, forma-se uma ligação química covalente entre o agente modificante e a superfície do silicato lamelar, conforme ilustra o mecanismo da Figura 9. Uma molécula do agente modificante pode formar até três ligações covalentes com a superfície da lamela do silicato ou ainda, condensar com outra molécula do agente modificante e levar ao crescimento de pilares no interior do espaço interlamelar.

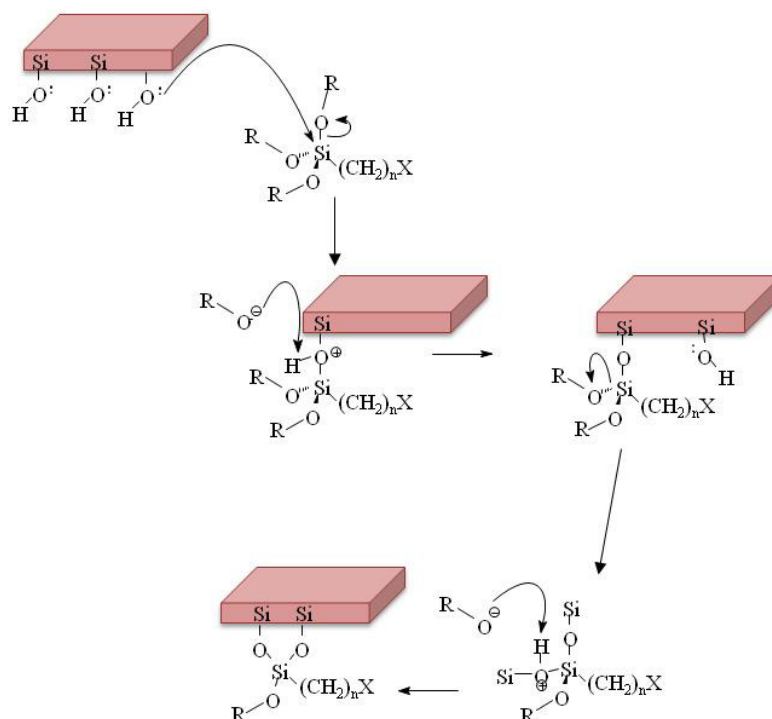


Figura 9. Proposta de mecanismo da modificação da superfície de um silicato lamelar através da reação de substituição nucleofílica de seus grupos silanóis com agente modificante. Adaptado de Takahashi *et al.*¹³⁴ e Wang *et al.*¹³²

Em função do grupo orgânico ligado à lamela, propriedades como adsorção ou troca iônica de metais, corantes e gases^{133,135} podem ser otimizadas e até mesmo levar a formação de cestas moleculares para captura de CO₂ a partir de magadiita funcionalizada com grupos cloropropil.¹³⁶ Além disso, a silanização da superfície de um silicato lamelar pode aumentar sua hidrofobicidade, estabelecendo interações químicas ou físicas, por exemplo, entre o sólido e um polímero no processo de obtenção de nanocompósitos, onde o grupo funcional do agente sililante pode interagir com grupos ativos do polímero através de forças de van der Waals ou formar ligações químicas.¹³⁷

3.1. O processo de pilarização de silicatos lamelares

O conceito de pilarização de argilas apareceu pela primeira vez na literatura há mais de 55 anos por Barrer e MacLeod¹³⁸ quando eles utilizaram íons tetralquilamônio para criar porosidade no espaço interlamelar da montmorilonita. Apesar de eles demonstrarem propriedades como seletividade de adsorção neste sólido, a idéia de argilas pilarizadas para obtenção de uma rede porosa foi ofuscada pelos rápidos avanços na síntese e aplicações catalíticas de zeólitos. No início dos anos 90, o interesse em argilas pilarizadas foi renovado, porque se percebeu que os seus tamanhos de poros podem ser feitos maiores do que os dos zeólitos.¹³⁹ Além disso, através da variação do tamanho do pilar ou o espaçamento entre os pilares, ou ambos, pode-se ajustar o tamanho dos poros para se adequar a uma aplicação em particular.

O processo de pilarização envolve, essencialmente, a reação entre o material lamelar e as espécies iônicas. Assim, a escolha do direcionador orgânico permite a obtenção de materiais com distâncias interlamelares controláveis, permitindo aplicações diversas como adsorventes, no preparo de nanocompósitos polímero-silicato alterando as propriedades de resistência mecânica do polímero, como catalisadores, sensores químicos e trocadores iônicos.^{140,141}

A introdução de surfactantes como agentes espaçadores de silicatos lamelares pode resultar em significantes variações na distância interlamelar. Este processo foi explicado em 1992 durante a síntese de peneiras moleculares de sílica e aluminossilicatos.¹⁴² A molécula de surfactante – sal de amônio quaternário – em meio aquoso se auto-organiza em micelas e pode direcionar a formação de estruturas mesoporosas bem definida, ou não, a partir da condensação de grupos silícicos em torno da micela. A fonte de silício (por exemplo, tetraetilortossilicato

(TEOS)) se condensa em torno das micelas de surfactante para formar uma matriz de sílica incorporada a estrutura do suporte lamelar e na presença do template orgânico, que é tipicamente removido por calcinação, criando um rede contínua de poros com tamanho e distribuição de poros controláveis. Este processo pode ser visualizado na Figura 10.

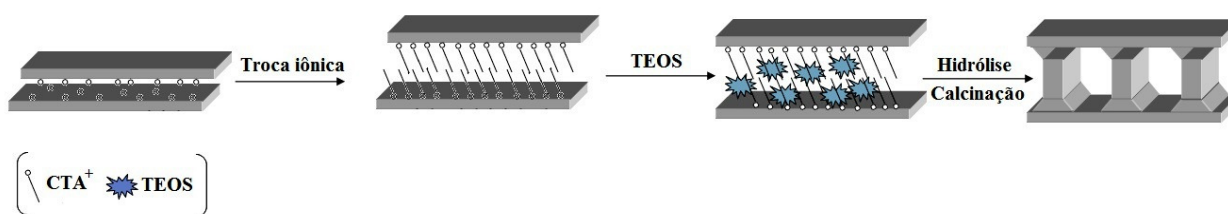


Figura 10. Preparação de materiais pilarizados, os PILCs (Pillared Interlayered Clays). Neste exemplo, montmorilonita após o processo de troca iônica por cátions cetiltrimetilamônio (CTA^+), passa pela etapa de condensação dos grupos tetraetilortossilicato (TEOS) hidrolisados. Após calcinação, uma rede tridimensional de sílica é formada contendo as lamelas do silicato como parte das paredes da estrutura. Adaptado de Inagaki *et al.*¹⁴³

As vantagens desse método de pilarização são o controle do volume de poros pelo controle da natureza do surfactante na mistura reacional e o controle de tamanho de poros pelo controle do tamanho da cadeia do surfactante. Já é conhecido no grupo¹⁴⁴ que a pré-intercalação de cátions cetiltrimetilamônio (CTA^+) em diferentes concentrações e subsequente pilarização com tetraetilortossilicato (TEOS) no espaço interlamelar da magadiita e [Al]-magadiita resulta em um material mesoporoso do tipo PILC (Pillared Interlayered Clays) com significantes variações de área superficial e tamanhos de poros: quanto maior a concentração de CTA^+ no precursor, menores são os diâmetros de poros do sólido final. Estes resultados mostram uma função importante da concentração de surfactante na

formação dos poros, uma vez que o tamanho de poros pode ser controlado pela razão molar entre o contra-íon presente no silicato e o surfactante a ser inserido, ou seja, não depende apenas do tamanho da cadeia orgânica do surfactante empregado.

A preparação desses sólidos pode levar a materiais com áreas superficiais de até $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.^{145,146,147,148,149} Frequentemente, TEOS é a fonte de silício largamente empregada nesse tipo de modificação, entretanto, outros silanos como fenil ou metiltrietoxissilano podem ser empregados.^{148,150} O desenvolvimento de um nanocompósito inorgânico/orgânico pelo uso de 4,4'-bifenilalcoxissilano em ilita¹⁵¹ já é conhecido na literatura assim como o preparo de uma heteroestrutura pela condensação de bis(trietoxissilil)benzeno e TEOS como aplicação na adsorção de compostos orgânicos voláteis.^{152,153}

Além do aumento de área, a pilarização pode gerar acidez moderada no material obtido ou introduzir sítios redox.^{154,155} Aplicações do Na-RUB-18 pilarizado com óxidos de metais (Ta, Nb e Si) na conversão de ciclo-hexanona oxima a ϵ -caprolactama, matéria-prima do nylon-6 tem se mostrado bastante promissora.¹⁵⁵ Mochizuki *et al.*¹⁵⁶ prepararam nano-híbridos inorgânico-orgânicos microporosos e cristalinos através da pilarização do Na-RUB-18 com 1,4-bis(triclorossilil)benzeno ou 1,4-bis(diclorometilsilil)benzeno. Os materiais obtidos apresentaram área superficial de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, aproximadamente, e microporos uniformes. Aqueles microporos provenientes do silicato modificado com 1,4-bis(triclorossilil)benzeno apresentam natureza hidrofílica devido a grupos Si-OH remanescentes nas lamelas, enquanto aqueles modificados com 1,4-bis(diclorometilsilil)benzeno apresentam natureza hidrofóbica.

3.2. O processo de ‘*grafting*’ em silicatos lamelares

O espaço interlamelar de silicatos lamelares pode ser modificado por organossililação (ou ‘*grafting*’), tornando a superfície desses materiais organomodificadas que encontram aplicações como, por exemplo, fase estacionária em cromatografia.¹⁵⁷

A estrutura inorgânica assegura ao sólido uma estrutura ordenada, além da estabilidade térmica e mecânica. As espécies orgânicas incorporadas à lamela permitem o controle das propriedades do ‘*bulk*’ e da interface, como por exemplo, porosidade, acessibilidade, propriedades ópticas, elétricas ou magnéticas. Esta incorporação pode ocorrer de duas formas: i) por ligação covalente após a síntese do silicato (‘*grafting*’) ou por ii) incorporação direta no processo de síntese.

O primeiro método é realizado através da condensação de grupos organossilanos com os grupos silanóis presentes na superfície da lamela, onde a distribuição e a concentração dos grupos orgânicos são restringidas pela acessibilidade aos grupos na lamela. Depende ainda da reatividade do precursor e de efeitos estéreos. O segundo modo é realizado através de uma síntese direta, onde há uma co-condensação do precursor siloxano (TEOS hidrolisado, por exemplo) e do organossilano (contendo grupos amino, cloro, álcool, tiol, etc) junto à estrutura do silicato. Com isso, o precursor siloxano formará o esqueleto da estrutura da sílica com o auxílio do organossilano, onde este, além disso, irá dar ao sólido final características da sua função orgânica. Esta rota de síntese apresenta algumas vantagens como um maior ancoramento das espécies, incorporação homogênea e um tempo curto de preparação.¹⁵⁸

Frente a esses motivos, as modificações químicas no espaço interlamelar de materiais lamelares tem se tornado o foco de muitas pesquisas. A sililação da

magadiita pela reação de ‘*grafting*’ foi descrita por Ruiz-Hitzky e Rojo¹⁵⁹, Ruiz-Hitzky *et al.*¹⁶⁰, Beneke e Lagaly¹⁶¹ e Kwon *et al.*¹⁶². Shimojima *et al.*¹⁶³, Okutomo *et al.*¹⁶⁴, Ogawa *et al.*¹⁶⁵ e Yanagisawa *et al.*¹⁶⁶ relataram a sililação com grupos trimetilsilano, difenilmetilsilano e octildimetilsilano na superfície da magadiita, keniaita e kanemita em suas formas trocadas por sais de amônio quaternário. Thiesen *et al.*¹⁶⁷ descreveu a sililação de H⁺-keniaita usando alquilaminas concomitantemente ao uso de agentes de ‘*grafting*’.

Ruiz-Hitzky *et al.*¹⁶⁰ propõem o estudo do mecanismo da reação de grafting nesta família de ácidos silícicos adotando diferentes condições experimentais, isto é, usando diversas fontes de organossilanos, diferentes compostos orgânicos polares e magadiita em sua forma natural, ácida (H⁺-magadiita) e potássica (K⁺-magadiita). O mecanismo de ‘*grafting*’ é controlado por dois fatores: i) pela coesão interlamelar e ii) pela cinética da reação. A coesão interlamelar ocorre devido as ligações de hidrogênio entre as lamelas adjacentes, que pode ser atenuada pela intercalação de certas substâncias polares que expandam o espaço interlamelar e façam os grupos Si-OH se tornarem acessíveis aos reagentes. A cinética é governada por dois processos simultâneos: dessorção das moléculas intercaladas e pela difusão do agente sililante para o interior das lamelas.

A Figura 11 apresenta uma proposta da reação de sililação de aminopropiltrimetoxissilano (APTS) na superfície da magadiita, como sugerido por Isoda *et al.*¹⁶⁸ no estudo do ‘*grafting*’ de γ -metacriloxipropilsilil (γ -MPS) em magadiita e copolimerização com metilmetacrilato. Desse modelo, pode-se observar que (1) os grupos Si-OH livres na superfície da magadiita reagem com o alcoxissilano, levando à sua ligação a lamela, com geração de metanol. (2) O metanol gerado ou o solvente pode reagir com grupos silanóis vizinhos e formar grupos alcoxi e água. (3) A água gerada pode interagir com o surfactante presente

no sólido e regenerar um grupo silanol. (4) Novamente, o grupo silanol livre na superfície da magadiita reage com o organo-alcoxissilano como na primeira etapa.

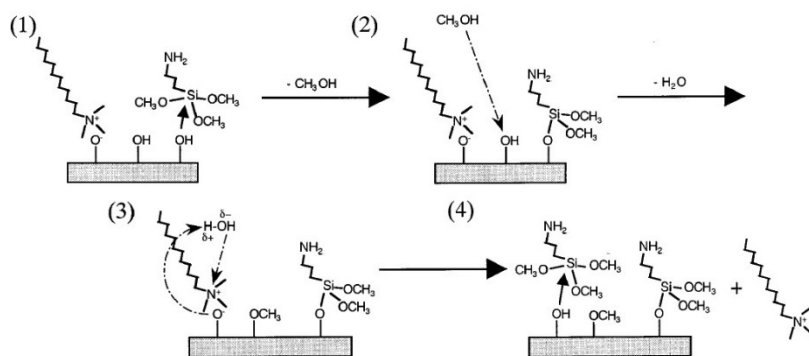


Figura 11. Proposta de mecanismo de ‘grafting’ de APTS na superfície da magadiita. Adaptado de Isoda *et al.*.¹⁶⁸

CAPITULO II

Objetivos

Este projeto visa o estudo da inserção de alumínio na estrutura da magadiita assim como das propriedades ácidas do produto obtido. O estudo da inserção de alumínio na estrutura lamelar da magadiita assim como o acompanhamento de sua cristalização permite elucidar os mecanismos de incorporação deste metal neste tipo de silicato, ainda pouco investigado na literatura. Através do monitoramento por técnicas espectroscópicas (RMN de ^{29}Si e ^{27}Al , IV-TF e XPS) e não espectroscópicas (DRX, análise elementar e TGA) das etapas de formação da [Al]-magadiita, notou-se que sua obtenção em laboratório pode ser otimizada devido ao uso de sementes do próprio material. Seguido por estudos de adsorção de CO à baixas temperaturas, os sítios ácidos destes materiais cristalizados com e sem uso de sementes de cristalização foram investigados.

Na segunda parte do trabalho, propõem-se algumas modificações na superfície do aluminossilicato, dentre elas o '*grafting*' com aminopropil, a pilarização com tetraetilortossilicato e a modificação com ambas as fontes de silício, na formação de novos materiais mesoporosos e/ou funcionalizados.

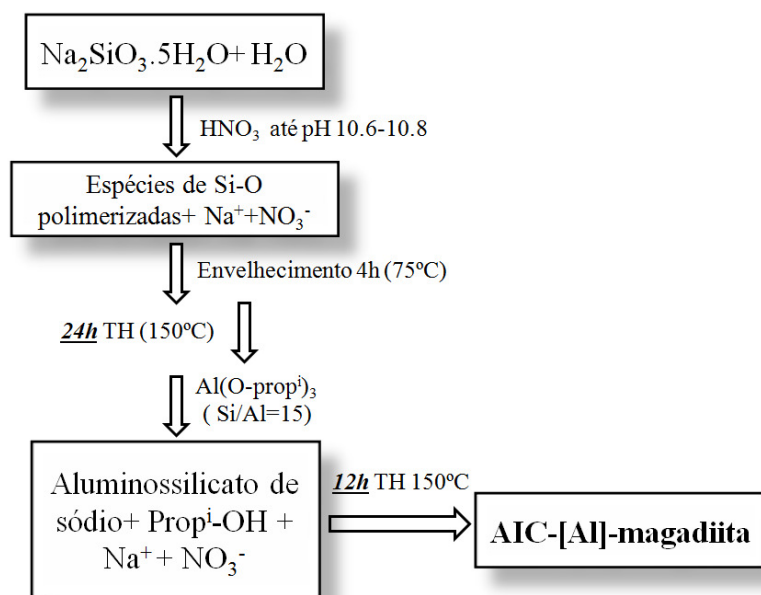
CAPITULO III

Experimental

3.1. Síntese dos materiais

3.1.1. Síntese da [Al]-magadiita

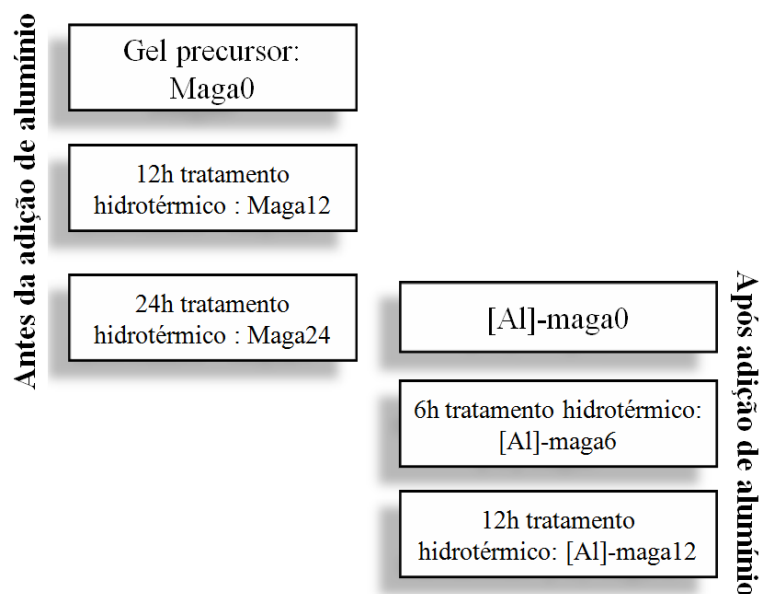
Este material foi sintetizado pelo método AIC desenvolvido por Superti *et al.*⁸⁶: metassilicato de sódio (0,0085 mol, Nuclear) foi dissolvido em água destilada (14,7 mL) e o pH foi ajustado em 10,6-10,8 com HNO₃ concentrado (Merck, 63%). O gel foi envelhecido por 4h à 74-76°C e transferido para autoclave com copo de Teflon para tratamento hidrotérmico (TH) por 24h à 150°C. Após esse período, isopropóxido de alumínio foi adicionado (0,56 mmol para Si/Al=15) à mistura reacional e a autoclave foi fechada e retornou à estufa para outro período de 12h de TH à 150°C. Em seguida, o material foi filtrado, lavado até pH neutro e seco ao ar. A amostra foi nomeada AIC-[Al]-magadiita. O preparo da [Al]-magadiita está simplificado no Esquema 2.



Esquema 2. Preparo da [Al]-magadiita pelo método AIC.

3.1.2. Monitoramento da cristalização da [Al]-magadiita

O monitoramento foi realizado interrompendo a síntese da AIC-[Al]-magadiita antes da adição de alumínio à 0h, 12h e 24h e examinando o material. Após a adição de alumínio, a interrupção ocorreu após 0h, 6h e 12h. As amostras foram nomeadas Maga0, Maga12, Maga24, [Al]-maga0, [Al]-maga6 e [Al]-maga12, respectivamente, como organizadas no Esquema 3.



Esquema 3. Monitoramento da síntese de [Al]-magadiita pelo método AIC.

3.1.3. Cristalização Induzida por Sementes

Um novo método de preparação de [Al]-magadiita foi proposto e [Al]-magadiitas com razões Si/Al=15, 30 e 60 foram preparadas em uma única etapa, sem abertura da autoclave durante a cristalização, pela adição de cristais deste material previamente preparado: metassilicato de sódio (0,0085 mol, Nuclear) foi dissolvido em água destilada (14,7 mL) e o pH foi ajustado em 10,6-10,8 com HNO₃ concentrado (Merck, 63%). O gel foi envelhecido por 4h à 74-76°C e cerca de 20 mg de magadiita juntamente com isopropóxido de alumínio foram misturados e transferidos para o copo de Teflon da autoclave para tratamento hidrotérmico (TH) por 36h à 150°C. Após esse período, o material foi filtrado, lavado até pH neutro e seco ao ar. Este método foi nomeado Cristalização Induzida por Sementes (SIC) e as amostras foram nomeadas SIC-[Al]-maga15, SIC-[Al]-maga30 e SIC-[Al]-maga60 para Si/Al=15, 30 e 60, respectivamente.

3.1.4. Troca iônica com CTAB: preparação de organo-magadiita e organo-[Al]-magadiita

O agente surfactante foi introduzido no espaço interlamelar dos silicatos através de troca iônica. Preparou-se uma suspensão de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Alfa Aesar,) em 1L de água destilada na razão molar $\text{CTA}^+/\text{Na}^+=25\%$. Em seguida, adicionou-se 1g de magadiita/[Al]-magadiita e manteve a solução sob agitação por 4h à temperatura ambiente. Após esse período, lavou-se o sólido obtido até cessar a formação de espuma e, então, foi seco ao ar. As amostras foram nomeadas de CTA-maga25 para a amostra derivada da Na-magadiita e CTA-[Al]-maga25 para aquela proveniente da [Al]-magadiita.

3.1.5. Funcionalização com grupo aminopropil

A funcionalização dos silicatos lamelares CTA-maga25 e CTA-[Al]-maga25 com o grupo orgânico aminopropiltrimetoxisilano (APTS=[$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{OCH}_3)_3\text{Si}$]) foi realizada como descrita na literatura.¹⁶⁹ Uma massa de 0,25g de organo-magadiita foi mantida em estufa por quatro horas a 100°C e, em seguida, misturada a 125 mL de solvente N-dimetilacetamida (DMA) (previamente seco com peneira molecular 4A) e agitada por 4h sob atmosfera de N_2 à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se APTS a essa suspensão, mantendo razão molar $\text{Si}_{\text{APTS}}/\text{Si}_{\text{maga}}$ igual a 90. A mistura permaneceu sob agitação constante a 70°C por 48h. Após esse período, o material foi lavado com DMA e seco. As amostras foram denominadas γ -maga25 e γ -[Al]-maga25.

3.1.6. Formação de pilares de sílica no espaço interlamelar

A etapa de pilarização foi executada de acordo com a referência¹⁷⁰. Foram feitas, então, duas soluções:

- a) Preparou-se uma solução em etanol com a fonte de silício, tetraetilortosilicato, TEOS $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$, e acidificou o meio com HCl 2 molL^{-1} para hidrólise da fonte de silício. Esta solução foi mantida sob agitação constante por 3 h. A razão molar $\text{Si}_{\text{TEOS}}/\text{Si}_{\text{maga}}$ presente na organo-magadiita ficou estabelecida em 100.
- b) Paralelamente, manteve-se em agitação uma suspensão de 1% m/m de CTA-maga25/ CTA-[Al]-maga25 em água.

Adicionou-se à solução *b* o conteúdo de *a* e manteve-se por mais 3h de agitação antes de ser transferida para uma autoclave para tratamento hidrotérmico a 373 K por 66 h. O material, ao ser retirado da estufa, apresentou aspecto gelatinoso, consistente e transparente; lavou-se com água deionizada até que não houvesse mais íons Cl^- em solução (através de teste com AgNO_3) o que resultou na formação de grandes flocos do material. Após seco ao ar, obteve-se um pó branco que foi peneirado (106 μm). Em seguida o material foi calcinado a 600°C por 12h em atmosfera de oxigênio. Estes materiais foram nomeados PILC-maga25 e PILC-[Al]-maga25.

3.1.7. Síntese do híbrido pilarizado/funcionalizado

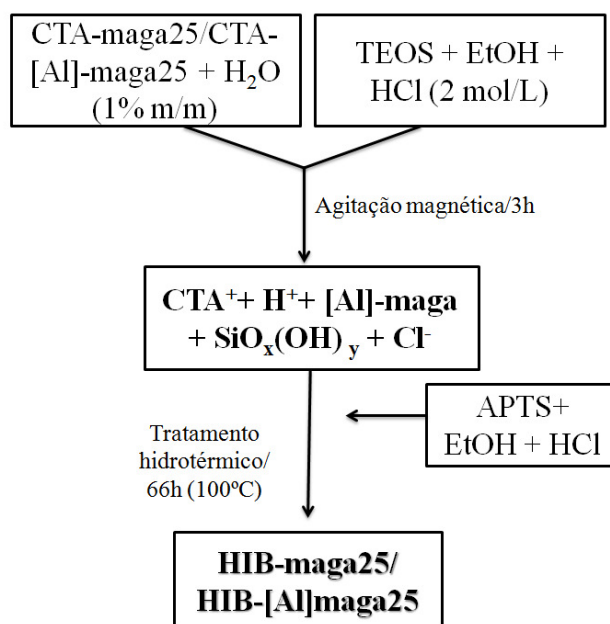
Para a síntese dos materiais híbridos pilarizados/funcionalizados com tetraetilortosilicato (TEOS) e aminopropiltrimetoxisilano (APTS) foram feitas três soluções:

- a) Preparou-se uma suspensão de 1% m/m de CTA-maga25/ CTA-[Al]-maga25 em água e manteve sob agitação por 3h à temperatura ambiente.
- b) Paralelamente, preparou-se uma solução, em etanol, de tetraetilortosilicato (TEOS= $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$), e acidificou-se o meio com HCl $1,96 \text{ molL}^{-1}$ para hidrólise da fonte de silício. Esta solução foi mantida sob agitação constante por 3 h.
- c) Preparou-se uma solução de aminopropiltrimetoxisilano (APTS= $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{OCH}_3)_3\text{Si}]$) em etanol e acidificou-se o meio com HCl $1,96 \text{ molL}^{-1}$ para hidrólise do AMPTS. Esta solução foi mantida sob agitação constante por 1 h.

A razão silício das fontes (TEOS+APTS)/magadiita foi estabelecida em 90 e a razão TEOS:APTS em 1:1. Após o preparo das soluções *a* e *b*, a solução *b* foi adicionada à solução *a* e mantida por mais 2h sob agitação à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada a solução *c* e deixada sob agitação por mais 1h antes de ser transferida para uma autoclave para tratamento hidrotérmico a 373 K por 66 h (Esquema 4).

O material, ao ser retirado da estufa, foi lavado com água destilada até que não houvesse mais íons Cl^- em solução (através de teste com AgNO_3). Após seco

ao ar, obteve-se um pó branco que foi peneirado (106 μm). Os sólidos foram nomeados como HIB-maga25 e HIB-[Al]-maga25 para o material derivado de magadiita e [Al]-magadiita, respectivamente.



Esquema 4. Síntese do híbrido pilarizado/funcionalizado.

3.2. Caracterizações

3.2.1. Difração de raios-X (DRX)

As técnicas de difração, particularmente as que usam raios X, são os métodos mais importantes para a determinação estrutural. A difração de raios X possibilita a determinação da estrutura permitindo, ainda, determinar as posições dos átomos e íons que constituem um composto iônico ou molecular e a descrição das estruturas em termos de ângulos e posições relativas de íons e moléculas numa cela unitária.¹⁷¹

A difração é o resultado da interferência entre ondas, resultado da presença de um corpo no caminho destas. Os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos e a difração pode ocorrer para um arranjo periódico de centros espalhadores separados por distâncias semelhantes à do comprimento de onda da radiação e esse espalhamento pode ser interpretado como equivalente à reflexão por dois planos paralelos adjacentes, separados por uma distância d (Figura 12).

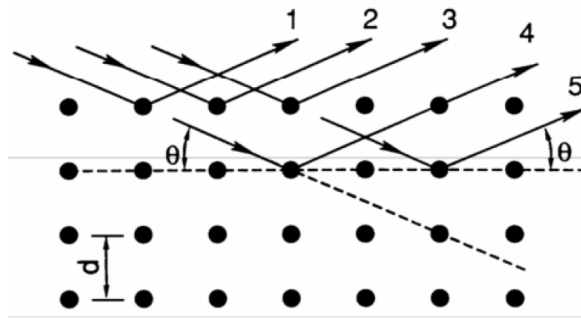


Figura 12. Difração de raios-X no plano cristalográfico e a incidência do ângulo θ que expressa a condição da Lei de Bragg.

A difração é equivalente à reflexão por dois planos paralelos adjacentes, separados por uma distância d e o ângulo de interferência construtiva entre ondas de comprimento de onda λ é dado pela equação de Bragg:¹⁷²

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

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

Ainda, a intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço de tal modo que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes

densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.¹⁷³

No presente trabalho, a técnica de difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de se verificar a cristalinidade dos materiais sintetizados, além da organização a longo alcance dos materiais lamelares. As estruturas cristalinas das amostras sintetizadas foram verificadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, operando com radiação Cu ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite, na região de $1,4$ a $55^\circ 2\theta$, numa velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. As fendas utilizadas foram de $0,5 \text{ mm}$, $0,5 \text{ mm}$ e $0,3^\circ$ para divergência, espalhamento e recepção, respectivamente, e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A medida quantitativa da cristalinidade relativa de uma amostra por DRX pode ser feito pelo uso de um método comparativo. Ou seja, determina-se a cristalinidade percentual a partir da razão da área dos picos (calculada pela integral da curva) presentes no difratograma de uma amostra dividido pela área dos picos correspondentes do difratograma de um padrão da amostra pura, considerando que o padrão é 100% cristalino (embora nem todos os cristais estejam no mesmo nível de cristalinidade). Para o cálculo da cristalinidade relativa das amostras deste trabalho, integrou-se a área dos picos na região de 22° a $30^\circ 2\theta$. Aquela de maior área foi considerada a mais cristalina (100%).

3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF)

Quando uma radiação incide sobre um material, os campos elétrico e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema produzindo uma perturbação por certo tempo. Os espectros no infravermelho são obtidos incidindo uma radiação sobre a amostra e determinando

a fração de radiação incidente absorvida.¹⁷⁴ Para que haja absorção ou emissão de radiação de um sistema no infravermelho é necessário que aconteça uma variação periódica do dipolo elétrico, que ocorre durante o movimento vibracional de uma molécula. Quando essa oscilação entra em ressonância com a radiação incidente acontece a absorção no infravermelho.¹⁷⁵

As frequências em que as moléculas vibram estão associadas intimamente aos movimentos dos átomos na molécula. Os átomos na molécula podem mover-se em relação aos demais átomos variando os comprimentos das ligações ou movendo-se em relação ao plano. Somente as vibrações que provocam mudança do momento de dipolo da molécula são observadas. As vibrações moleculares são classificadas em estiramento simétrico, estiramento antissimétrico e deformação.¹⁷⁶

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio é muito importante para a avaliação da organização a curto alcance das estruturas inorgânicas lamelares e zeolíticas, que apresentam bandas típicas na região de $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Esses sólidos apresentam duas classes de vibração nessa região do infravermelho médio: as vibrações internas, ou seja, aquelas vibrações relacionadas aos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ e que não dependem da estrutura ou da forma como os tetraedros estão ligados (Figura 13); e aquelas relacionadas ao tipo de estrutura do material, que correspondem a vibrações das ligações externas entre os tetraedros (Figura 14). Essas vibrações são também simplesmente denominadas de vibrações internas e externas, respectivamente.^{126,177}

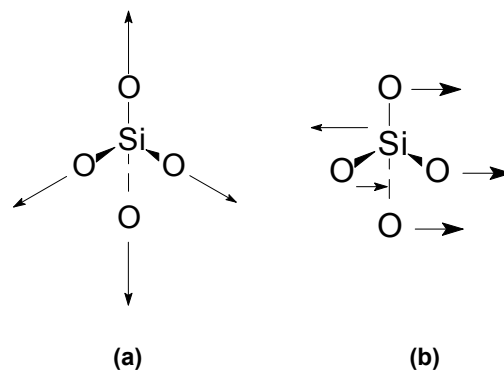


Figura 13. Modos de estiramento simétrico (a) e antissimétrico (b) de vibrações internas dos tetraedros de silício [SiO₄].^{126,178}

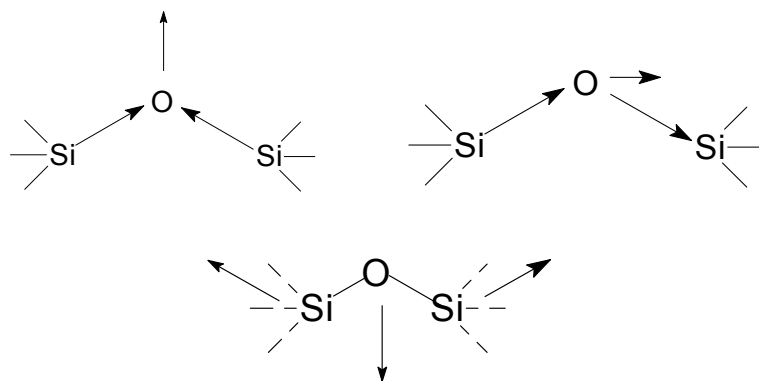


Figura 14. Modos de estiramento de vibrações externas sensíveis ao tipo de estrutura zeolítica.¹⁷⁸

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

Neste trabalho, a ordem a curtas distâncias foi analisada por espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) usando pastilhas de KBr (0,5% m/m) em espectrômetro Nicolet 6700. Foram realizadas 28 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.2.1. Adsorção de CO à baixas temperaturas

Para os testes de adsorção de CO em [Al]-magadiita, as amostras de Na-[Al]-magadiitas foram submetidas à troca iônica com cátions NH_4^+ agitando-se, por 24 h, 1 g do material em 200 mL de uma solução aquosa de NH_4Cl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O sólido foi então filtrado e lavado até teste negativo para íons cloreto e o procedimento foi repetido por mais 2 vezes. Em seguida, o material foi pastilhado e prensado com 2,5 ton e inserido em uma cela própria para experimentos de adsorção/dessorção que permite o tratamento a altas temperaturas e também a realização de espectros a temperatura ambiente e a 100K, sob vácuo (tipicamente 10^{-5} mbar). A cela utilizada pode ser visualizada na Figura 15.

A amostra, sob vácuo, foi aquecida até 100°C (5°min^{-1}) e mantida por 1h, em seguida, aquecida até 250°C (5°min^{-1}) e mantida por 1 h, e por fim, aquecida até 350°C (5°min^{-1}) e mantida por 5 h em atmosfera de oxigênio nesta última etapa. Após a calcinação *in situ*, as amostras foram nomeadas H-[Al]-magaX (onde X= razão Si/Al no gel de síntese). Após resfriamento, a cela foi mantida sob vácuo e resfriada a 100K com nitrogênio líquido anteriormente ao envio de CO. As medidas de FTIR foram realizadas no equipamento Nicolet 6700, com 128 aquisições e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram subtraídos do espectro do material anterior ao envio de CO e normalizados pela massa e área da pastilha.

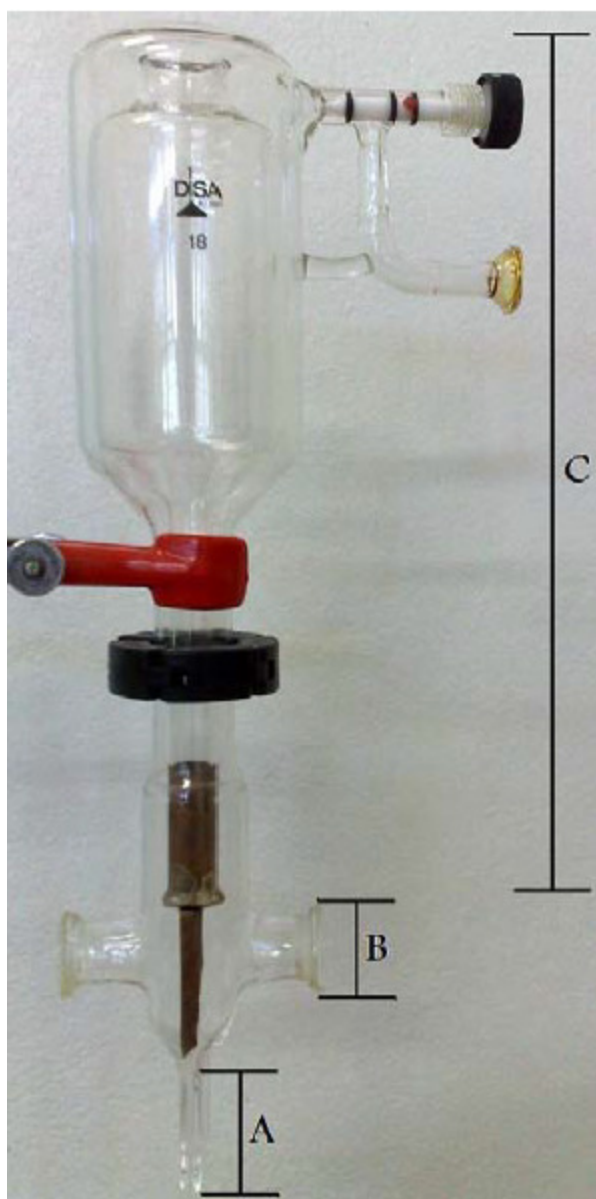


Figura 15. Cella utilizada para medidas de adsorção de moléculas-sonda. A região A é feita em quartzo para que a amostra possa ser termicamente tratada, se necessário, antes da realização dos espectros; a região B compreende a parte da cela onde são feitas as medidas propriamente ditas, sendo estas feitas em vidro pirex[®] e com as extremidades seladas por duas janelas de KBr. Um suporte de cobre coloca o porta-amostra (um pequeno envelope vazado feito de ouro) na posição correta para a aquisição dos espectros. A região C, também feita de vidro pirex[®], é o reservatório de N₂ líquido utilizado para medidas de adsorção à baixas temperaturas.⁸⁶

3.2.3. Ressonância Nuclear Magnética (RMN)

A ressonância magnética nuclear é uma técnica muito utilizada para a caracterização estrutural de materiais no estado sólido, pois indica o ambiente químico dos átomos no composto. Assim, é possível verificar e inferir estruturas inorgânicas e orgânicas no material assim como acompanhar modificações na superfície do material.

Nesta técnica, a separação entre os níveis de energia ($\Delta E = \gamma I \hbar B_0$) é o resultado da interação entre o momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo atômico com um campo magnético \vec{B}_0 aplicado. O desdobramento nos níveis de energia é denominado Efeito Zeeman. Além disso, a interação ocorre com a componente magnética da radiação eletromagnética e não com a componente elétrica. A RMN só tem efeito sobre núcleos que possuem momento magnético, $\vec{\mu}$, e momento angular, $\vec{J} = \hbar \vec{I}$. Onde \vec{I} é o momento angular ou spin do núcleo. Núcleos com spin nulo como ^{16}O , por exemplo, não são mensuráveis por RMN. Quando os núcleos atômicos estão sujeitos a campos magnéticos, seus momentos magnéticos $\vec{\mu}$ ou angulares \vec{J} apresentam um movimento de precessão em torno do eixo z, o eixo do campo magnético resultante aplicado.^{179,180}

Os espectros de ressonância magnética nuclear do estado sólido foram medidos para ^{27}Al e ^{29}Si em Bruker Avance⁺400. As amostras foram giradas a 10 kHz em rotor de zircônia. Mais de 1200 varreduras foram obtidas para núcleo de ^{29}Si com tempo de repetição de 60s e usando o sinal da caolinita como referência em -92 ppm com relação ao tetrametilsilano. Para o núcleo de ^{27}Al mais de 2000 varreduras foram acumuladas com tempo de espera de 0,5 s e solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi usada como referência em 0 ppm. As medidas foram feitas usando a técnica HPDEC (High-Power Decoupled) e o pulso dado foi de $\pi/12$. Para os

núcleos de ^{13}C foi utilizada a técnica de polarização cruzada (CP) com repetição de 3s e tempo de contato de 0,003 s.

Os experimentos bidimensionais 3QMAS-RMN foram obtidos através da seqüência de filtro de zero quantum sob rotação de 15kHz, adquirindo-se 512 espectros na dimensão indireta (MQ) e 216 espectros na dimensão direta (MAS). Os pulsos de criação e conversão de coerências de triplo quantum foram calibrados em 5.3 μs e 1.9 μs , e o pulso seletivo foi de 24 μs . Os espectros bidimensionais foram adquiridos pelo método states processados do método de transformada de Fourier “sheared transformation”. O tempo de repetição entre cada aquisição foi de 0,5s.

3.2.4. Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é a técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada da temperatura.¹⁸¹ A partir do ensaio termogravimétrico podem ser observadas reações de decomposição térmica, que podem envolver processos oxidativos/reduativos além de fenômenos físicos como sublimação, adsorção e dessorção.¹⁸² As curvas TG só apresentam eventos térmicos cuja variação de massa está envolvida e a avaliação dos resultados permite determinar a estabilidade térmica do material e sua composição.

A análise termogravimétrica foi realizada sob atmosfera de ar sintético da temperatura ambiente a 1000°C com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em equipamento TA Instruments Model 2950, para extrair informações sobre a estabilidade térmica dos materiais.

3.2.4.1. Testes de adsorção de CO₂

As medidas de adsorção de CO₂ foram realizadas em um TGA/DTA Setaram Instrumentation modelo Setsys 16/18. A temperatura ótima de adsorção de CO₂ assim como o tempo de equilíbrio foram determinados previamente aos testes.

3.2.4.1.1. Otimização da temperatura de adsorção de CO₂

Inicialmente, 10 mg do material foram aquecidos da temperatura ambiente até 100°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de hélio (16 mL.min⁻¹) e mantidos nessa temperatura por 4h. Após a desidratação, a amostra resultante foi resfriada a 20°C, a 5°C min⁻¹ sob fluxo de hélio (16 mL min⁻¹) e mantida nessa temperatura por 30 min. Em seguida, a amostra foi aquecida de 20°C a 800°C sob fluxo de uma mistura 5% de CO₂ em hélio (16 mL.min⁻¹). Por fim, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, a 20°C min⁻¹ sob fluxo de hélio (16 mL.min⁻¹). A temperatura onde ocorreu a maior adsorção de CO₂ foi 49,8°C.

3.2.4.1.2. Obtenção do tempo de equilíbrio de adsorção de CO₂

Inicialmente, 10 mg do material foram aquecidos da temperatura ambiente até 100°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de hélio (16 mL min⁻¹) e mantidos nessa temperatura por 4h. Após a desidratação, a amostra resultante foi resfriada a 50°C, a 10°C min⁻¹ sob fluxo de hélio (16 mL min⁻¹). Na sequência, a amostra foi mantida à 50°C por 5h sob fluxo de uma mistura 5% de CO₂ em hélio (16 mL min⁻¹). Por fim, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente, a 20°C min⁻¹.

¹ sob fluxo de hélio (16 mL min^{-1}). O tempo de equilíbrio para adsorção de CO_2 foi de 240 minutos.

3.2.4.1.3. Testes de adsorção de CO_2 em magadiita e [Al]-magadiita contendo grupos aminopropil em sua composição

Inicialmente, 10 mg do material foram aquecidos da temperatura ambiente até 100°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de hélio (16 mL.min^{-1}) e mantidos nessa temperatura por 4h. Após a desidratação, a amostra resultante foi resfriada a 50°C , a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de hélio (16 mL.min^{-1}) e mantida nessa temperatura por 30 min.

Em seguida, para obtenção das curvas de adsorção de CO_2 , a amostra foi mantida à 50°C por 240 minutos sob fluxo de uma mistura 5% de CO_2 em hélio (16 mL min^{-1}). Para dessorção do gás, a amostra foi aquecida até 150°C , com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} , sob fluxo de He (16 mL min^{-1}) mantida nessa temperatura por mais 1h. Ao final, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, a $20^\circ\text{C/min}^{-1}$ sob fluxo de He (16 mL min^{-1}).

3.2.5. Análise elementar

A análise elementar de Na, Al e Si foi realizada por espectrometria óptica de plasma induzido (ICP-OES) em um equipamento Optmar 3000 DV da marca Perkin Elmer). Previamente, a estrutura foi destruída por tratamento térmico a 1000°C durante 10 h em forno, sob fluxo de oxigênio. Em seguida, a amostra foi dissolvida em 3 mL de HF 48% (Sigma Aldrich), 3 mL de HNO_3 (Sigma Aldrich) e 3 gotas de HClO_4 , sob aquecimento. Esse procedimento foi realizado 3 vezes e na

última, adicionou-se uma ponta de espátula de H_3BO_3 . As soluções foram preparadas em meio ácido com HNO_3 2%.

A análise elementar CHN foi realizada no aparelho CHNS/O Analyzer 2400, Série II, da Perkin Elmer.

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta análise consiste em obter imagens de amostras em escala micrométrica. A morfologia dos sólidos foi observada através de micrografias eletrônicas de varredura coletadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-T300, operando a 20 kV com imagens de elétrons secundários. Previamente, as amostras foram suspensas em acetona, sonicada e gotejada sobre o porta amostra e em seguida metalizadas com 10 nm de uma mistura ouro/platina em metalizador Baltec MED020 Coating System.

3.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

Esta análise é feita irradiando uma amostra sólida com raios-X monoenergéticos em uma atmosfera de vácuo e analisando a energia cinética dos elétrons que são emitidos. Os fótons irradiados têm uma força de penetração limitada em um sólido, na ordem de 1-10 nm. Eles interagem com os átomos na região da superfície da amostra, causando emissão de elétrons por efeito fotoelétrico e estes são detectados por um espectrômetro eletrônico. O espectro obtido é representado como um gráfico do número de elétrons detectados pelo intervalo de energia versus sua energia cinética.¹⁸³

Cada elemento químico possui um conjunto único de energias de ligação e com isso um espectro característico. Os dados obtidos por esta análise podem fornecer informações sobre os elementos constituintes de um composto, estados de oxidação destes elementos e também a concentração semi-quantitativa dos elementos na superfície.

As análises de XPS das amostras deste trabalho foram obtidas em um analisador esférico VSW HA-100 utilizando radiação $Al_{K\alpha}$ ($h\nu=1486,6$ eV) e foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física “Gleb Wataghin” sob a coordenação do Prof. Dr. Richard Landers.

3.2.8. Propriedades texturais

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos. A caracterização da textura de um catalisador (área específica, volume poroso, diâmetro de poros, etc) realiza-se através da análise das isotermas de adsorção ou pela porosimetria de mercúrio.¹⁸⁴

Quando o material é exposto ao gás em um sistema fechado, a uma temperatura constante, durante um determinado tempo, o gás se difunde pelos poros e fica adsorvido, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. Esse procedimento gera uma isoterma da relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura

utilizada versus a quantidade de gás, que mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvido ou dessorvido pelo sólido, à temperatura constante, em função da pressão do gás.¹⁸⁴

O formato da isoterma de adsorção/dessorção é função do tipo de porosidade do sólido. Elas são classificadas em isotermas do tipo I, II, III, IV, V e VI (Figura 16). A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, enquanto as isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com mesoporos razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Já a isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme.^{185,186}

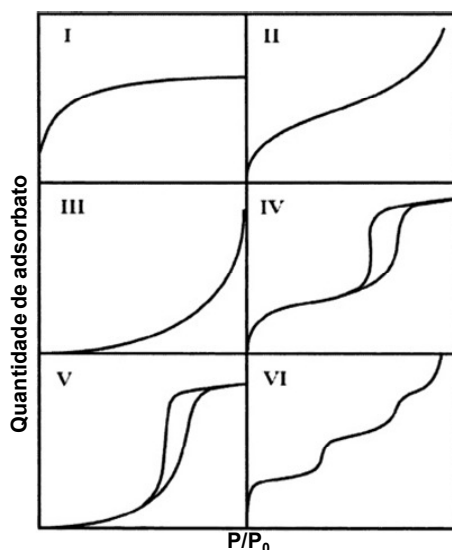


Figura 16. Isotermas do tipo I ao tipo VI.¹⁸⁶

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras trabalhadas nesta dissertação foram realizadas no equipamento Quantachrome Analysis (Autosorb 1MP), a temperaturas criogênicas. Previamente, as amostras foram tratadas a 100°C por 12h, sob vácuo.

CAPITULO IV

Resultados e Discussões

Parte I

4.1. Formação da [Al]-magadiita

A cristalização de um silicato lamelar ocorre em diversos estágios: envelhecimento do gel, nucleação e crescimento e um período de estabilidade. Se a síntese for interrompida neste estágio de estabilidade, a estrutura obtida será cinética, ou seja, obtém-se o material que se cristalizou com maior rapidez nas condições de síntese. Em contrapartida, se a reação não for interrompida durante a fase de estabilidade pode ocorrer a recristalização do material previamente formado para estruturas mais estáveis, como a tridimita, a cristobalita e o quartzo.³⁰

Um método de acelerar a cristalização de um determinado produto é a introdução de “sementes” antes do tratamento hidrotérmico. Este processo consiste na adição de uma pequena quantidade, previamente sintetizada, da estrutura de interesse. A diminuição do tempo de cristalização foi mostrada na literatura.¹⁸⁷ Este processo está descrito no Capítulo II.

4.1.1 Monitoramento de formação da [Al]-magadiita

O padrão de difração de raios-X obtido em cada etapa durante a síntese de [Al]-magadiita é análogo ao da Na-magadiita¹⁸⁸, Figura 17, e indica a formação da estrutura desejada em 24h (Figura 17, curva c). Apesar de não resolvida, a estrutura cristalina da magadiita pode ser verificada na região de 23-30° 2 θ , região que reflete a cristalinidade da lamela. Em tempos de TH inferiores a 24h, o material apresenta um halo amorfo (curvas a-b, Figura 17), típico de materiais não organizados a longa distância. Observa-se na curva d da Figura 17, que a organização cristalina do material passa por um desordenamento após a introdução de alumínio no meio reacional.

Após 6h de TH (curva e, Figura 17), [Al]-magadiita torna-se mais cristalina que na curva anterior e com 12h de TH o material apresenta estrutura ainda mais cristalina, evidenciada pelos picos finos e definidos na região de 5,74° (1,54 nm), 11,46° (0,77 nm) e 17,12° (0,52 nm) correspondentes aos planos de difração (001), (002) e (003), respectivamente. Além disso, a existência de sinais entre 23° e 30° 2 θ e a diminuição do halo amorfo, observado no difratograma do material antes da adição de Al, indicam a natureza cristalina das lamelas.

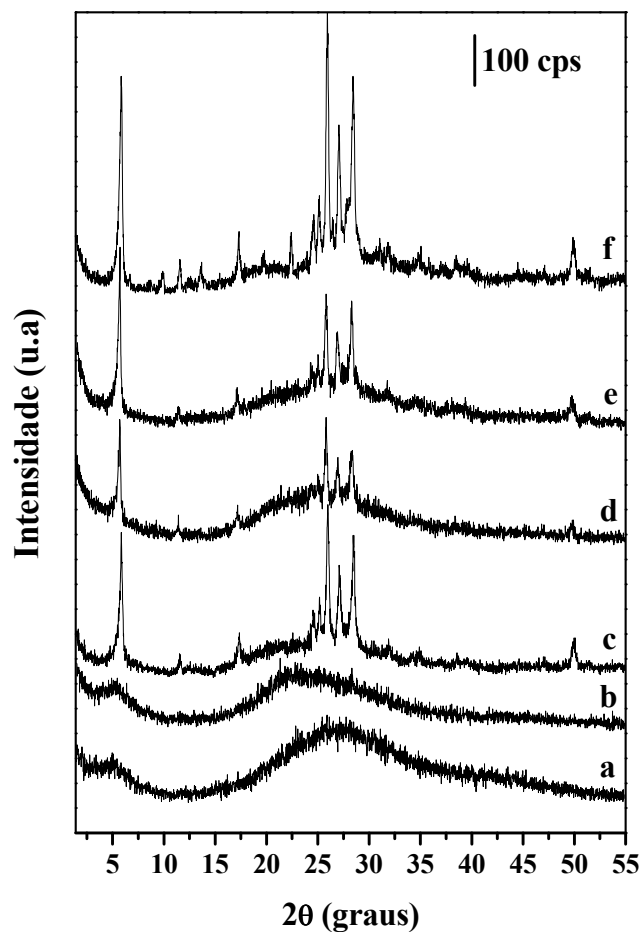


Figura 17. DRX da cinética da [Al]-Magadiiita antes da inserção de alumínio: a) gel precursor (Maga0); b) 12h de TH (Maga12); c) 24h de TH (Maga24) e após adição de alumínio: d) [Al]-maga0; e) 6h de TH [(Al)-maga6]; f) 12h [(Al)-maga12].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais obtidos em cada etapa está disponível nas Figuras 18 e 19. Agregados morfológicamente indefinidos são observados nas amostras Maga0 e Maga12. Com 24h de tratamento hidrotérmico, agregados do tipo rosáceas, característicos da magadiiita, começam a se formar e se mantêm íntegros mesmo após adição de alumínio à síntese.

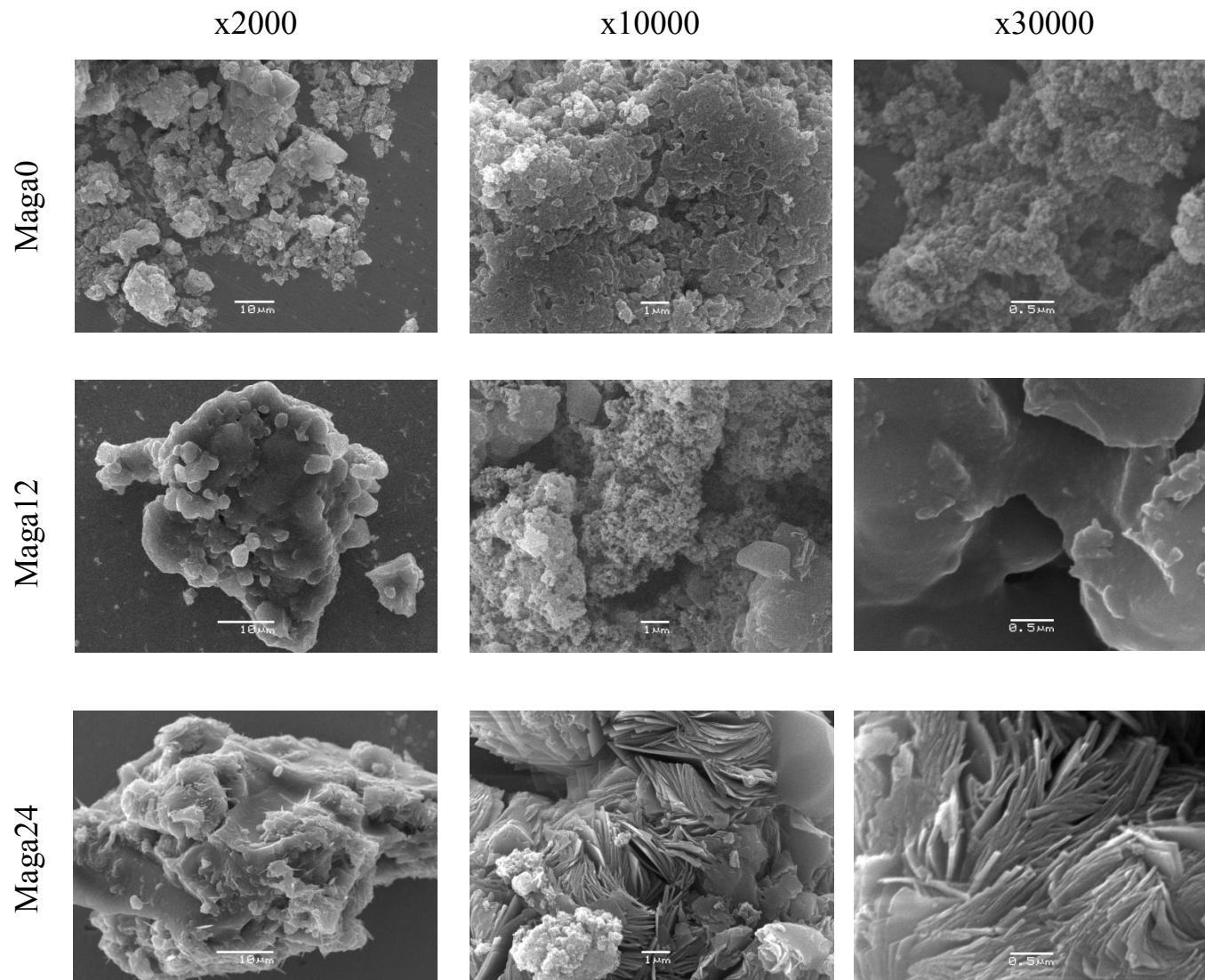


Figura 18. MEV das etapas de formação de [Al]-magadiita antes da inserção de alumínio.

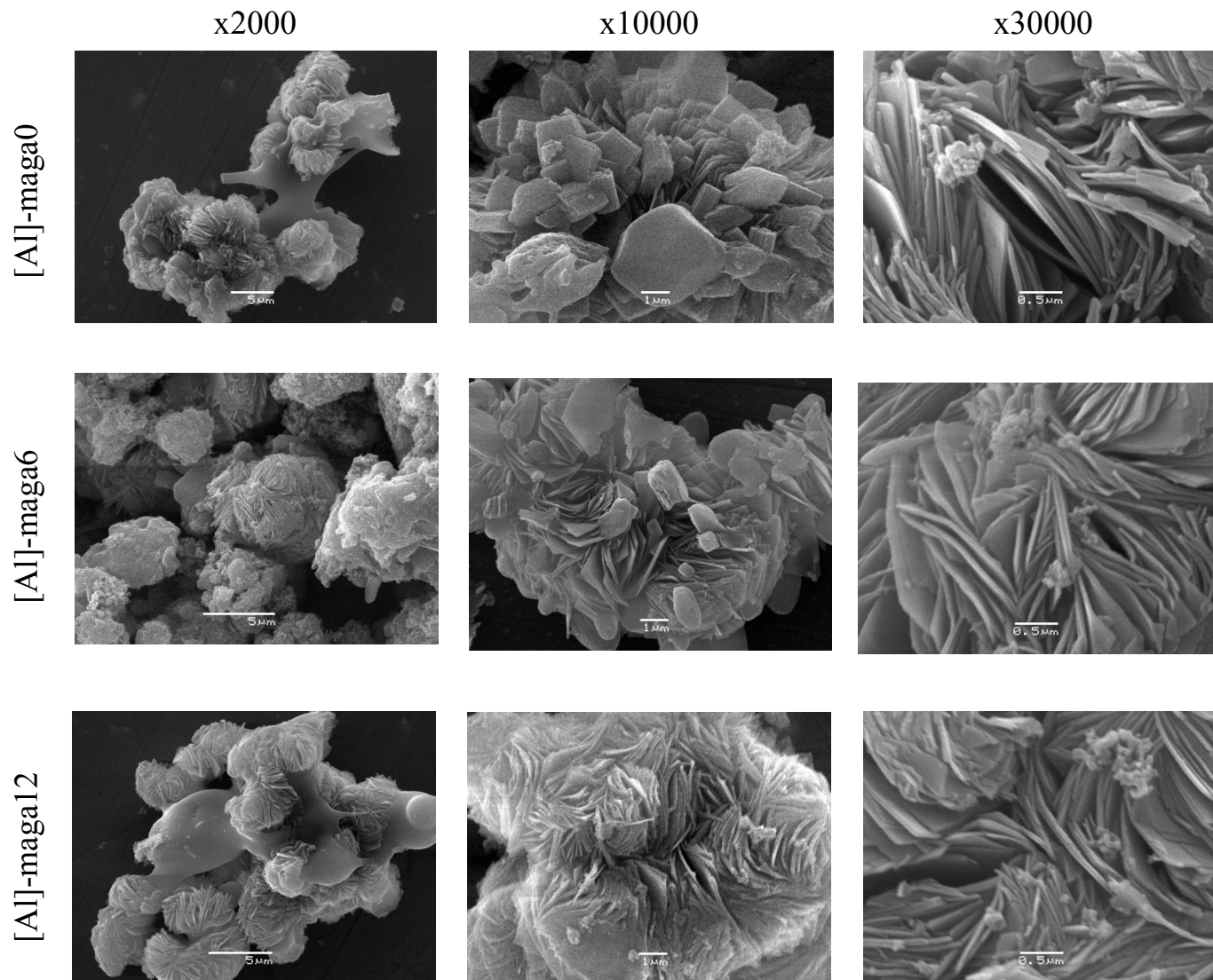


Figura 19. MEV das etapas de formação de [Al]-magadiita após a inserção de alumínio.

O IV-TF apresentado na região de 1800 e 400 cm^{-1} (Figura 20) mostra o progresso da ordem estrutural local durante a formação do material. A banda em 1383 cm^{-1} refere-se estiramento NO devido à presença do ânion NO_3^- proveniente do ácido nítrico usado na síntese. Os modos vibracionais referentes às moléculas de água se apresentam na região de 3800 e 3150 cm^{-1} e em 1630 cm^{-1} (δ_{OH}).

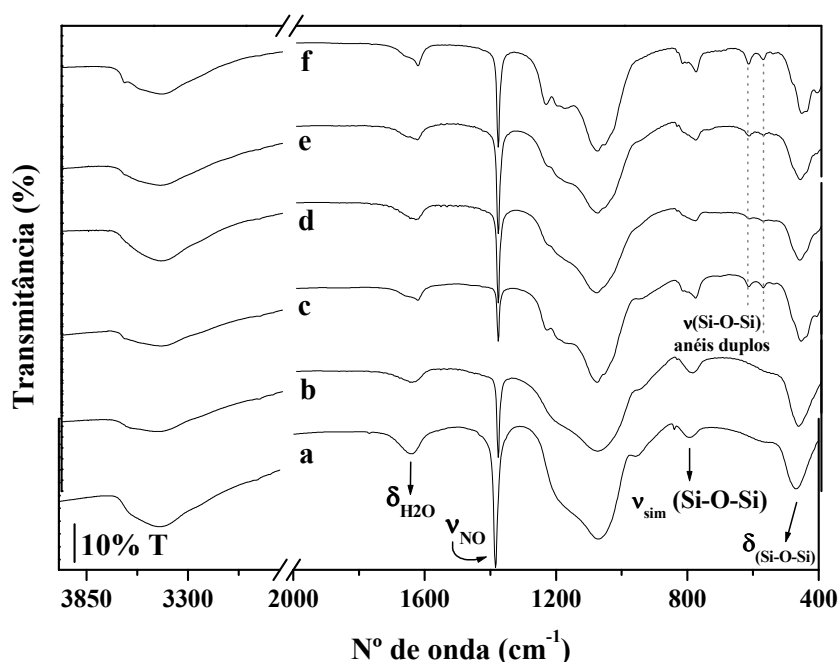


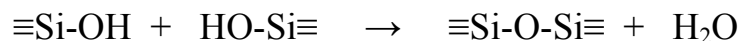
Figura 20. IV-TF da cinética da [Al]-Magadiita antes da inserção de alumínio: a) gel precursor (Maga0); b) 12h de TH (Maga12); c) 24h de TH (Maga24) e após adição de alumínio: d) [Al]-maga0; e) 6h de TH [(Al)-maga6]; f) 12h ([Al]-maga12).

Quando o tempo de TH se prolonga, as bandas largas são substituídas por bandas mais definidas, indicando uma evolução durante a formação da estrutura e organização dos tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$. O estiramento $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ aparece na região de 1200-1000 cm^{-1} , enquanto o modo simétrico ($\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$) está na região

de 700-400 cm^{-1} . Os modos vibracionais próximos a 800 cm^{-1} estão relacionados aos estiramentos $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ próprios dos movimentos da estrutura.¹⁸⁹ Na região de 650 a 500 cm^{-1} , os estiramentos Si-O-Si de anéis simples e duplos presentes na estrutura lamelar são observados em 618 e 570 cm^{-1} apenas após 24h de tratamento hidrotérmico, indicando a presença de estruturas cristalinas antes da inserção de alumínio.

As bandas em 1627 cm^{-1} tipicamente de moléculas de água interagindo com cations Na^+ e em 1664 cm^{-1} característica de água em ligações de hidrogênio¹⁹⁰ no espaço interlamelar da magadiita aparecem apenas após 24h de TH.

A análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) mostram que a principal perda de massa até 200°C está relacionada a saída de moléculas de água adsorvidas ao sólido. No início da cristalização, a DTG (Figura 21A, curva a) apresenta uma perda de massa significativa iniciada em 550°C (cerca de 5,7%) atribuída a condensação de grupos silanóis a siloxanos⁴⁵ como representado no Esquema 5. Tal comportamento não é observado em maiores tempos de reação (Figura 21A, curvas b e c), indicando que em até 12h de tratamento hidrotérmico, as espécies Si-O já estão, em sua maioria, conectadas, formando uma rede, embora ainda a estrutura não possua ainda a cristalinidade do desejada material.



Esquema 5. Condensação dos grupos silanóis a siloxano.

Após 24h de TH (Maga24), três famílias de moléculas de água são observadas na derivada da perda de massa; elas permanecem inalteradas após a inserção de alumínio (Figura 21B). A inserção de alumínio não interfere nesses sítios, mantendo o comportamento característico¹⁹⁰ de sólidos lamelares com íons

Na⁺ interlamelares. Esses três eventos de desidratação estão relacionados, da menor para maior temperatura, respectivamente, ao fato de a molécula de água nesses silicatos poder ser encontrada: i) provavelmente localizada em mesoporos no estado líquido, ii) fisicamente adsorvida e na esfera de hidratação mais externa dos cátions Na⁺ e iii) em ligações de hidrogênio com outras moléculas de água na esfera de hidratação mais interna do Na⁺ assim como com grupos silanóis.¹⁹¹

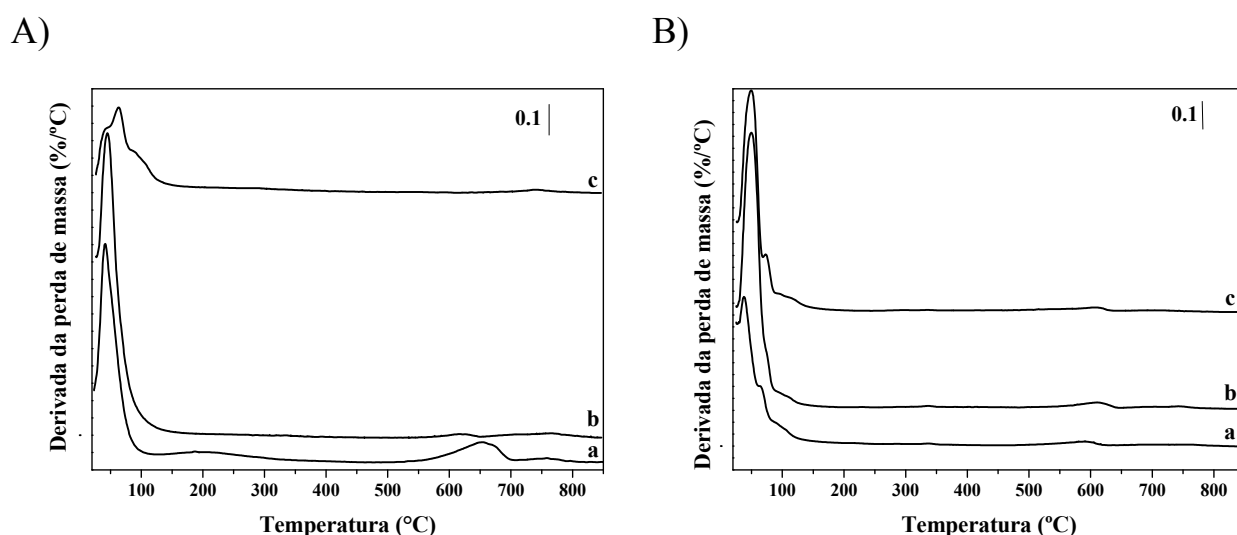


Figura 21. Derivada da termogravimetria (DTG) das amostras do monitoramento da formação de [Al]-magadiita antes da inserção de alumínio (A): a) Maga0, b) Maga12, c) Maga24 e após inserção de alumínio (B): a) [Al]-maga0, b) [Al]-maga6, c) [Al]-maga12.

A Tabela 3 traz as principais perdas de massa dos materiais obtidos durante a síntese de [Al]-magadiita analisadas por termogravimetria (Figura 21). A perda de massa observada na [Al]-magadiita formada (34,36%) é o dobro daquela perda observada na magadiita (14,85%) antes da inserção de alumínio (compare as curvas c nas Figuras 21A e 21B assim como [Al]-maga12 com Maga24 na Tabela 3). Este maior conteúdo de água é esperado uma vez que com a inserção de alumínio uma

maior quantidade de sítios trocáveis está presente, assim, as moléculas de água na esfera de hidratação do sódio contribuem em maior extensão para o conteúdo total de água.

Tabela 3. Perda de massa (%) da [Al]-magadiita.

Amostras	Perda de água (%) ^a	Perda de OH (%) ^b
Maga0	28,67	11,58
Maga12	33,11	1,88
Maga24	14,85	0,34
[Al]maga0	25,19	2,33
[Al]maga6	40,92	2,77
[Al]maga12	34,36	1,69

^a perda de massa até 200°C; ^b perda de massa de 205°C a 800°C.

A Figura 22 compara os espectros de RMN de ²⁹Si a cada estágio da síntese da [Al]-magadiita. O material de partida, o gel de síntese (curva a), exibe dois sinais alargados na região de Q⁴ em -109,2 ppm e na região de Q³ em -97,5 ppm. Com 12h de tratamento hidrotérmico, na região de -87 ppm um pequeno sinal aparece devido a alguns sítios Q² presentes. As ressonâncias da Figura 22a e b são mais largas e, com o prolongamento do tratamento hidrotérmico, tornam-se mais definidas devido a progressiva organização das unidades formadoras da rede nos sítios cristalográficos, aumentando a ordem local, de modo similar ao que foi observado no IV-TF.

Acompanhando a evolução da síntese, após 24h de TH com a estrutura da magadiita formada (como mostrada anteriormente por DRX), a ressonância apresenta o padrão típico já observado (Figura 22c) com dois picos na região de Q⁴ em -109,3 e -112,1 ppm e um ombro em -108,2 ppm atribuído aos sítios [Si(4OSi)].¹⁹² O sinal referente aos sítios [Si(3OSi)(O⁻)] é observado em -97,5 ppm

e uma pequena contribuição de sítios $[\text{Si}(2\text{OSi})(2\text{O}^-)]$ em -87 ppm ainda está presente.

Com a adição de alumínio, os sítios $[\text{Si}(4\text{OSi})]$ e $[\text{Si}(3\text{OSi})(\text{O}^-)]$ apresentam um alargamento, indicando que a organização cristalina do material é localmente afetada pela inserção do metal (Figura 22d). Com mais 6h de TH (Figura 22e), a estrutura retorna à sua organização como evidenciado pelo reaparecimento dos sinais em -112,0 ppm dos sítios Q^4 . Em 12h após adição do alumínio (Figura 22f), as linhas típicas são observadas na região de sítios Q^4 em -109,4 e -112,0 ppm e um ombro mais evidente em -108,3 ppm relacionado aos sítios $[(3\text{OSi})(1\text{OAl})]$. Reflexos deste processo de amorfização/cristalização após a inserção de alumínio foram observados e comentados por DRX.

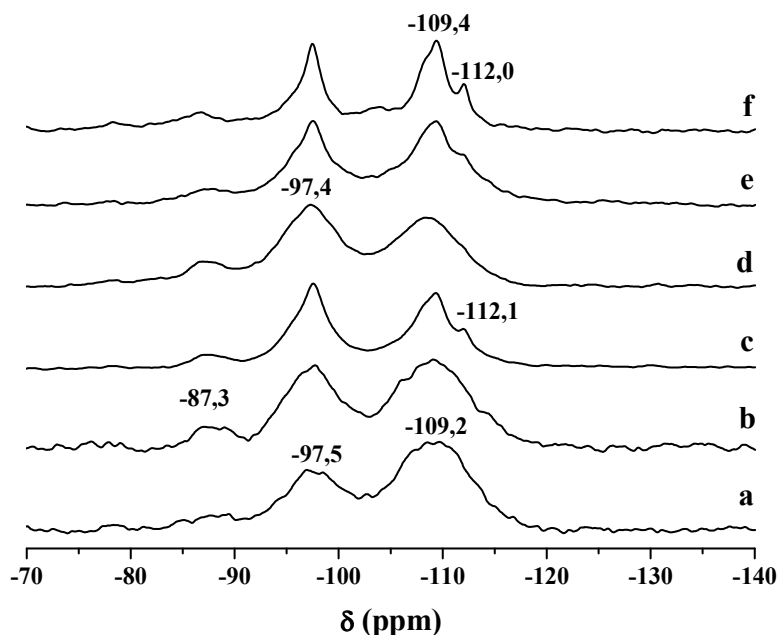


Figura 22. RMN de ^{29}Si da cinética da [Al]-magadiita antes da adição de alumínio: a) gel precursor (Maga0); b) 12h de TH (Maga12); c) 24h de TH (Maga24) e após adição de alumínio: d) [Al]-maga0; e) 6h de TH [(Al)-maga6] e f) 12h de TH ([Al]-maga12).

Para quantificar o grau de polimerização, isto é, a quantidade relativa de espécies Q^4 [Si(4OSi)] e à soma das espécies Q^3 {[Si(3OSi)(O⁻)] ou [(3OSi)(1OAl)]} e Q^2 [Si(2OSi)(2O⁻)], a razão $Q^4/(Q^3+Q^2)$ foi calculada após deconvolução das áreas dos espectros. Observa-se um aumento nesta razão calculada após a adição de alumínio, (a razão $Q^4/(Q^3+Q^2)$ passa de 1,0 para 1,3), sugerindo que este metal favorece a formação da estrutura deste material lamelar pelo aumento do grau de polimerização das unidades de [SiO₄] e [AlO₄]⁻ (Tabela 4), ainda, confirma o uso de espécies Si-O⁻ da superfície na incorporação de alumínio na estrutura da magadiita.

Estudos sobre a cristalização de zeólitos¹⁹³ indicam que a nucleação ocorre com espécies precursoras dissolvidas no gel e o crescimento dos cristais envolve um processo de condensação-polimerização destas espécies. O mecanismo, que envolve parâmetros cinéticos como a energia de ativação, sugere que partículas (como os núcleos contendo alumínio, por exemplo) da ordem de nanômetros possam atuar como pontos de nucleação.^{194,195}

Tabela 4. Deslocamentos químicos de ^{29}Si medidos por RMN e razão $Q^4/(Q^3+Q^2)$ calculadas após deconvolução dos espectros das [Al]-magadiitas.

Amostras	δ (ppm)			Razão $Q^4/(Q^3+Q^2)$
	Q^2	Q^3	Q^4	
Maga0	-87	-97,0 -98,6	109,2	1,5
Maga12	-87,3	-97,6 -96,8	-109,2 -114,1	1,2
Maga24	-87,5	-97,5	-109,3 -112,1	1,0
[Al]maga0	-87,3	-97,3	-108,7	0,8
[Al]maga6	-87,5	-97,6	-109,3 -111,9	1,0
[Al]maga12	-86,8	-97,4	-109,4 -112,0	1,3

Além disso, o espectro de RMN de ^{27}Al (Figura 23) mostrou dois sinais principais em 57,6 e 8,9 ppm atribuídos à espécies em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente. As espécies tetraédricas em relação às octaédricas têm um aumento de 30% após 12h de TH da adição de alumínio, indicando sua entrada na rede sílica (Tabela 5).

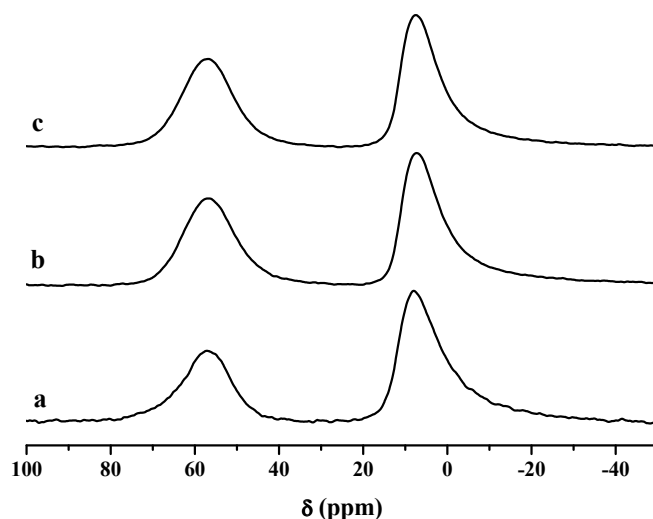


Figura 23. RMN de ^{27}Al da a) [Al]-maga0, b) [Al]-Maga6 e c) [Al]-Maga12.

Acompanhando o tratamento hidrotérmico, após 6h (Figura 23b), um aumento na razão $\text{Al}_{\text{td}}/\text{Al}_{\text{oct}}$ pode ser observada como mostrada na Tabela 5. [Al]-magadiita (curva c) apresenta maior quantidade de alumínio em posições tetraédrica, indicando que o material final pode apresentar acidez de Bronsted.⁸⁶ Na geometria tetraédrica, os átomos de Al estão ligados exclusivamente às unidades SiO_4^{196} e possuem deslocamento químico típico em torno de 56 ppm (Figura 24a). Dado o pH de síntese em torno de 10,6, não há formação de espécies $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ contrabalanceado cargas positivas, ou seja, as espécies octaédricas neste material tratam-se de alumínio da rede em coordenação com duas moléculas de água (Figura 24b).

Tabela 5. Razão $\text{Al}_{\text{td}}/\text{Al}_{\text{oct}}$ durante a formação da [Al]-magadiita.

	$\text{Al}_{\text{td}}/\text{Al}_{\text{oct}}$
[Al]-maga0	0,55
[Al]-Maga6	0,74
[Al]-Maga12	0,81

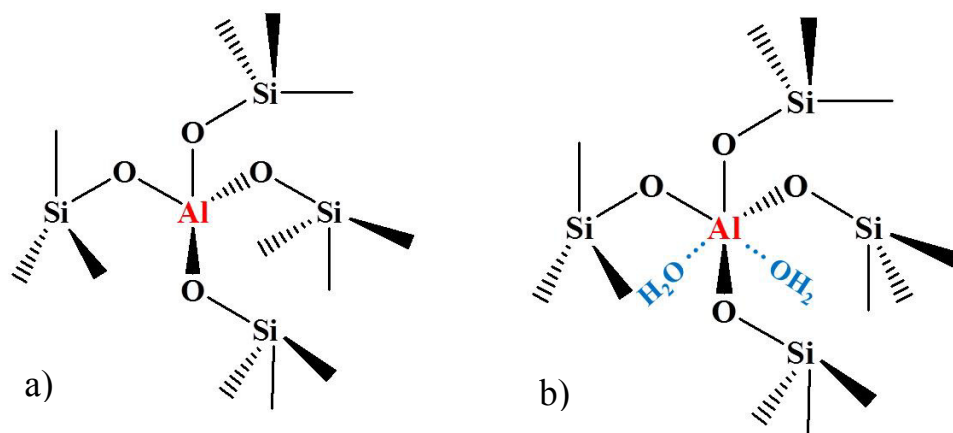


Figura 24. Representação de um sítio de alumínio em coordenação tetraédrica (a) e octaédrica (b).

O monitoramento de formação do silicato lamelar [Al]-magadiita confirma que sua cristalização ocorre via etapas sequenciais de nucleação seguida por crescimento dos cristais como indicado pelas análises de DRX, IV-TF, TGA e RMN de ^{29}Si e ^{27}Al durante as várias etapas de síntese. Estes resultados juntamente com os estudos realizados previamente pelo grupo⁸⁶, permitem visualizar a incorporação de alumínio a rede cristalina da magadiita. Já foi observado previamente⁸⁶ que tratamento hidrotérmico anterior a adição de alumínio mais breve que 12h não leva a formação de [Al]-magadiita cristalina, se sintetizado pelo método AIC, até aqui investigado.

Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 17 sugerem que um precursor com um bom grau de cristalinidade (Figura 17, curva c) é necessário para a obtenção de [Al]-magadiita cristalina. Uma vez que tais sementes estão disponíveis, a adição de alumínio à mistura reacional causa certa desorganização na estrutura cristalina que, com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, se reorganiza. Tal amorfização parcial do material está relacionada a duas possíveis causas: i) espécies de silício presentes no gel de síntese reagem com as espécies de

alumínio inseridas e se depositam sobre a semente do cristal; ii) o alumínio adicionado reage com os grupos OH na superfície da semente de magadiita pré-formada, causando amorfização superficial e localizada no cristal. As razões $Q^4/(Q^3+Q^2)$ obtidas por RMN de ^{29}Si (Tabela 4) indicam que a reação de incorporação do alumínio ocorreu nos grupos SiOH e corroboram a segunda hipótese. Independente do processo, com 12h de tratamento hidrotérmico após a inserção de alumínio, [Al]-magadiita com cristalinidade desejável pode ser obtida.

Para melhor elucidar esta etapa, a parte líquida das misturas reacionais anterior a adição de alumínio também foi analisada por RMN para observar quais espécies de sílcio podem estar disponíveis para reação no momento em que o alumínio é adicionado. A Figura 25 mostra estas medidas.

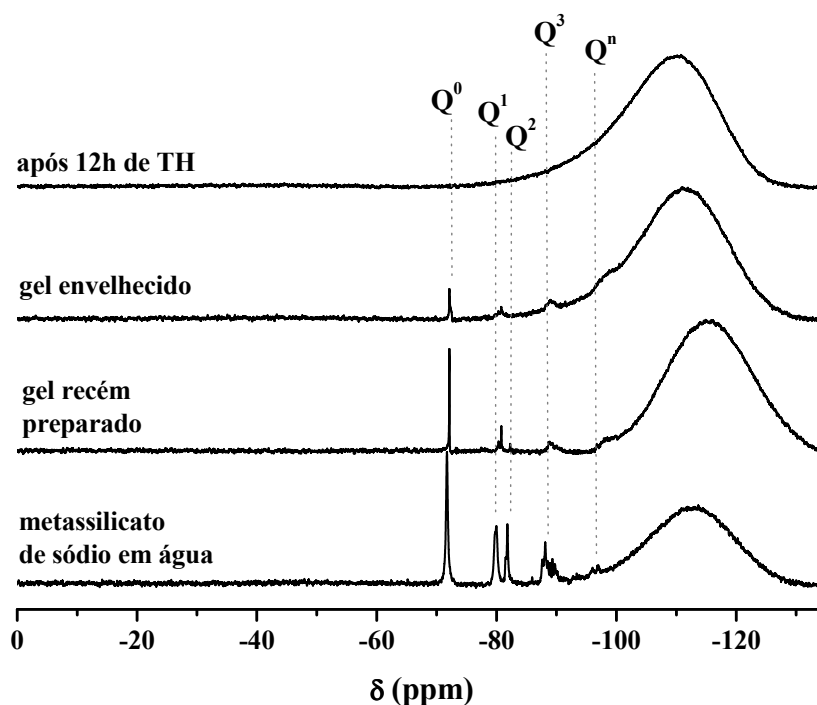


Figura 25. RMN de ^{29}Si da parte líquida das misturas reacionais. (O sinal na região de -100 a -130 ppm refere-se ao vidro do tubo de ressonância).

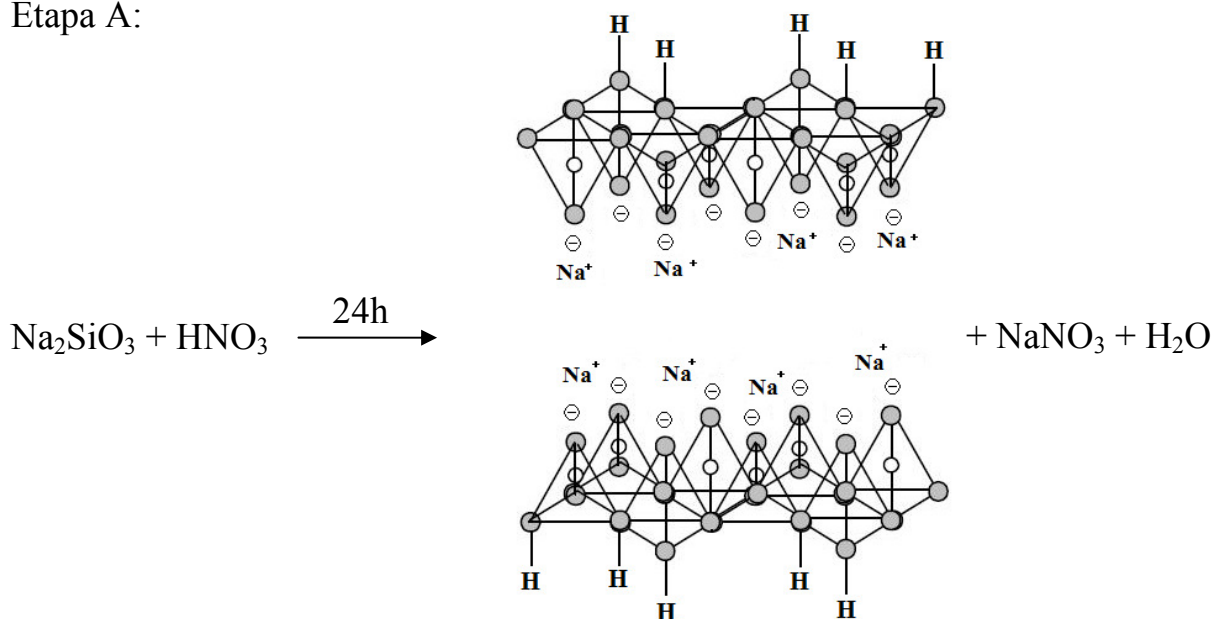
O espectro de RMN de ^{29}Si da solução aquosa de metassilicato de sódio na mesma concentração que aquela utilizada para o preparo da magadiita apresenta uma grande quantidade de espécies monoméricas (Q^0) em -72.0 ppm, diméricas (Q^1Q^1 , -79,7 ppm) e prismas trigonais (Q^3_6 em -87.8 ppm). Ao ajustar o pH de síntese para 10,6-10,8, ocorre a polimerização seletiva e espécies como os dímeros, trímeros e tetrâmeros desaparecem (na região de -82 ppm) da solução.¹⁹⁷ Após 4h de envelhecimento do gel, as espécies solúveis estão em baixas concentrações, ou seja, praticamente todas as espécies de silício foram condensadas em sítios Q^3 e Q^4 na parte sólida do gel, cujos espectros estão na Figura 22, curva a (Maga0). Após 12h de tratamento hidrotérmico, a parte líquida da mistura reacional já não apresenta espécies de silício dissolvidas. A parte líquida da reação continuou sendo monitorada após esse período e nenhuma espécie de silício ou alumínio foi detectada. Em outras palavras, quando a fonte de alumínio é inserida na mistura reacional, após 24h de tratamento hidrotérmico, não há qualquer espécie de silício em solução passível de reação, assim, a amorfização parcial observada na Figura 17, curva d, é resultado da transformação topotática da magadiita em [Al]-magadiita pela reação do alumínio em seus grupos OH superficiais.

Frente aos resultados obtidos, um mecanismo de nucleação heterogênea para a cristalização de [Al]-magadiita pode ser proposto. No método AIC, isto é, quando sementes de magadiitas são geradas *in situ*, a primeira etapa (Passo A, Esquema 6) ocorre até 24h de tratamento hidrotérmico e corresponde exatamente a cristalização de sementes de magadiita.

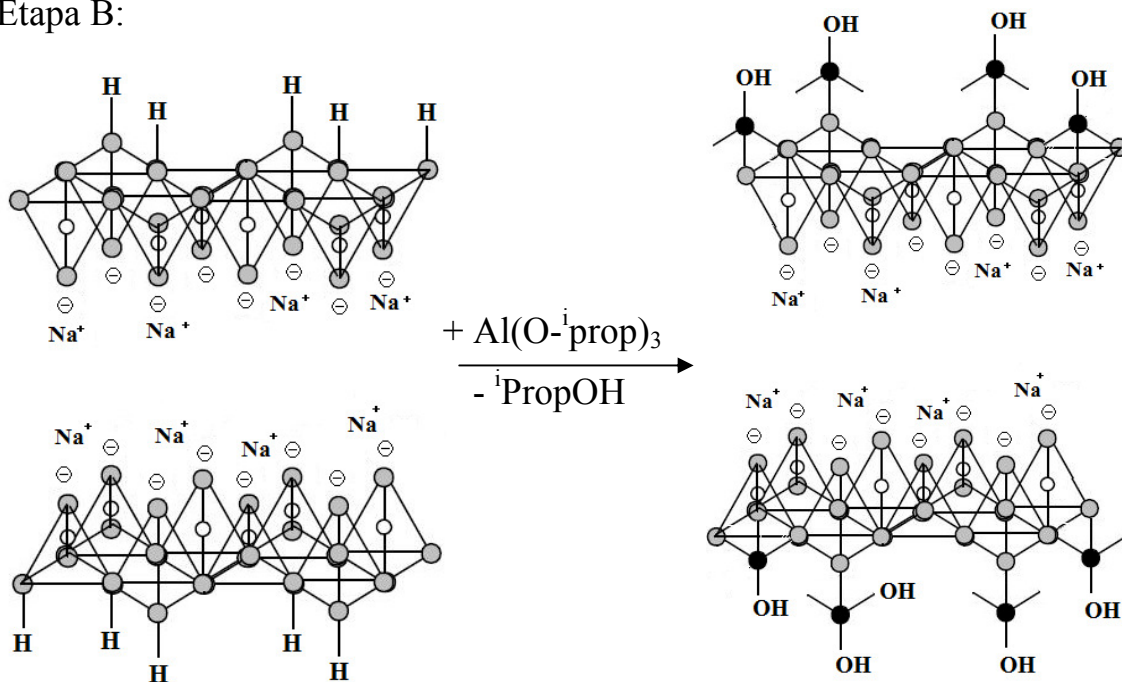
Ao adicionar isopropóxido de alumínio à síntese, ele se hidrolisa e reage com os grupos $\equiv\text{SiOH}$ da superfície, criando grupos $\equiv\text{Si-O(H)-Al}\equiv$ na superfície do sólido. Recordando dos resultados de RMN, Figura 25, os espectros de ^{29}Si da parte líquida mostram que quando isopropóxido de alumínio é adicionado (após 24h de

tratamento hidrotérmico) nenhuma espécie de Si está disponível em solução para reação, o que implica no fato de o isopropóxido de alumínio parcial ou totalmente hidrolisado reagir apenas com os grupos $\equiv\text{Si-OH}$ superficiais no sólido em crescimento, como confirmado pelo RMN de ^{27}Al (Figura 23): imediatamente após a inserção da fonte de alumínio, Al em ambiente tetraédrico já está presente no material. Esta etapa está representada no Passo B do Esquema 6. A incorporação de alumínio causa a amorfização local da superfície do cristal (Figura 17) devido a uma camada de aluminossilicato que se forma sobre a semente de magadiita, mas que recupera sua cristalinidade após mais 12h de tratamento hidrotérmico.

Etapa A:



Etapa B:



Esquema 6. Mecanismo de incorporação do alumínio em magadiita. (Os círculos vazios representam átomos de Si, os cinzas representam O e os círculos preenchidos em preto, representam os átomos de Al).

4.1.2. Cristalização Induzida por Semente (SIC)

Durante um processo de cristalização com sementes, cristais do material a ser obtido são comumente usados para induzir a cristalização como abordado no Capítulo 1. Frente aos resultados obtidos até o presente momento, em que [Al]-magadiita só é obtida devido a presença de sementes de magadiita pré-formadas (*in situ*), um método alternativo ao desenvolvido por Superti *et al.*⁸⁶ para obtenção de [Al]-magadiita é proposto neste trabalho, semeando cristais deste material previamente preparado ao gel de síntese e alcançando uma rota de síntese simplificada (em uma única etapa de preparo). Comparações foram estabelecidas entre [Al]-magadiita (Si/Al=15) sintetizada pelo método AIC e pelo método aqui proposto, SIC (*Seed Induced Crystallization*). Ainda, a cristalinidade dos materiais derivados do método SIC foi estudada variando a razão Si/Al em 15, 30 e 60.

A análise elementar dos materiais obtidos apresentaram valores concordantes com as razões molares Si/Al dos géis reacionais. A Tabela 6 traz esses valores obtidos experimentalmente.

A Figura 26 apresenta o padrão de difração de raios-X das [Al]-magadiitas sintetizadas pelos dois métodos e com diferentes razões Si/Al. A AIC-[Al]-magadiita (curva a, Figura 26) apresentou o padrão de difração de raios-X característico da estrutura como já descrito anteriormente. Superti *et al.*⁸⁶ mostraram que a adição de alumínio no gel inicial leva à formação de um material amorfo ou muito contaminado. Entretanto, usando o método direto e semeando alguns cristais de magadiita (método SIC), obtém-se um material tão cristalino quanto o obtido pelo método AIC (compare curvas a e b na Figura 26).

Com o aumento da razão Si/Al, [Al]-magadiitas com maiores cristalinidades são obtidas pelo método SIC. Este efeito é esperado já que menor é a concentração

de alumínio, se aproximando da magadiita silícica (livre de alumínio). Quanto menor a presença deste metal, mais se percebe o efeito de indução causado pelas sementes de cristal.

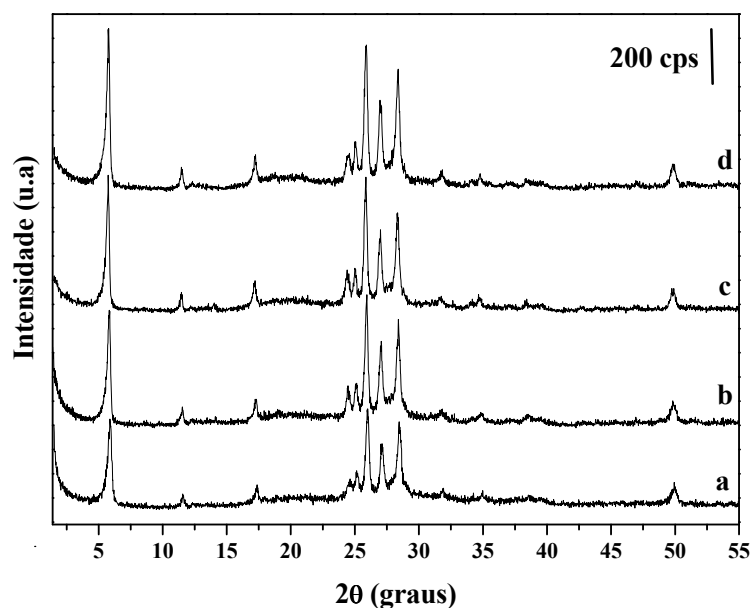


Figura 26. DRX das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).

Tabela 6. Análise elementar das [Al]-magadiitas.

Amostra	Si/Al _(gel)	Si/Al _(produto)	Cristalinidade (%)
AIC-[Al]-maga15	15	14,5	89
SIC-[Al]-maga15	15	16,4	91
SIC-[Al]-maga30	30	29,5	95
SIC-[Al]-maga60	60	50,3	100

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sintetizadas por AIC e SIC (Figura 27) apresentaram morfologia organizada, típica da magadiita, que não é afetada pelo método de síntese.

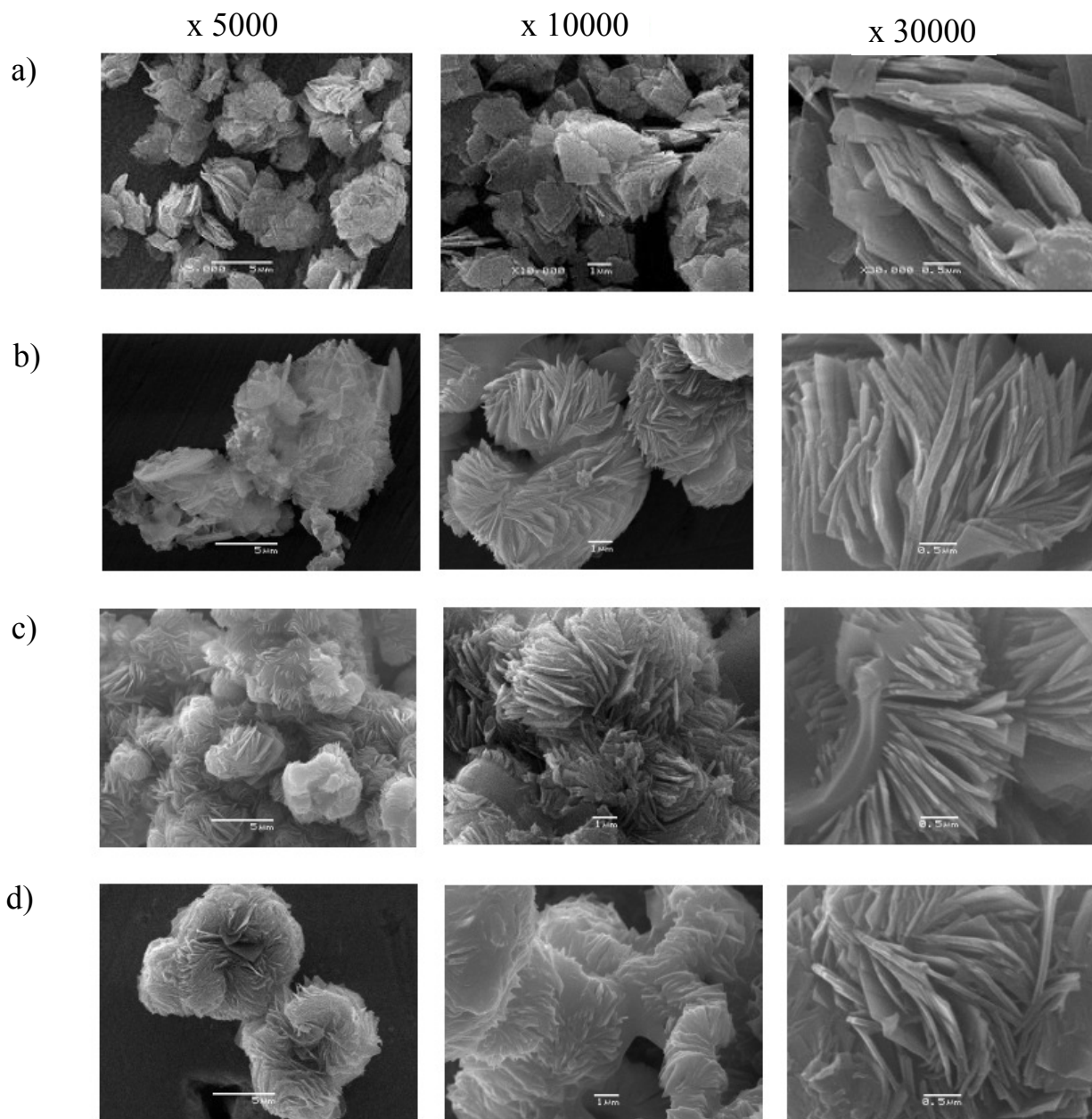


Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).

Os espectros de IV-TF das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método SIC (Figura 28, curvas b-d) mostram as típicas absorções atribuídas para a AIC-[Al]-magadiita (curva a) já apresentadas.

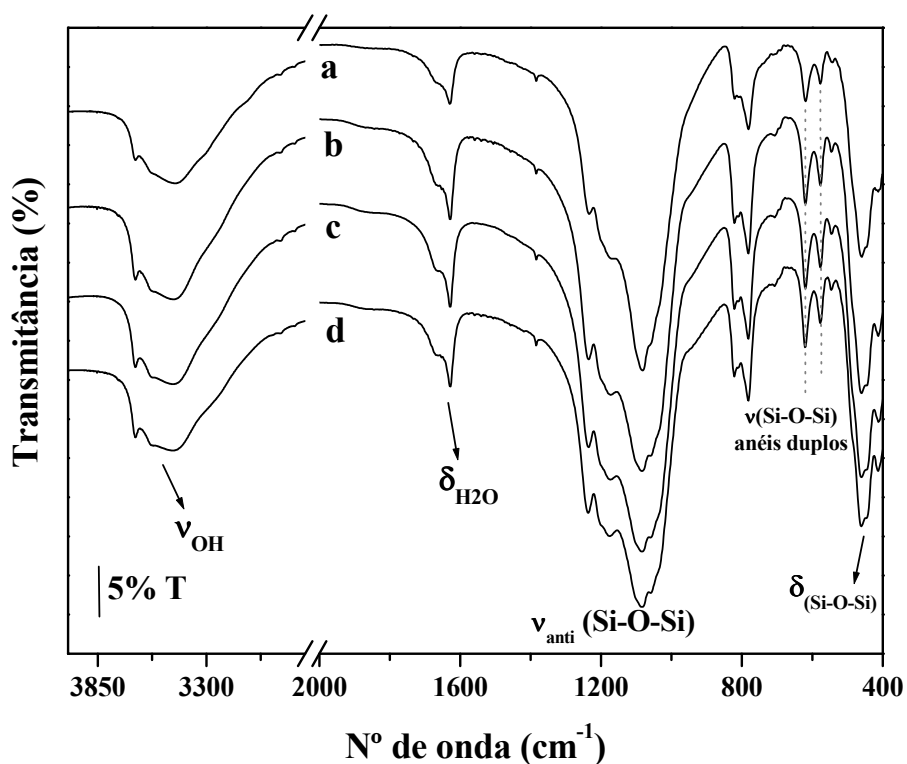


Figura 28. IV-TF das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).

A termogravimetria derivada (Figura 29) apresenta uma significativa perda de massa antes de 200°C relacionada à desidratação. Curiosamente, AIC-[Al]-magadiita apresenta três perdas de água muito bem definidas ao passo que para as SIC-[Al]-magadiitas a primeira perda (em aproximadamente 60°C) não é pronunciada. Isto se deve aos diferentes graus de hidratação do sólido. Independente do método de síntese, os mesmos sítios de coordenação das moléculas de água aos cátions Na^+ estão presentes em todas as [Al]-magadiitas

como esperado¹⁹⁰ e descrito anteriormente, porém com intensidade relativa diferente: existe um maior número de moléculas de água coordenadas em cátions sódio do que moléculas de água de hidratação.

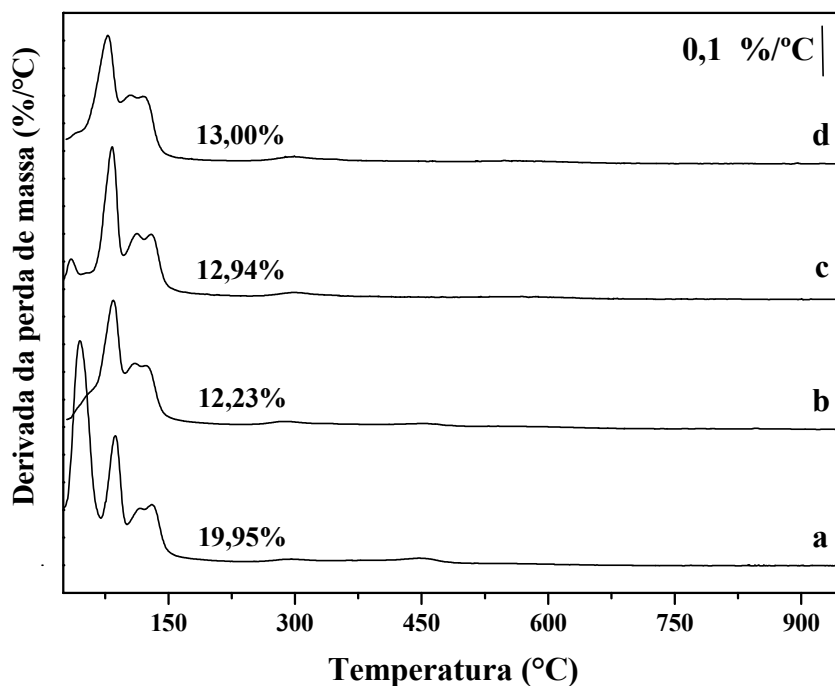


Figura 29. Termogravimetria derivada das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).

A Figura 30 mostra o espectro de RMN do estado sólido de ²⁹Si das amostras. As [Al]-magadiitas exibem o padrão previamente observado: um pico na região de Q³ em -97,3 ppm e dois sinais na região de sítios Q⁴ em -109,5 e -112,3 ppm. O típico ombro aparece em -108,3 ppm que está relacionado a presença de íons alumínio na estrutura como já observada para kanemita¹⁸⁸ e mostrado também por Superti *et al.*⁸⁶ Utilizando sementes de cristalização no gel precursor, as ressonâncias tornam-se ligeiramente mais estreitas o que implica no aumento da organização local do material como previamente indicado por DRX.

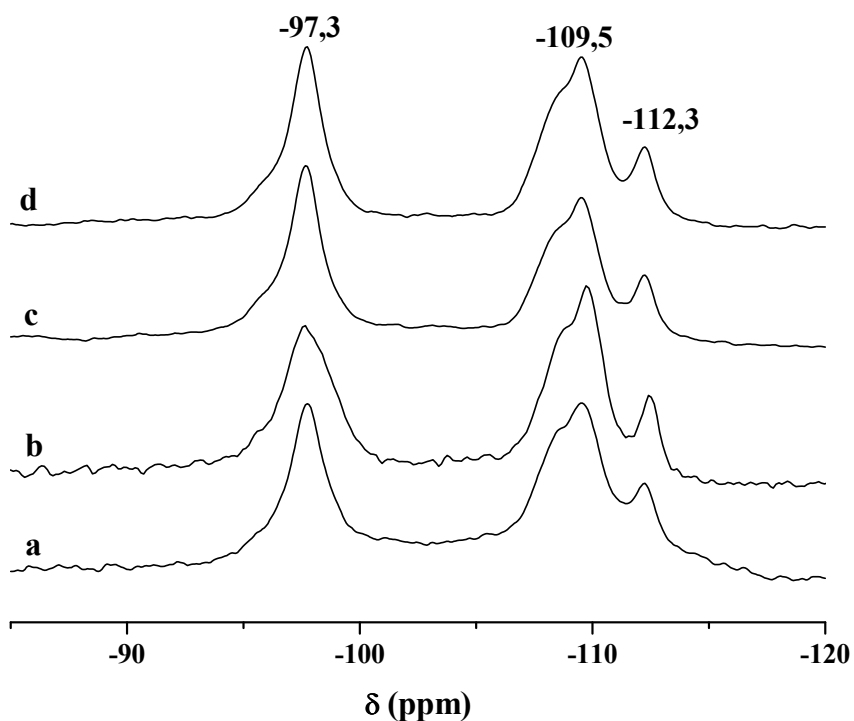


Figura 30. RMN de ^{29}Si das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).

A Tabela 7 apresenta a razão Q^4/Q^3 calculada para as amostras preparadas pelos métodos AIC e SIC com diferentes razões Si/Al, através da integração das áreas do picos nas regiões correspondentes aos sítios Q^4 e Q^3 . Para valores altos de Si/Al, há um aumento na relação Q^4/Q^3 que está de acordo com o esperado devido a menor concentração de espécies $[\text{AlO}_4]^-$. O fato de Q^4/Q^3 ser menor para SIC-[Al]-maga15 quando comparada a AIC-[Al]-maga15 mostra que há mais espécies Q^3 , indicando maior incorporação de alumínio a rede.

Tabela 7. Deslocamentos químicos de ^{29}Si NMR e razão Q^4/Q^3 calculadas para [Al]-magadiitas.

Amostras	δ (ppm)		Razão Q^4/Q^3
	Q^3	Q^4	
AIC-[Al]-magadiita		-112,3	1,28
SIC-[Al]-maga15	-97,3	-109,5	1,18
SIC-[Al]-maga30		-108,3*	1,40
SIC-[Al]-maga60			1,50

*ombro

O espectro de RMN em 1D de ^{27}Al das [Al]-magadiitas (Figura 31) preparadas pelos métodos AIC e SIC apresenta duas ressonâncias principais, uma com máximo em 58,1 ppm atribuída a alumínio tetraédrico na estrutura e outra com máximo em 8,7 ppm atribuída a alumínio octaédrico, mas em sítios hidratados, isto é, sítios mais superficiais nas lamelas.

Percebe-se que [Al]-magadiita (Si/Al=15), curva b da Figura 31, possui muito mais Al em posições tetraédricas quando sintetizada pelo método SIC em comparação com o mesmo material obtido pelo método AIC, indicando que os cristais adicionados induzem a entrada de mais alumínio na estrutura. A adição de sementes de cristalização promove pontos de nucleação no sistema o que leva a materiais mais cristalinos, permitindo otimizar as sínteses de materiais lamelares como [Al]-magadiita sem a necessidade de interrupção do tratamento hidrotérmico o que torna o processo mais simples, sem perder as características e propriedades do material.

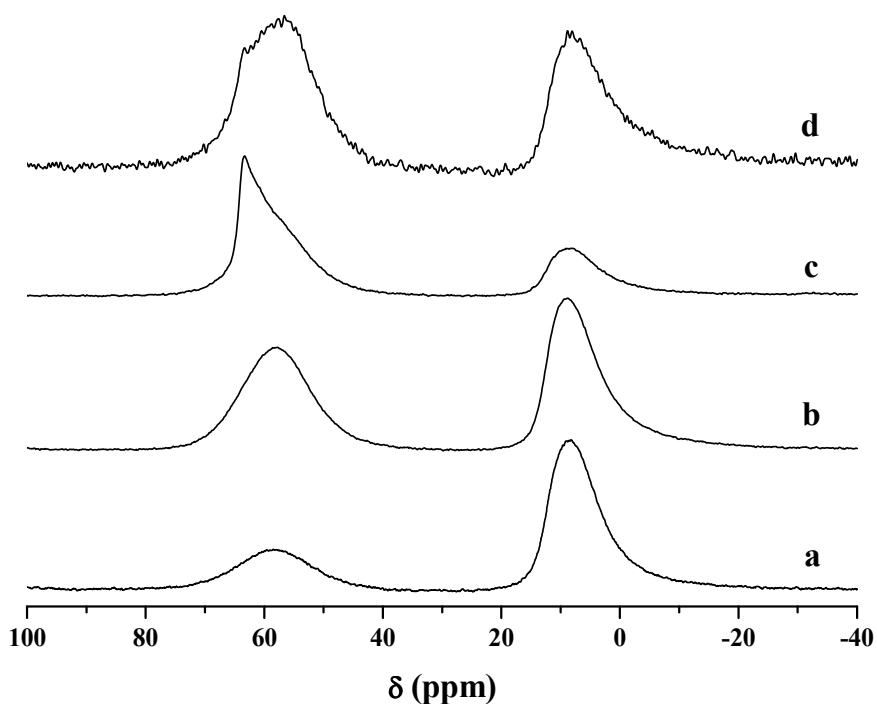


Figura 31. RMN de ^{27}Al das [Al]-magadiitas sintetizadas pelo método AIC (a) e pelo método SIC com razão Si/Al= 15 (b), 30 (c) e 60 (d).

O aumento da razão Si/Al causa o aumento na intensidade do sinal referente a Al_{td} e assimetria das linhas (curvas c-d, Figura 31). Para confirmar se tal assimetria, observada com o aumento da razão Si/Al, é devida a efeitos quadrupolares de segunda ordem ou devido à presença de sítios Al_{td} não-equivalentes, o experimento de 2D-3QMAS foi realizado com as [Al]-magadiitas obtidas.

Com razão Si/Al=15, o experimento 2D-3QMAS-RMN aplicado às amostras obtidas por AIC (Figura 32a) e por SIC (Figura 32b) não permitiu a distinção de diferentes sítios tetraédricos e o espectro obtido não trouxe nenhum ganho de informação além do já conhecido pelo método 1D.

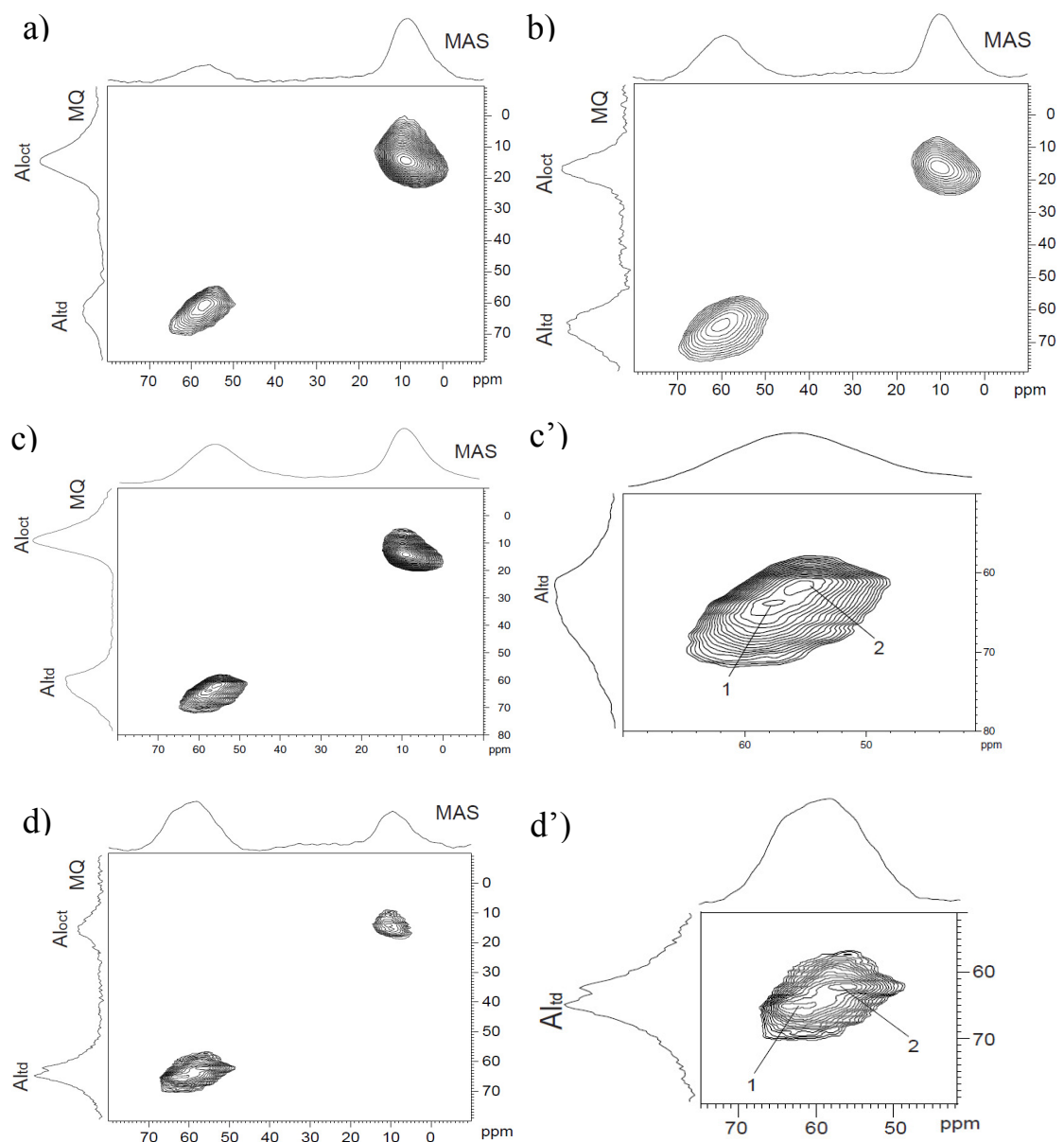


Figura 32. 2D-3QMAS- RMN aplicado a [Al]-magadiita. a) AIC-[Al]-magadiita Si/Al=15; b) SIC-[Al]-magadiita15; c) SIC-[Al]-magadiita30 e d) SIC-[Al]-magadiita60. (c') e (d') são um zoom da região Al_{td} dos espectros dos espectros (c) e (d), respectivamente.

Em presença de alumínio, a cristalinidade dos silicatos lamelares obtidos é afetada já que o comprimento da ligação Al-O dos sítios $[AlO_4]^-$ difere significativamente por 0,13Å da ligação Si-O dos tetraedros de $[SiO_4]$ e, portanto, cada substituição Al/Si perturba a estrutura ótima da magadiita. Quanto menor a concentração de alumínio, mais organizados estão tais sítios. A estrutura local dos sítios $[AlO_4]^{5-}$ nestes materiais pôde ser estudada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de alta resolução de ^{27}Al através de um experimento de 3QMAS.¹⁹⁸ Na Figura 32c e d, o experimento de 2D-3QMAS-RMN aplicado a [Al]-magadiita obtida pelo método SIC, a ressonância atribuída a alumínio em coordenação tetraédrica se divide em dois picos (veja expansão na região de Al_{td} , Figura 32c' e d'), revelando dois tipos de sítios de Al tetraédricos e um material com alto grau de ordenamento local. Este efeito é mais pronunciado quando menos alumínio está presente no sólido devido à existência de sítios com alta ordem local e outros mais distorcidos.

A homogeneidade na distribuição do alumínio é afetada pela reação dos grupos SiOH com a fonte de alumínio para formar $\equiv Al-O-Si\equiv$. Nesse sentido, a espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi realizada (Figura 33A). Dois tipos de silício foram observados: átomos de silício em uma fase puramente constituída de sílica em 103,5 eV, similar àquele mostrado na literatura para a cristobalita¹⁹⁹ - um polimorfo do quartzo (SiO_2) - e um outro sinal em 101,3 eV típico de aluminossilicato como o zeólito A (peneira molecular com razão molar Si/Al igual à 1,0).²⁰⁰ Os resultados de XPS de Al_{2p} (Figure 33B) apresentam um único sinal em 74,2 eV, típico das energias de ligação dos elétrons no alumínio no zeólito Y.¹⁹⁹ Os valores de energia de ligação estão apresentados na Tabela 8.

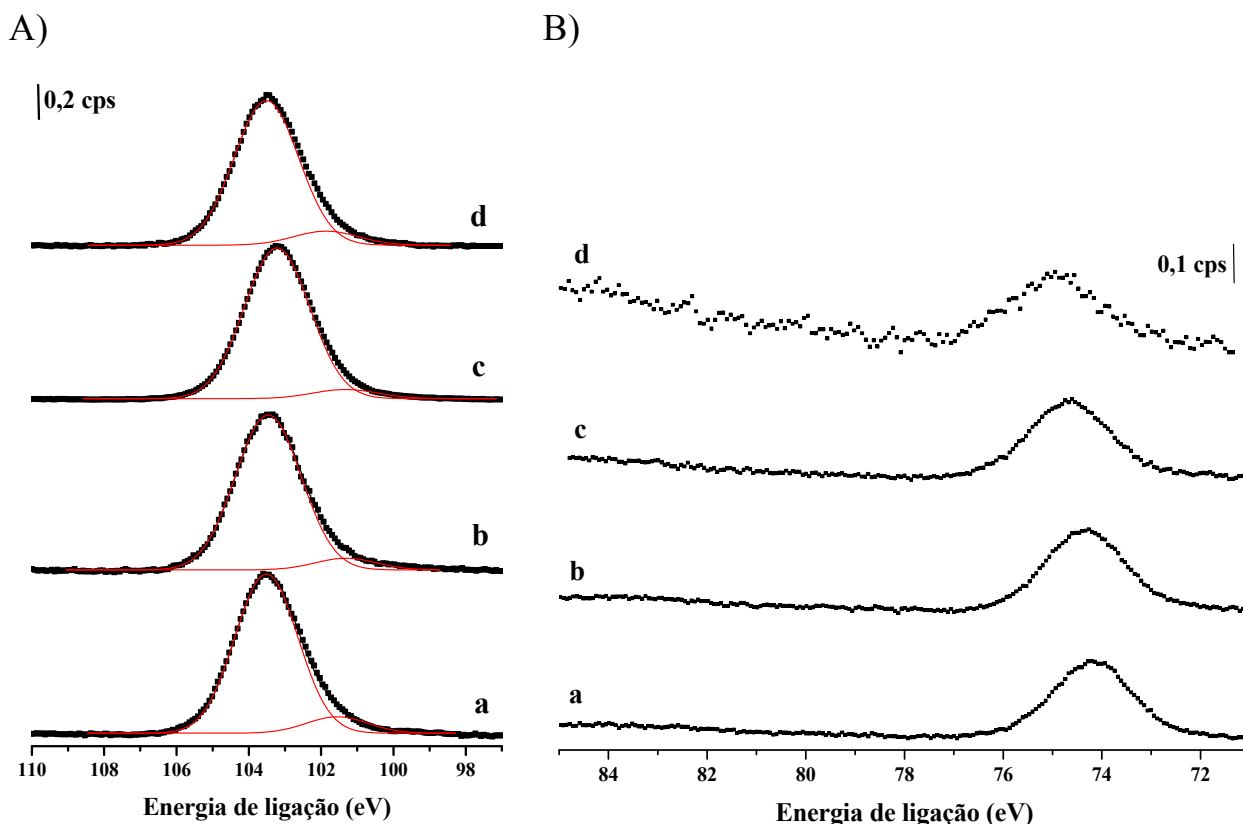


Figura 33. Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) de Si_{2p} (A) e Al_{2p} (B) das [Al]-magadiitas: a) AIC-[Al]-magadiita Si/Al=15; b) Si/Al=15 com sementes (SIC-[Al]-magadiita15); c) Si/Al=30 com sementes (SIC-[Al]-magadiita30) e d) Si/Al=60 com sementes (SIC-[Al]-magadiita60).

Estes resultados permitem elucidar um mecanismo de incorporação de alumínio na estrutura da magadiita. Pelo método SIC, isopropóxido de alumínio é hidrolisado e reage com as espécies de silício em solução, criando uma fase aluminossilicato que se liga aos grupos $\equiv\text{Si-OH}$ das sementes de magadiita adicionadas (*ex situ*). Diferentemente do método AIC, onde são as espécies aluminato que reagem com os grupos SiOH dos cristais de magadiita formadas *in situ*. Em ambos os casos, o alumínio não é homogeneamente distribuído por todo o cristal de magadiita, existe a formação de uma camada de aluminossilicato sobre a

semente (podendo cobrir todo o cristal ou não) que contém todo o alumínio adicionado à síntese e, portanto, possui uma razão Si/Al diferente daquela nominal proposta durante a síntese (Tabela 8) e diferente daquela global medida por ICP. Uma vez que se têm quantificados alumínio e silício totais por ICP e por XPS a fração de silício ligado a alumínio, a relação Si/Al da fase aluminossilicato se dá pela razão entre a quantidade de silício relacionada ao alumínio e a quantidade de alumínio total presentes no sólido.

Tabela 8. Resultados obtidos por XPS das [Al]-magadiitas e razão molar Si/Al das fases aluminossilicatos sobre o cristal de magadiita.

		Energia de ligação (eV)	Si/Al_{superfície}	Si/Al_{gel}
Magadiita	Si _{2p}	103,3	-	-
AIC-[Al]-maga15	Al _{2p}	74,2	1,3	14,5
	Si _{2p}	101,6 103,5		
SIC-[Al]-maga15	Al _{2p}	74,3	1,0	16,4
	Si _{2p}	101,3 103,5		
SIC-[Al]-maga30	Al _{2p}	74,6	1,5	29,5
	Si _{2p}	101,3 103,2		
SIC-[Al]-maga60	Al _{2p}	74,9	4,6	50,3
	Si _{2p}	101,9 103,5		

De fato, estes resultados obtidos indicam que o produto final, [Al]-magadiita, pode ser entendido como um sólido do tipo ‘*core-shell*’ muito particular, em que lamelas de magadiita silícica está coberta por uma camada de aluminossilicato (Figura 34). Ou seja, esse gradiente de composição ao longo do cristal permite a obtenção de uma estrutura composta por uma rede silícica sobre a qual encontra-se

uma camada contendo alumínio que confere ao material propriedades ácidas e hidrofílicas diferentes das que o ‘core’ de magadiita pode oferecer. Sem alterar a morfologia do silicato, através da combinação de diferentes elementos e sementes, uma ampla gama de partículas com diferentes propriedades ácidas, redox, fotocatalíticas, etc, podem ser então obtidas.

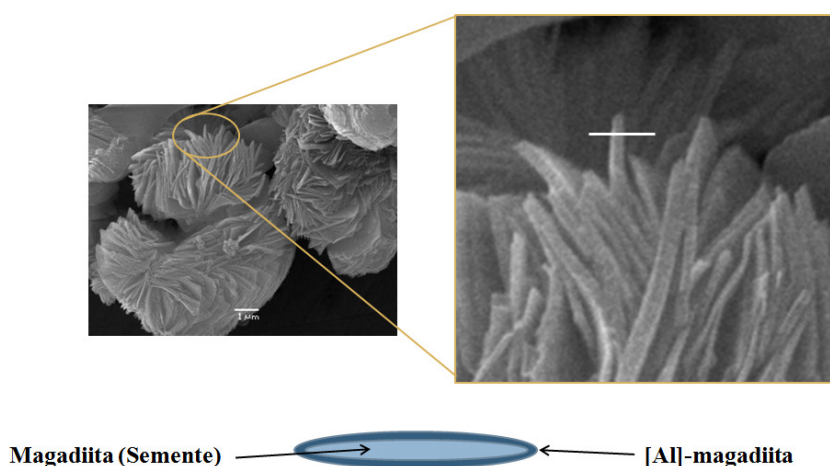


Figura 34. Estrutura do tipo ‘core-shell’ da [Al]-magadiita.

4.1.3. Estudo da acidez das [Al]-magadiitas

As propriedades ácidas criadas pela inserção de alumínio dependem da concentração e de como estes átomos se encontram na estrutura cristalina, como comentado no Capítulo II. A fim de se investigar a acidez e distribuição da camada de aluminossilicato nas [Al]-magadiitas sintetizadas neste trabalho, a acidez das amostras de SIC-[Al]-magadiita com razão molar Si/Al_{gel} iguais a 15 e 30 foi investigada através da adsorção de CO em baixas temperaturas. Os espectros coletados estão apresentados na Figura 35.

O espectro de IV-TF da Figura 35A apresenta dois principais tipos de grupos OH presentes nos materiais: os grupos silanóis (a) e os grupos hidroxila em ponte

(b) como ilustrados no Esquema 7. Os grupos silanóis são encontrados principalmente na superfície externa dos cristais assim como nas regiões de defeitos estruturais (silanóis internos). Os silanóis externos são caracterizados pela presença de uma banda fina na região de 3750- 3745 cm^{-1} como a que aparece em 3747 cm^{-1} para SIC-H-[Al]-maga15 e 30 (Figura 35A). Quando estão presentes silanóis internos, a banda referente ao estiramento deste grupo é alargada e deslocada para valores de número de onda mais baixo, 3720-3700 cm^{-1} .

Observa-se ainda no espectro da Figura 35A uma banda alargada com máximo na região de 3650 cm^{-1} e um ombro em 3470 cm^{-1} . Nesta região aparecem as interações do tipo ligações de hidrogênio (3650-3200 cm^{-1}) entre grupos OH assim como os estiramentos OH dos grupos hidroxila em ponte (3650-3530 cm^{-1}).²⁰¹

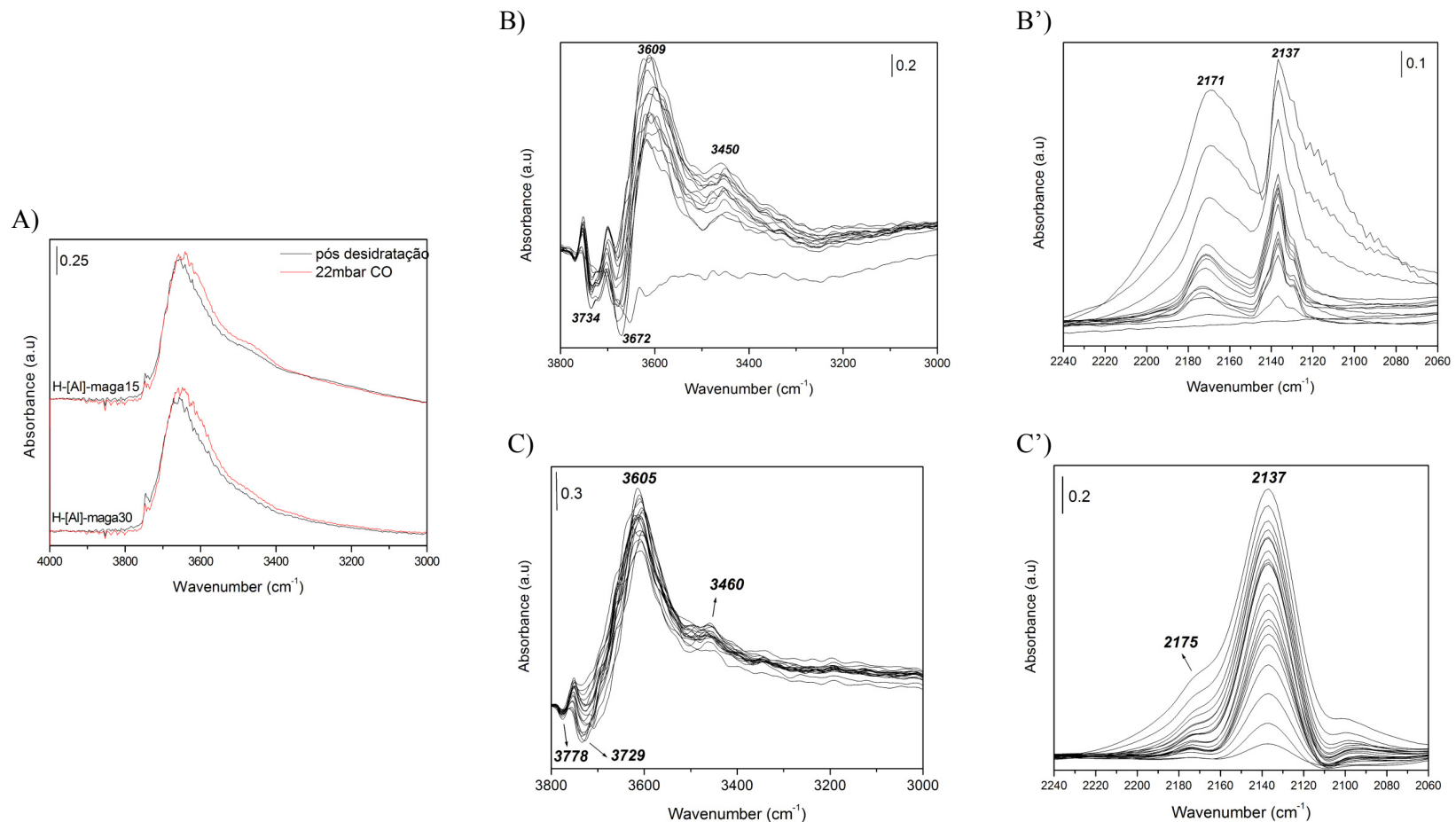
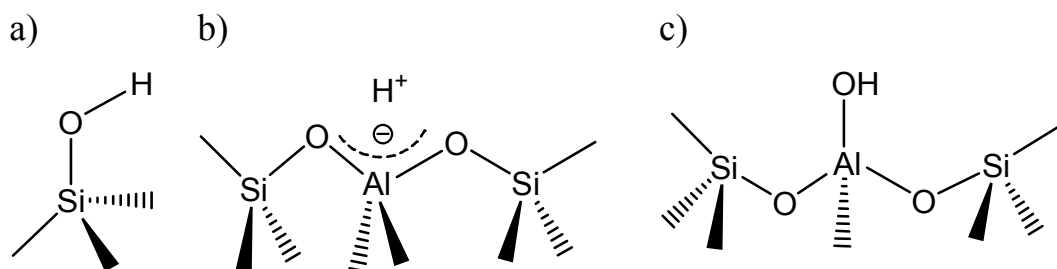
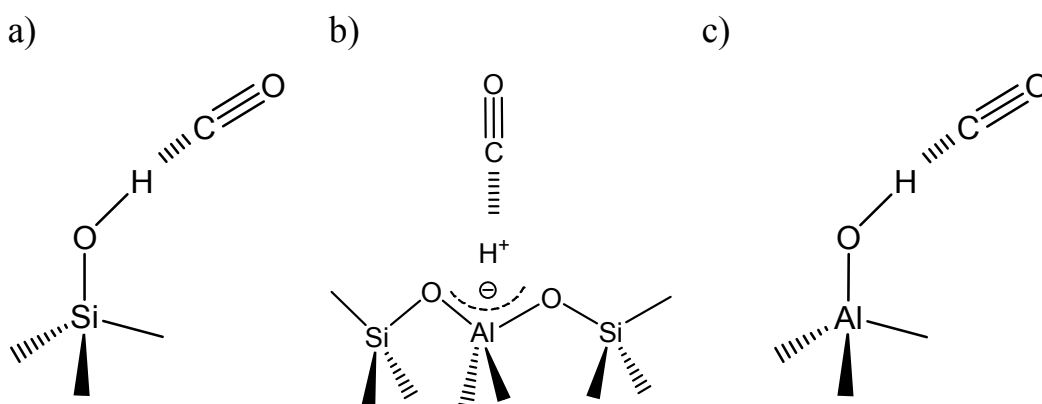


Figura 35. A) Espectro de IV-TF de SIC-H-[Al]-maga15 e SIC-H-[Al]-maga30 após desidratção e em presença de 22 mbar de CO à 100K. (B) e (C) são os espectros de IV-TF de CO adsorvido nas amostras de SIC-H-[Al]-maga15 e SIC-H-[Al]-maga30, respectivamente. Espectros B' e C' referentes a região de estiramento da ligação CO. (Destes espectros foi subtraído o espectro da pastilha desidratada antes de adicionar CO).



Esquema 7. a) Grupo silanol ($\equiv\text{SiOH}$); b) hidroxila em ponte ($\equiv\text{Si(OH)Al}\equiv$); espécie OH associada ao alumínio parcialmente extra-rede.²⁰¹.

Os espectros de CO adsorvido em diferentes pressões na amostra de SIC-H-[Al]-maga15 (Figura 35B) mostram a interação das hidroxilas com esta molécula-sonda. A interação $\text{CO}\cdots\text{HO}$ provoca diminuição do valor de número de onda do estiramento $\nu\text{O-H}$ e, quanto maior for esta diminuição, mais ácido é o sítio. A adsorção de CO na amostra de SIC-H-[Al]-maga15 causou a conversão da banda em 3734 cm^{-1} para uma absorção com seu máximo em 3609 cm^{-1} , com um $\Delta\nu_{\text{OH}}$ de 125 cm^{-1} . Também se observa a conversão da banda em 3672 cm^{-1} em outra localizada em 3450 cm^{-1} , ou seja, $\Delta\nu_{\text{OH}}$ de 222 cm^{-1} . Já a adsorção de CO na amostra de SIC-H-[Al]-maga30 (Figura 35C) causa $\Delta\nu_{\text{OH}}$ de 173 cm^{-1} e 269 cm^{-1} (Tabela 9), indicando a presença de sítios ácidos moderadamente fortes, porém atribuídos a espécies parcialmente extra-rede. A acidez dessas espécies OH associadas ao alumínio parcialmente extra-rede é distinta (Esquema 8c): i) são mais ácidas que os grupos silanóis (Esquema 8a); ii) mais ácidas que qualquer outra espécie OH observada em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ²⁰² e iii) pouco menos ácidas do que as espécies OH provenientes de pontes estruturais (Esquema 8b).²⁰¹



Esquema 8. Interação da molécula de monóxido de carbono com o grupo silanol (a), com a hidroxila em ponte (b) e com a espécie OH associada ao alumínio parcialmente extra-rede (c).

Na amostra SIC-H-[Al]-magadiita Si/Al=15 (Figura 35B') duas bandas são verificadas nesta região do espectro em 2137 e 2170 cm^{-1} , região do estiramento CO. A banda em 2137 cm^{-1} é devido ao CO condensado entre as lamelas da [Al]-magadiita^{203, 204} enquanto que a banda na região de 2170 cm^{-1} corresponde ao estiramento da molécula de CO interagindo com a hidroxila em ponte ($\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$) dos grupos ácidos de Bronsted (Esquema 4c). Com uma quantidade menor de alumínio (SIC-H-[Al]-maga30 - Figura 35C'), as mesmas bandas são observadas, porém aquela referente ao grupos hidroxila em ponte, em 2175 cm^{-1} , é e muito menos intensa, indicando um número menor de sítios ácidos mais fortes.

Tabela 9. Frequências de estiramentos antes e após a adsorção de CO à baixas temperaturas.

Amostra SIC-H-[Al]-maga	ν_{OH} antes CO/cm ⁻¹	ν_{OH} após CO/cm ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{OH}}$ /cm ⁻¹
15	3734	3609	125
	3672	3450	222
	-	2171	-
	-	2137	-
30	3729	3605	124
	-	3460	269
	-	2175	-
	-	2137	-

Frente a estas observações, a presença da camada de aluminossilicato depositada sobre a magadiita silícica proposta neste trabalho fica ainda mais provável: quanto menor a razão molar Si/Al menos ácidos são os sítios de Bronsted porque menos isolados estão os sítios ativos, concordando com os menores valores de $\Delta\nu_{\text{OH}}$ nas amostras onde a razão Si/Al é 15. Observa-se ainda que ambos os materiais sintetizados pelo uso de semente *ex situ* (SIC-[Al]-maga15 e 30 aqui descritas) assim como aquelas sintetizadas com sementes *in situ* (as AIC-[Al]-magadiitas descritas por Superti *et al.*⁸⁶ estão livres de espécies extra-rede do tipo Al₂O₃ como evidenciado pela ausência de bandas na região de 2240-2220 cm⁻¹ atribuída à interação do CO com esse sítio de Lewis.^{205,206} Assim, uma vez que sobre o cristal de magadiita silícica a razão Si/Al da camada de aluminossilicato é de 1,0 para a SIC-H-[Al]-maga15 e de 1,3 para SIC-H-[Al]-maga30 (Tabela 8), o material apresenta uma distribuição homogênea dos átomos de silício e alumínio por todo o cristal visto que cada alumínio está ligado a um silício, ≡Al-O-Si-O-Al-Si≡, no caso da primeira amostra. Para SIC-H-[Al]-maga30 pode haver falhas na decoração do cristal, visto a razão Si/Al=1,3.

Sítios ácidos superficiais caracterizados por força média ($\Delta\nu_{\text{OH}}$ entre 200-270 cm^{-1}) estão presentes em todos os materiais e podem ser devidos a presença de uma família de grupos $\equiv\text{Al-OH}$ onde o alumínio é parcialmente extra-rede, típico de espécies na superfície do cristal e com uma estrutura similar àquelas encontradas em zeólitos.²⁰¹ Tais sítios também foram observados nas AIC-[Al]-magadiitas descritas por Superti *et al.*⁸⁶. Outros sítios com variações de deslocamentos $\Delta\nu_{\text{OH}}$ entre 300-350 cm^{-1} , evidenciando a presença de espécies fortemente ácidas, também foram observadas nos sólidos obtidos pelo método AIC.

CAPITULO V

Resultados e Discussões

Parte II

5.1. Materiais funcionais a partir de [Al]-magadiita

Entendendo como se forma a [Al]-magadiita, as estratégias para modificação em sua superfície podem ser mais bem elaboradas e compreendidas. Os grupos silanóis da superfície lamelar dos silicatos são responsáveis por sua reatividade química permitindo que esses materiais reajam através de uma substituição nucleofílica com organoalcoxissilanos que possuem grupos funcionais em sua estrutura como discutido no Capítulo I.

Com a inserção de alumínio, não apenas grupos silanatos estão presentes, mas também os aluminatos, levando a uma modificação da natureza dos sítios reativos na superfície do material assim como o aumento de número de cátions compensadores de carga. Esses cátions presentes no espaço interlamelar dos silicatos são passíveis de troca iônica por outros íons orgânicos e/ou inorgânicos.

Assim, nesta segunda parte do trabalho, é proposto o uso da [Al]-magadiita

como precursor na geração de materiais híbridos funcionais, seja pela modificação de sua superfície com grupos aminopropil pendentes no espaço interlamelar (γ -[Al]-maga25) como pela obtenção de um sólido mesoporoso (PILC-[Al]-maga25) ou um híbrido funcionalizado com grupos aminopropil (HIB-[Al]-maga25).

Para efeitos comparativos, as mesmas modificações realizadas para a [Al]-magadiita foram realizadas para a magadiita livre de alumínio.

5.1.1. As modificações na magadiita e [Al]-magadiita

Após a troca iônica dos íons Na^+ pelo surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), os difratogramas de raios-X (curvas b da Figura 36A e B) das amostras apresentam uma diminuição relativa na cristalinidade na região entre 23° e $30^\circ 2\theta$ devido ao efeito turbostrático causado pelo sal quaternário de amônio. A confirmação da inserção do surfactante foi obtida do deslocamento do plano 001 para menores ângulos e por análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

A troca iônica é requerida no processo de organo-funcionalização, pois a magadiita ‘incha’ na presença de sais de amônio quaternários, isto é, as lamelas se separam. Ao deslocar os íons Na^+ por CTA^+ , o plano de difração (001) deslocou-se para a região de $2,96^\circ 2\theta$, aumentando o espaçamento basal para 3,0 nm, assim como o espaço interlamelar se torna mais organofílico, facilitando a entrada do agente sililante entre as lamelas do silicato. Após a etapa de funcionalização com APTS, o difratograma de raios-X (curvas c da Figura 36A e B) mostra que os picos na região de 22 - $30^\circ 2\theta$ apresentam uma diminuição significativa da cristalinidade, indicando uma desorganização das lamelas, umas em relação às outras, ou seja, um efeito turbostrático ainda mais pronunciado.

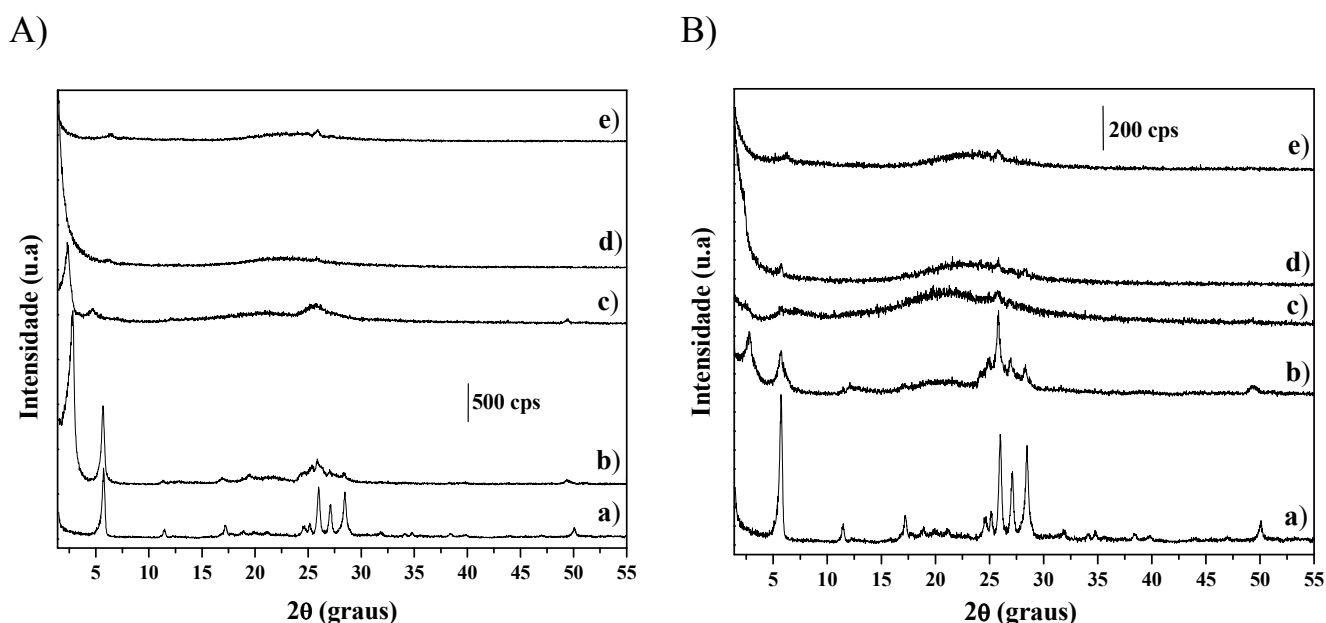


Figura 36. Difratoograma de raios-X do precursor lamelar (a), sua forma trocada com CTA^+ (b), material funcionalizado (c), do material pilarizado (d) e do híbrido (e) a partir de magadiita (A) e [Al]-magadiita (B).

As curvas d da Figura 36A e B mostram o difratograma de raios-X da PILC-maga25 e PILC-[Al]-maga25, respectivamente. A inserção do agente de pilarização TEOS produz pilares de sílica rígidos o suficiente para manter o espaço interlamelar expandido mesmo após a remoção do surfactante.

Após a etapa de pilarização com TEOS, o DRX destas amostras mostra que os picos na região de $22\text{-}30^\circ$ 2θ tanto da magadiita como da [Al]-magadiita se sobrepõem a um halo amorfo, típico de material não organizado. Observa-se ainda que os materiais pilarizados apresentam um pequeno sinal em torno de $6,3^\circ$ 2θ (1,4 nm), indicando que ainda existe alguma organização no empilhamento das lamelas.

Na formação do material híbrido (mistura TEOS e APTS 1:1), curvas e da Figura 36A e B, observa-se que o efeito turbostrático presente na CTA-maga25 e CTA-[Al]-maga25 (curvas b, Figura 36) se acentua após a pilarização/

funcionalização. O DRX destas amostras mostra que os picos na região de 22-30° 2 θ da magadiita ainda se sobrepõem a um halo amorfo, porém ainda mantendo o sinal em 26° 2 θ da lamela. O pico em 5,7° 2 θ característico do espaçamento interlamelar da magadiita é mantido mesmo após a modificação com TEOS e APTS, porém ele se desloca ligeiramente para menores distâncias (0,09 nm para HIB-maga25 e 0,11 nm para HIB-[Al]-maga25) em relação ao precursor magadiita e [Al]-magadiita.

A Figura 37 (curvas a) apresenta os espectros no infravermelho típicos dos materiais lamelares de partida, cujas atribuições já foram discutidas anteriormente. Após o processo de troca iônica (curvas b, Figura 37A e B), observa o aparecimento de bandas na região de 3000 cm⁻¹ referentes aos estiramentos CH do surfactante introduzido.

A principal evidência da funcionalização é a presença de ligações de CH e NH. Observa-se nos espectros da Figura 37A e B (curvas c) um alargamento das bandas entre 3000 e 2700 cm⁻¹ nas amostras funcionalizadas assim como bandas correspondentes aos grupos NH₂ que aparecem na região de 3120 cm⁻¹. São os Si-OH livres, na região de 3500 cm⁻¹, menos fortemente ligados entre si por ligações de H, os responsáveis pela reação de intercalação do APTS às lamelas do material.¹⁷⁸ A funcionalização com grupos aminopropil é acompanhada pela eliminação de parte dos cátions CTA⁺ do material por um mecanismo similar ao proposto por Isoda *et al.*¹⁶⁸ (Figura 11).

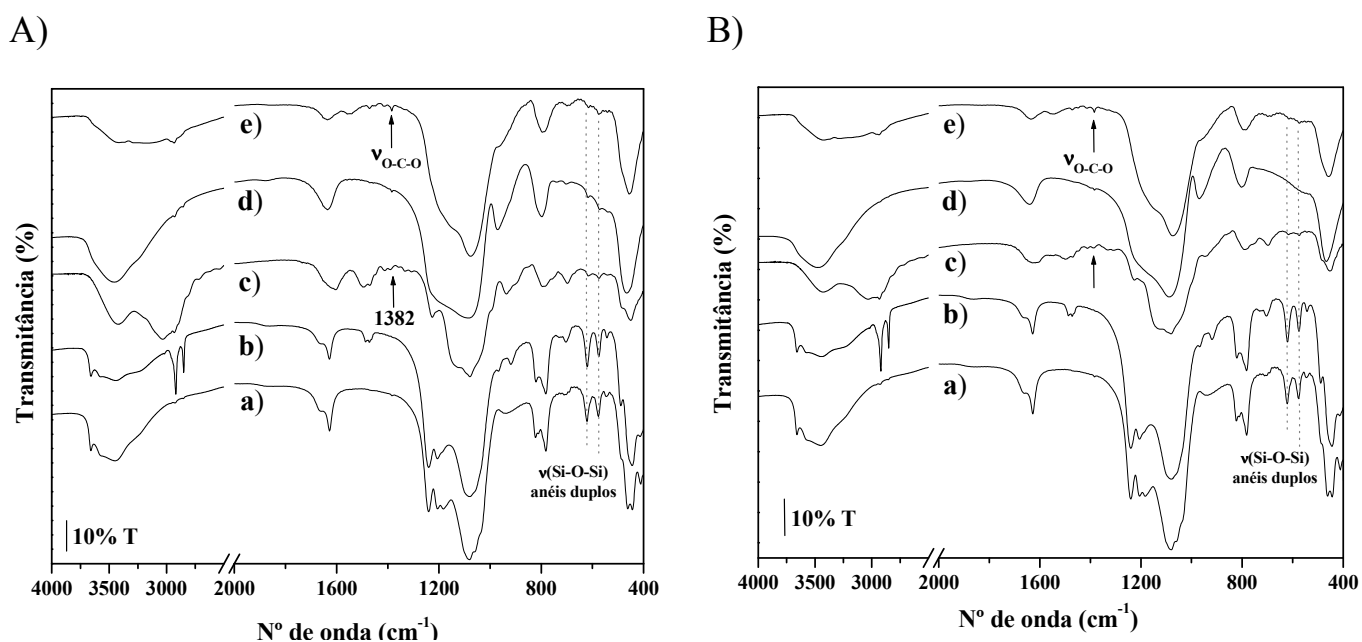
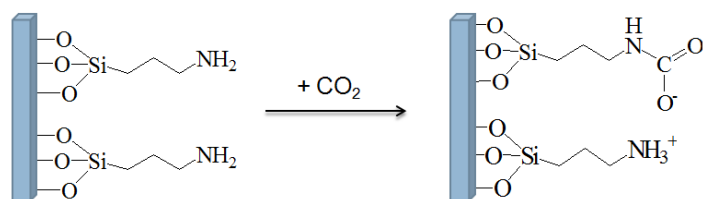


Figura 37. Espectroscopia na região do IV do precursor lamelar (a), sua forma trocada com CTA^+ (b), material funcionalizado (c), do material pilarizado (d) e do híbrido (e) a partir de magadiita (A) e [Al]-magadiita (B).

Nas regiões de menores comprimentos de onda dos gráficos da Figura 37A e B, além das bandas já atribuídas aos estiramentos e deformações dos grupos Si-O-Si, observa-se uma pequena banda em todas as amostras (com intensidades variadas) em 1382 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico O-C-O referente à formação de carbamato de amônio²⁰⁷ como mostrado no Esquema 9 pela reação com CO_2 atmosférico. O estiramento assimétrico dos grupos COO^- do alquilcarbamato formado aparece em 1562 cm^{-1} .



Esquema 9. Reação de amina primária com CO₂. Adaptado de Ferreira *et al.*²⁰⁷

Após a etapa de pilarização, o espectro de IV-TF apresentado nas curvas d da Figura 37A e B não mostra claramente as bandas referentes aos anéis duplos característicos da estrutura cristalina da lamela do material. Nestes espectros existem somente as bandas na região de 460, 800 e 960 cm⁻¹, referentes às deformações Si-O-Si, aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente. Estas bandas são as mesmas apresentadas pela sílica pirolisada, indicando a presença de pilares com paredes amorfas.

A formação do híbrido mesoporoso também foi avaliada por infravermelho. As curvas e da Figura 37A e B apresentam as bandas referentes aos anéis duplos característicos da estrutura cristalina da lamela do material em 577 e 618 cm⁻¹. Apesar da menor intensidade relativa dessas bandas após a modificação, sua existência indica que a lamela da magadiita foi preservada. A diminuição na intensidade está relacionada com a formação de pilares e a presença de sílica amorfa no material, diminuindo a quantidade relativa de material cristalino no sólido. Estes resultados mostram a obtenção de um híbrido mesoporoso constituído de lamelas cristalinas e pilares amorfos modificados com grupo aminopropil.

A Figura 38 apresenta os espectros de RMN de ²⁹Si dos silicatos antes e após as modificações. No processo de funcionalização, observa-se uma diminuição preferencial das espécies Q³ (região de -100 ppm) em relação a Q⁴ (região de -110 ppm) após a funcionalização das lamelas com APTS (Tabela 10). Ao mesmo tempo, a intensidade dos sinais referentes aos sítios T² e T³ (região de -60 ppm)

aumenta consideravelmente. Isso ocorre devido a reação de condensação do grupo aminopropiltrimetoxissilano à lamela do silicato que transforma um ^{29}Si Q^3 pré-existente em um Q^4 , levando a um aumento dessa população (aumento da razão Q^4/Q^3) além da formação de sítios T (Esquema 10).

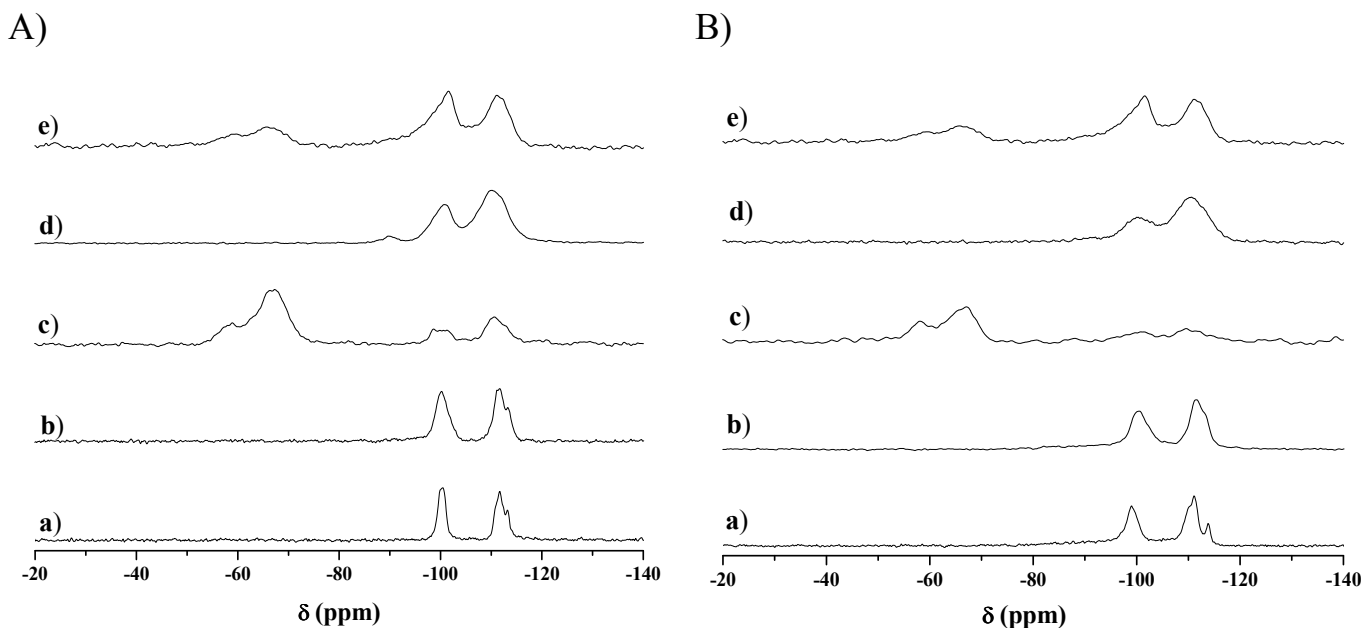
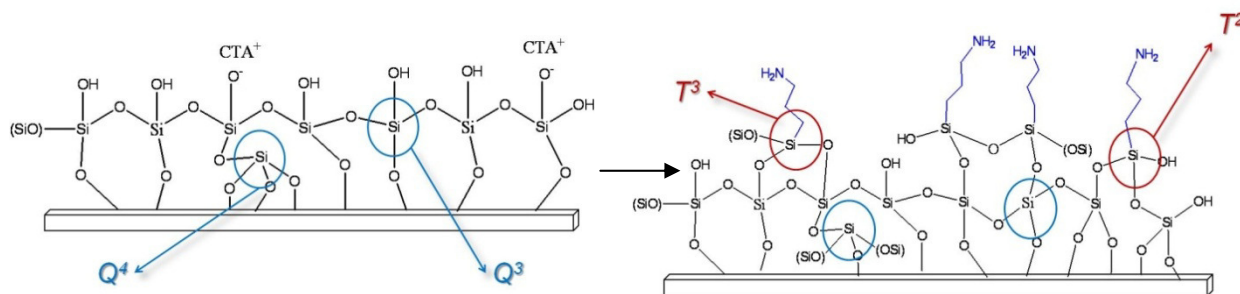


Figura 38. RMN de ^{29}Si do precursor lamelar (a), sua forma trocada com CTA^+ (b), material funcionalizado (c), do material pilarizado (d) e do híbrido (e) a partir de magadiita (A) e [Al]-magadiita (B).

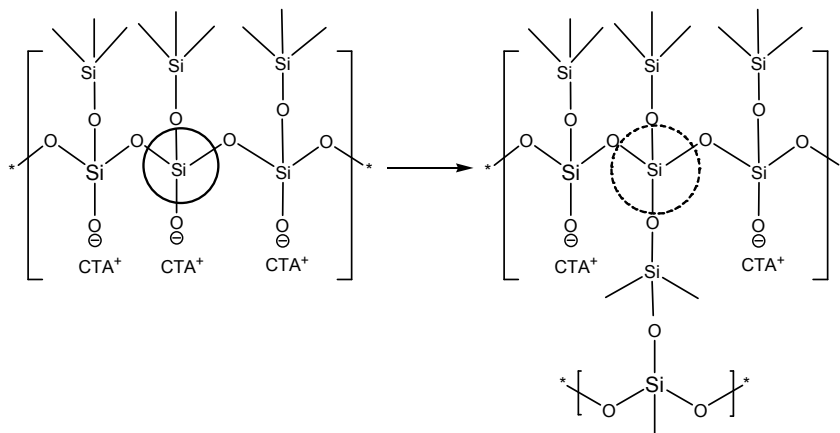


Esquema 10. Representação dos sítios Q^3 e Q^4 na magadiita (círculos azuis) e sítios T^2 e T^3 (círculos vermelhos) antes e depois da funcionalização com AMPTS.

As curvas d da Figura 38A e B mostram o espectro de RMN de ^{29}Si após a pilarização com TEOS. Estes apresentam o sinal de sítios Q^4 em -110,0 ppm e em -100,9 ppm tem-se os sítios Q^3 . Observa-se que há um alargamento desses sinais e, no caso da PILC-maga25, o aparecimento de um sinal em -89,9 ppm referente a Q^2 [(2SiO)(2O $^-$)] formado provavelmente nos pilares entre as lamelas. Observa-se que após a etapa de pilarização, a razão Q^4/Q^3 aumenta (Tabela 10), indicando a condensação de sítios Q^3 (linha preta) à Q^4 (linha pontilhada) como mostrado no Esquema 11.

Tabela 10. Razões $\text{Q}^4/(\text{Q}^2+\text{Q}^3)$ de magadiita e [Al]-magadiita modificada.

	Razão $\text{Q}^4/(\text{Q}^2+\text{Q}^3)$
Magadiita	1,08
CTA-maga25	1,02
γ -maga25	2,46
PILC-maga25	1,62
HIB-maga25	1,25
[Al]-magadiita	1,02
CTA-[Al]-maga25	1,05
γ -[Al]-maga25	1,67
PILC-[Al]-maga25	1,53
HIB-[Al]-maga25	1,15



Esquema 11. Condensação de sítios Q^3 a Q^4 .

As curvas e da Figura 38A e B apresentam o espectro de RMN de ^{29}Si dos silicatos após a inserção de TEOS e APTS. Além da presença de sítios Q^3 e Q^4 típicos da magadiita pilarizada com TEOS na região de -90 a -100 ppm, observa-se o aparecimento de sinais referentes aos sítios T^2 e T^3 (região de -60 ppm) de silício ligado ao grupo orgânico aminopropil, indicando a inserção não apenas do TEOS mas também do grupo amino na estrutura lamelar, evidenciando a formação de um material tanto pilarizado como funcionalizado, ou seja, híbrido.

Os núcleos de alumínio continuam presentes na estrutura da magadiita mesmo após as diferentes modificações. Na Figura 39 pode-se observar a presença de sinais de duas famílias de ^{27}Al : uma na região de 58 ppm atribuído a sítios tetraédricos e outra em torno de 7,5 ppm referente aos sítios octaédricos (coordenados a água), de intensidades variadas em relação ao tetraédrico devido ao grau de hidratação.

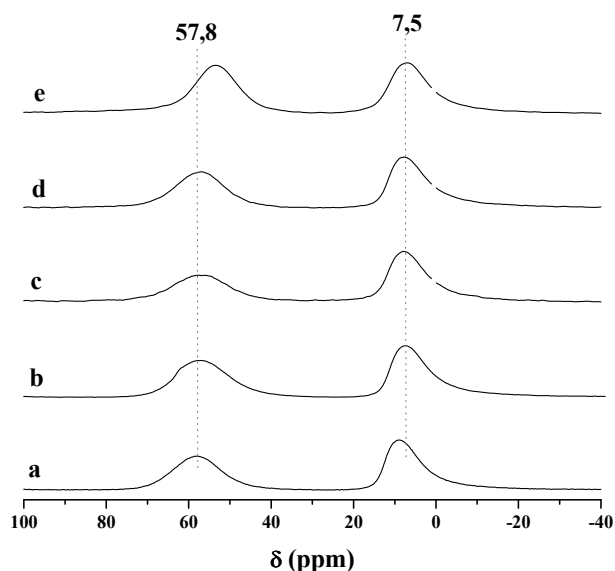


Figura 39. RMN de ^{27}Al do precursor lamelar (a), sua forma trocada com CTA^+ (b), material funcionalizado (c), do material pilarizado (d) e do híbrido (e) a partir de [Al]-magadiita.

Os núcleos de ^{13}C também foram avaliados naquelas amostras contendo grupos orgânicos. Após a troca iônica com CTA^+ , etapa essencial para obtenção de um maior espaçamento basal e dar acesso às moléculas modificantes ao interior do silicato, o espectro de RMN de ^{13}C (curvas a da Figura 40) foi obtido e as atribuições dos sinais foram retiradas da literatura.^{36,208,209} Observa-se que a conformação *trans* da cadeia de hidrocarboneto é dominante e os grupos metilenos internos ocorrem na região de 32 ppm enquanto os sinais observados em 30 ppm estão relacionados a alguns distúrbios da conformação *gauche* da cadeia.³⁶ Após a etapa de troca iônica, CTA-maga25 e CTA-[Al]-maga25 exibiram espectros de ^{13}C similares, típicos de cadeias alifáticas, ou seja, a presença de alumínio na estrutura da magadiita não afeta o arranjo da molécula de CTA^+ em seu interior. Ainda, a conformação do surfactante não sofre mudanças significativas quando comparada com a sua forma pura e, portanto, não depende da presença da lamela.

As curvas b da Figura 40 apresentam os espectros de ressonância de ^{13}C da magadiita e [Al]-magadiita funcionalizadas com grupos aminopropil (γ -maga25 e γ -[Al]-maga25) enquanto que as curvas c se referem aos silicatos modificados com TEOS e APTS (HIB-maga25 e HIB-[Al]-maga25). Todos estes apresentam deslocamentos químicos de ^{13}C característicos dos grupos aminopropil ligados a lamela do silicato na região de 46, 25 e 14 ppm, respectivamente atribuídos ao carbono ligado diretamente ao átomo de silício, ao átomo de carbono central do grupo aminopropil e ao carbono ligado ao átomo de nitrogênio.²⁰⁷ Alguns sinais na região de 56 ppm referente a CTA^+ remanescente ainda podem ser observados. Um deslocamento na região de 165 ppm é detectado nestes materiais atribuído a formação de carbamato de amônio (já observado por IV-TF) pela reação dos grupos $-\text{NH}_2$ com o CO_2 atmosférico.

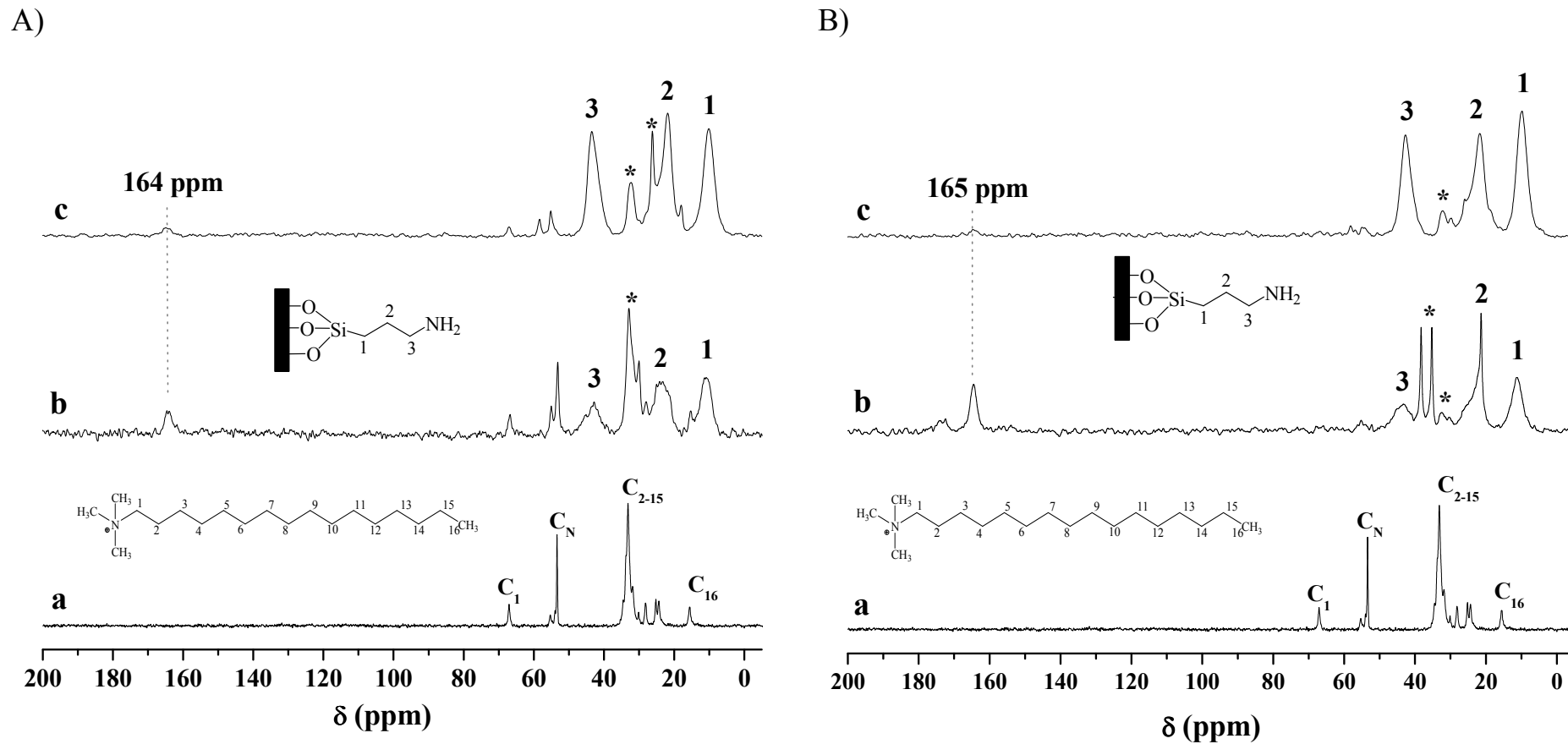


Figura 40. RMN de ^{13}C do precursor lamelar em sua forma trocada com CTA^+ (a), material funcionalizado (b) e do híbrido (c) a partir de magadiita (A) e [Al]-magadiita (B). (* grupos metoxi/etoxi não completamente hidrolisados dos modificantes APTS e TEOS).

As diferenças nos processos de modificação são confirmadas pelas significativas variações na área superficial e dimensões de poros em comparação com os materiais de partida. A Figura 41 mostra que a adsorção de N₂ e área superficial dos silicatos sem modificações são baixas, entre 25-30 m²/g. Após a modificação com aminopropil, há um aumento no volume adsorvido de N₂, passando para 79 m²/g quando o substrato é a magadiita e 68 m²/g para γ -[Al]-maga25 (Tabela 11). Porém, é na pilarização com TEOS que o material apresenta um aumento pronunciado em porosidade (10 vezes maior) e área superficial (cerca de 20 vezes) devido à formação de pilares no espaço interlamelar. A isoterma do tipo IV indica a presença de mesoporosidade nestes materiais.

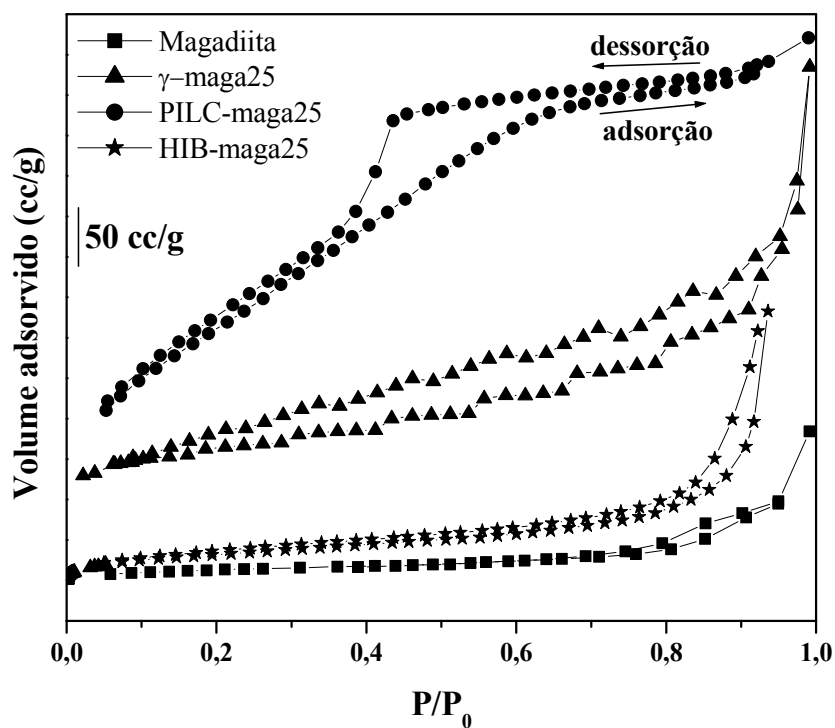
Observa-se que a área superficial dos materiais híbridos (HIB-maga25 e HIB-[Al]-maga25), é comparável à dos materiais funcionalizados (γ -maga25 e γ -[Al]-maga25) assim como o volume de poros. Entretanto, o diâmetro de poros dos materiais HIB é superior ao dos materiais pilarizados, um indicativo de que são realmente dois tipos de materiais: o pilarizado e o funcionalizado. A forma estreita e pouco inclinada de suas isotermas são indicativos de distribuição de tamanho de poros homogênea.

Tabela 11. Propriedades texturais de magadiita e [Al]-magadiita modificadas.

	Área Superficial ^a (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros ^b (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poros ^b (nm)
Magadiita	25,1	0,10	13,0
[Al]-magadiita	32,4	0,09	8,9
γ -maga25	79,2	0,27	4,9
γ -[Al]-maga25	63,7	0,29	3,5
PILC-maga25	512,3	1,1	9,4
PILC-[Al]-maga25	641,0	1,2	6,8
HIB-maga25	61,3	0,25	17,1
HIB-[Al]-maga25	59,8	0,25	25,3

^a MultiPoint BET; ^b BJH.

A)



B)

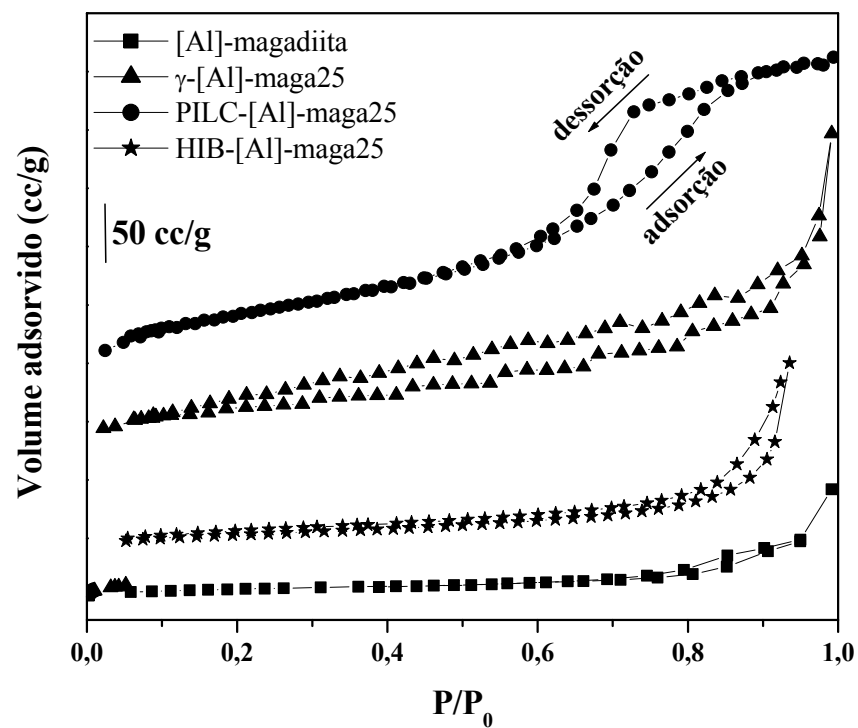


Figura 41. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 da magadiita (A) e [Al]-magadiita (B) modificadas. (Isothermas deslocadas em 50cc/g para HIB-maga/[Al]-maga, em 148 cc/g para γ -maga/ γ -[Al]-maga e 187 cc/g para PILC-maga/[Al]-maga.)

5.1.2 Aplicações dos materiais modificados com grupos aminopropil

Frente aos resultados obtidos por IV-TF e RMN de ^{13}C , os materiais propostos contendo o pendente orgânico aminopropil já apresentam atividade na captura de CO_2 atmosférico. Para melhor avaliar essa capacidade, após uma etapa de desidratação, os sólidos foram expostos à atmosfera de CO_2 na temperatura de 50°C (determinada previamente como a temperatura de ótima adsorção) durante 4h; as isotermas estão apresentadas na Figura 42. A capacidade de adsorção foi calculada e organizada na Tabela 12.

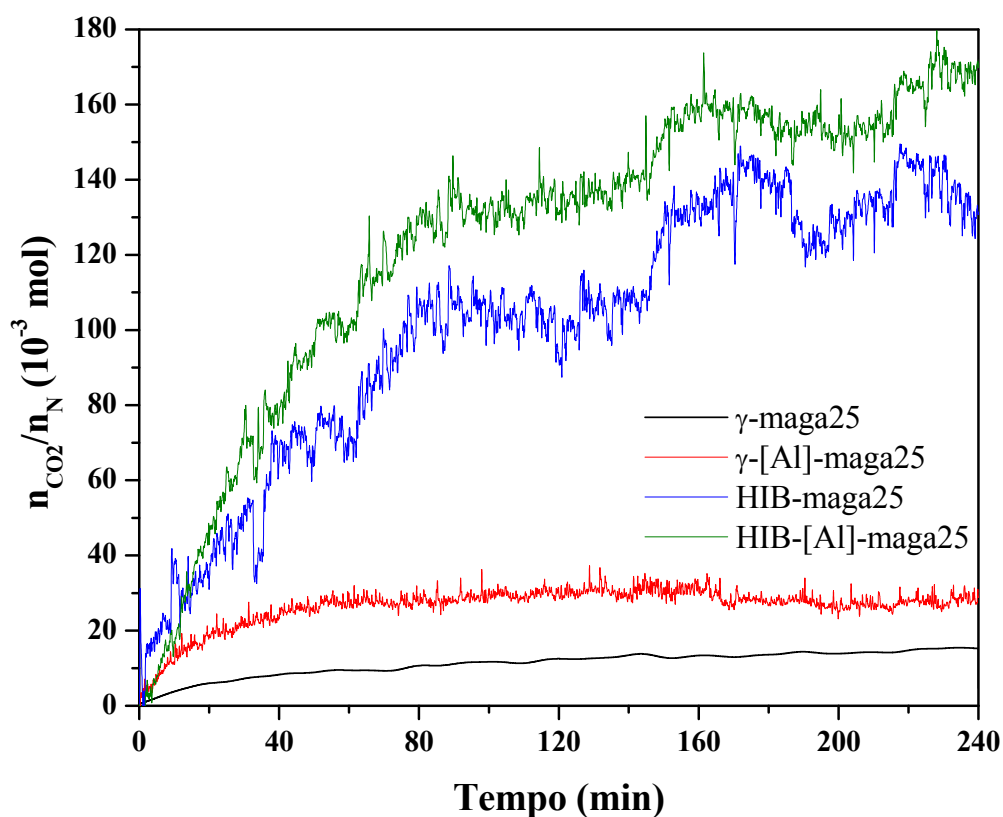


Figura 42. Testes de adsorção de CO_2 acompanhadas por análise termogravimétrica para as amostras de magadiita e [Al]-magadiita modificadas com grupos aminopropil.

Tabela 12. Resultados da adsorção de CO₂ em magadiita e [Al]-magadiita modificadas com grupos aminopropil.

Sólido	n _N /100g de sólido (mmol) ^a	n _{CO2} /n _N (mmol) ^b
γ-maga25	275,6	13,69
γ-[Al]-maga25	231,6	28,95
HIB-maga25	220,3	146,66
HIB-[Al]-maga25	196,1	170,92
Literatura ²¹⁰	239,0	410-480

^a calculado por CHN; ^b medido por TGA (Figura 42)

Os testes realizados mostram que os sólidos HIB-maga25 e HIB-[Al]-maga25 apresentaram significativa capacidade de absorção de gás carbônico quando comparada aos materiais γ-maga25 e γ-[Al]-maga25, mas ainda são muito modestos em relação ao melhor material encontrado na literatura.

A baixa adsorção de CO₂ pelos materiais funcionalizados com aminopropil está relacionada à extensão do *grafting*: em menores concentrações de CTA⁺ há um maior grau de *grafting*, ou seja, maior concentração de grupos aminopropil, implicando em dificuldade difusional do gás carbônico. Estudos em desenvolvimento no grupo apontam para a existência de um compromisso entre a concentração de CTA⁺ no precursor e a inserção de grupos modificadores: concentrações elevadas de CTA⁺ no precursor levam a um menor grau de funcionalização da estrutura, ou seja, menor concentração de grupos disponíveis para captura de CO₂. Entretanto, em menores concentrações de CTA⁺, o *grafting* dos grupos NH₂ ocorre em maior extensão e, apesar de uma concentração maior de NH₂, surge o problema da acessibilidade: o CO₂ não chega aos sítios ativos para a adsorção e os valores n_{CO2}/n_N são reduzidos duplamente porque o acesso é menor e porque o denominador da razão, isto é, a quantidade de nitrogênio é maior.

A absorção máxima dentre os materiais sintetizados ocorreu para os materiais modificados com TEOS e APTS, em especial para HIB-[Al]-maga25 com o valor de 170,92 mmol de CO₂/mol de N presente no material, o que corresponde a 34% da capacidade máxima (500 mmol de CO₂/mol de N de acordo com a estequiometria da reação, Esquema 5), porém, ainda inferior ao material mais recentemente relatado na literatura por Wood *et al.*²¹⁰ (hidróxido duplo lamelar (LDH) modificado com aminopropil), capaz de adsorver praticamente 100% da capacidade total.

Estes testes são preliminares; os resultados foram obtidos sob fluxo de CO₂ diluído (5% em He). Além desses, outros parâmetros devem ser otimizados para que a capacidade máxima de adsorção de CO₂ ocorra. Entretanto, este teste já evidencia a funcionalidade dos materiais propostos na captura de gases ácidos que, apesar de inferior para a absorção de CO₂ de correntes gasosas na indústria de petróleo, por exemplo, estes sólidos apresentam em sua composição a magadiita/[Al]-magadiita, conhecidas por suas resistências mecânica, térmica e química.

CAPÍTULO VI

Conclusões

6.1. A formação da [Al]-magadiita

São poucos os trabalhos encontrados na literatura que relatam a inserção de heteroelementos nas lamelas da magadiita de forma direta. Alguns estudos visam a criação e o entendimento de sítios ácidos pela substituição isomórfica de silício por alumínio como o método de cristalização induzido por alumínio (AIC) desenvolvido no grupo. Entretanto, o controle da inserção de alumínio assim como sua localização no cristal não estavam bem elucidadas.

Nesse contexto, este trabalho mostrou um estudo sistemático da cristalização da [Al]-magadiita pelo monitoramento de cada etapa da síntese por DRX, IV-TF, TG e RMN de ^{29}Si e ^{27}Al . Após 24h de tratamento hidrotérmico, o gel amorfo se transforma em magadiita cristalina. Neste momento, alumínio já é inserido em sítios tetraédricos e, após mais 12h de tratamento hidrotérmico, [Al]-magadiita com boa cristalinidade é obtida. Este acompanhamento da síntese revelou que a nucleação ocorre a partir das espécies $[\text{SiO}_4]$ dissolvidas no gel precursor

envolvidas no processo de condensação, levando ao crescimento de cristais de magadiita. Ou seja, a primeira etapa de tratamento hidrotérmico serve essencialmente para a criação de sementes *in situ* do material a ser cristalizado. Com a adição da fonte de alumínio, os grupos Si-OH da superfície dos cristais formados reagem com o isopropóxido de alumínio, incorporando o heteroelemento à rede silícica.

Tendo elucidado a formação de [Al]-magadiita pelo método AIC, a cristalização induzida por semeadura *ex situ* (método SIC) mostrou que o isopropóxido de alumínio é hidrolisado quando adicionado ao gel e reage com as espécies de silício em solução, criando uma fase aluminossilicato que se liga aos grupos $\equiv\text{Si-OH}$ das sementes de magadiita adicionadas (*ex situ*).

Independentemente do método utilizado, os dados obtidos por XPS mostram que há um gradiente de concentração de alumínio ao longo do cristal em ambos os casos. O alumínio não é homogeneamente distribuído por todo o cristal de magadiita, existe a formação de uma estrutura do tipo 'core-shell' em que uma camada de aluminossilicato é formada sobre a semente silícica (podendo cobrir todo o cristal ou não) que contém todo o alumínio adicionado à síntese e, portanto, possui uma razão Si/Al diferente daquela nominal proposta durante a síntese e considerando que todo o silício na mistura reacional (reagentes e semente) reage com o alumínio, não somente os átomos de silício superficiais. Estes resultados levam a conclusão de que se trata de um sistema *core-shell* muito particular e cuja existência é relatada em silicatos pela primeira vez. Neste sólido, as lamelas silícicas são cobertas por camadas de aluminossilicato, ambas com estrutura cristalina da magadiita.

Além da presença de sítios ácidos moderados, a alternância entre os átomos de Si e Al é confirmada pela adsorção de CO, uma vez que não foram detectadas

espécies extra-rede de Al em ambos os materiais sintetizados pelo uso de semente *ex situ* (SIC-[Al]-maga15 e 30) assim como aquelas sintetizadas com sementes *in situ* (as AIC-[Al]-magadiitas descritas por Superti *et al.*⁸⁶).

6.2. A pilarização e funcionalização da [Al]-magadiita

Os silicatos lamelares têm grupos silanóis superficiais altamente reativos e são capazes de realizar troca iônica. Estas duas propriedades lhes permitem sofrer modificações químicas que podem inclusive favorecer a transformação de uma estrutura 2D para outra 3D por ativação de sua superfície. Na literatura, inúmeros trabalhos são encontrados referentes a modificação da superfície da lamela da magadiita como a sililação com diferentes grupos organossilanos, a pilarização com diferentes composições de pilares (Al, Ti, Si, etc), a desfoliação, entre outros. Porém, não se observam relatos sobre tais modificações usando formas contendo heteroelementos, como a [Al]-magadiita, por exemplo.

Frente a esta situação, [Al]-magadiita e magadiita puramente silícica foram submetidas a tais modificações. Os dados obtidos por DRX e IV-TF demonstraram que [Al]-magadiita pode ser modificada como a magadiita, preservando suas lamelas sem afetar sua estrutura ou composição. A introdução do CTA⁺ e subsequente pilarização pela hidrólise de TEOS entre as lamelas da [Al]-magadiita permitiu a formação de materiais mesoporos com significativa variação de área superficial e dimensões de poros, do mesmo modo como ocorreu quando as reações foram executadas usando magadiita. Quando o agente modificante é o grupo aminopropil (APTS) esses grupos orgânicos são incorporados diretamente à lamela dos silicatos, os quais passam a demonstrar atividade na captura de gases ácidos como o carbônico (mais evidenciado pela análise termogravimétrica na presença de

CO₂) assim como no caso dos materiais HIB-maga25 e HIB-[Al]-maga25 que apresentam características tanto do material pilarizado (TEOS) como do funcionalizado (APTS).

6.3. Conclusões gerais e perspectivas futuras

Este trabalho permitiu a compreensão da estrutura da [Al]-magadiita como um potencial catalisador bifuncional com dois tipos de reatores no mesmo cristal (*core-shell*). Tendo em mente o caminho pelo qual ocorreu esse processo, novos materiais, a partir de então, podem ser projetados de acordo com os requisitos catalíticos desejados. Outros elementos podem ser combinados e conferir ao silicato propriedades redox, ácidas, fotocatalíticas, etc, assim como a combinação dessas.

Além dessas modificações na sua estrutura cristalina, as lamelas da [Al]-magadiita são preservadas mesmo após suas superfícies serem modificadas por agentes pilarizantes e sililantes. Variadas concentrações, naturezas e tamanhos de cadeia de agentes modificantes podem ser empregados assim como diferentes surfactantes na etapa prévia de síntese desses materiais mesoporos e/ou funcionalizados, gerando sólidos funcionais para aplicações nas áreas de polimerização, cromatografia, catálise, separação e captura de gases e corantes, entre outras.

CAPITULO VII

Referências

-
- ¹ Krüger, H.; Kahleberg, V.; Kaindl, R.; *Solid State Sci.* 7 (2005) 1390.
- ² Shigeno, T.; Inoue, K.; Kimura, T.; Katada, N.; Niwa, M.; Kuroda, K.; *J. Mater Chem.* 13 (2003) 883.
- ³ Tuel, A.; Lorentz, C.; Gramlich, V.; Baerlocher, C.; *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 343.
- ⁴ Meier, W. M.; *Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind.* (1968) 10.
- ⁵ Giannetto, G.; *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editora Innovación Tecnológica, Caracas (1990).
- ⁶ Souza, P. S.; *Tecnologia das Argilas*, Editora da USP/Edgard Bluecher Ltda, São Paulo (1975).
- ⁷ Visconti, Y. S.; *Argilas e minerais afins*, Instituto de Tecnologia, Rio de Janeiro (1951).
- ⁸ Schiwieger, W.; Lagaly, G.; *Handbook of Layered Materials*, M. Dekker Inc, New York (2004).
- ⁹ Wang, Z.; Pinnavaia, T.; *J. Chem. Mater.* 10 (1998) 1820.
- ¹⁰ Eugster, H. P.; *Science* 157 (1967) 1177.
- ¹¹ Beneke, K.; Lagaly, G.; *Am. Mineral.* 62 (1977) 763.
- ¹² Gies, H.; Marler, B.; Vortmann, S.; Oberhagemann, U.; Bayat, P.; Krink, K.; Rius, J.; Wolf, I.; Fyfe, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* 21 (1998) 183.
- ¹³ Takahashi, N.; Tamura, H.; Mochizuki, D.; Kimura, T.; Kuroda, K.; *Langmuir* 23 (2007) 10765.
- ¹⁴ Hay, R. L.; *Contrib. Mineral. Petrol.* 17 (1968) 255.

-
- ¹⁵ Annehed, H.; Falth, L.; Lincoln, F. J.; *Z. Kristallogr.* 159 (1982) 203.
- ¹⁶ Beneke, K.; Thiesen, P.; Lagaly, G.; *Inorg. Chem.* 34 (1995) 900.
- ¹⁷ Beneke, K.; Lagaly, G.; *Am. Mineral.* 68 (1983) 818.
- ¹⁸ Park, K. W.; Jung, J. H.; Seo, H. J.; Kwon, O. Y.; *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 219.
- ¹⁹ Brenn, U.; Ernst, H.; Freude, D.; Herrmann, R.; Jähnig, R.; Karge, H. G.; Kärger, J.; König, T.; Mädlar, B.; Pingel, U. T.; Prochnow, D.; Schwieger, W.; *Microporous Mesoporous Mater.* 40 (2000) 43.
- ²⁰ Takahashi, N.; Kuroda, K.; *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14336.
- ²¹ Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C.; Lebeu, B.; Patarin, J.; *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093.
- ²² Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K. H.; *Cryst. Res. Technol.* 23 (1988) 1201.
- ²³ Mochizuki, D.; Shimojima, A.; Kuroda, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12082.
- ²⁴ Kim, S. J.; Lee, G.; Ryu, Y. K.; Yu, Y. B.; *Res. Chem. Intermed.* 38 (2012) 1191.
- ²⁵ Kawai, A.; Urabe, Y.; Itoh, T.; Mizukami, F.; *Mater. Chem. Physics* 122 (2010) 269.
- ²⁶ Arroyabe, E.; Kaindl, R.; Többens, D. M.; Kahlenberg, V.; *Inorg. Chem.* 48 (2009) 11929.
- ²⁷ Ray, S. S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539.
- ²⁸ Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D.; *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119.
- ²⁹ Almond, G. G.; Harris, R. K.; Franklin, K. R.; *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 681.
- ³⁰ Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K.; *Handbook of Layered Materials*, M. Dekker Inc., New York (2004).
- ³¹ Schwieger, W.; Heyer, W.; Berck, K.H.; *Anorg. Allg. Chem.* 559 (1988) 191.
- ³² Huang, Y.; Jiang, Z.; Schweiger, W.; *Chem. Mater.* 11 (1999) 1210.
- ³³ Lagaly, G.; Klaus, B.; Weiss, A.; *Am. Mineral.* 60 (1973) 663.
- ³⁴ Crone, I. A.; Franklin, K. R.; Graham, P.; *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 2007.
- ³⁵ Wang, Z.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* 8 (1998) 2200.
- ³⁶ Kooli, F.; Mianhui, L.; Alshahateet, S.F.; Chen F., Yinghuai, Z.; *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 926.
- ³⁷ Rojo, J. M.; Sanz, J.; Ruiz-Hitzky, E.; Serratos, J. M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540 (1986) 639.
- ³⁸ Wang, S. F.; Lin, M. L.; Shieh, Y. N.; Wang, Y. R.; Wang, S. J.; *Ceramics International* 33 (2007) 681.
- ³⁹ Fudala, A.; Kiricsi, I.; *React. Kinet. Catal. L.* 65 (1998) 47.
- ⁴⁰ Jeong, S. Y.; Kwon, O. Y.; Suh, J. K.; Jin, H.; Lee, J. M.; *J. Colloid Interf. Sci.* 175 (1995) 253.
- ⁴¹ Brindley, G. W.; *Am. Mineral.* 54 (1969) 1583.
- ⁴² McAtee, J. L.; House, R.; Eugster, H. P.; *Amer. Mineral.* 53 (1968) 2061.

-
- ⁴³ Schwieger, W.; Heidemann, D.; Berck, K.H.; *Rev. Chim. Miner.* 22 (1985) 639.
- ⁴⁴ Pinnavaia, T. J.; Johnson, L. D.; Lipsicas, M. J.; *Solid State Chem.* 63 (1986) 118.
- ⁴⁵ Brand, A.; Schwieger, W.; Berck, K. H.; *Rev. Chim. Miner.* 24 (1987) 564.
- ⁴⁶ Garces, J. M.; Rocke, S. C.; Crowder, C. E.; Hasha, D. L.; *Clays Clay Miner.* 36 (1988) 409.
- ⁴⁷ Almond, G. G.; Harris, R. K.; Franklin, K. R.; *Chem. Commun.* (1994) 851.
- ⁴⁸ Komori, Y.; Miyoshi, M.; Hayashi, S.; Sugahara, Y.; Kuroda, K.; *Clays and Clay Miner.* 48 (2000) 632.
- ⁴⁹ Almond, G. G.; Harris, R. K.; Franklin, K. R.; Graham, P.; *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 843.
- ⁵⁰ Rojo, J. M.; Hitzky, E. R.; Serratos, J. M.; *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 807.
- ⁵¹ Binette, M. J.; *Nouveaux matériaux nanocomposites dérivés des polysilicates lamellaires*, PhD thesis, University of Ottawa, 1999.
- ⁵² Schwieger, W.; Poh, K.; Brenn, U.; Fyfe, C. A.; Grondey, H.; Fu, G.; Kokotailo, G. T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 47.
- ⁵³ Pal-Borbely, G.; Auroux, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 55.
- ⁵⁴ Stubican, V.; Roy, R.; *Amer. Mineral.* 46, 1961, 32.
- ⁵⁵ Barrer, R. M.; *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press: London (1982).
- ⁵⁶ Delgas, W. N.; Garten, R. L.; Boudart, M. J.; *Phys Chem.* 73 (1969) 2970.
- ⁵⁷ Datka, J.; Abramowicz, T.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (1994) 2417.
- ⁵⁸ Lewis, D. W.; Catlow, R. A.; Sankar, G.; Carr, S. W.; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2377.
- ⁵⁹ Yelon, W. B.; Xie, D.; Newsam, J. M.; Dunn, J.; *Zeolites* 10 (1990) 553.
- ⁶⁰ Gianetto, G.; Monque, R.; Perez, J.; Papa, J.; Garcia, L.; *Zeolites* 13 (1993) 557.
- ⁶¹ Chandwadkar, A. J.; Abdulla, R. A.; Hedge, S. G.; Nagy, J. B.; *Zeolites* 13 (1993) 470.
- ⁶² Bordiga, S.; Coluccia, S.; Lamberti, C.; Marchese, L.; Zecchina, A.; Boscherini, F.; Buffa, F.; Genoni, F.; Leofanti, G.; Petrini, G.; Vlaic, G.; *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4125.
- ⁶³ Corma, A.; Cambor, M. A.; Esteve, P.; Martinez, A.; Pérez-Pariente, J.; *J. Catal.* 145 (1994) 151.
- ⁶⁴ Lopez, A.; Soulard, M.; Guth, J. L.; *Zeolites* 10 (1990) 134.
- ⁶⁵ Kosslick, H.; Tuan, V. A.; Fricke, R.; Peuker, C.; Pilz, W.; Storek, W.; *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5678.
- ⁶⁶ Vorbeck, G.; Janchen, J.; Parlitz, B.; Scheider, M.; Fricke, R.; *Chem. Commun.* (1994) 123.

-
- ⁶⁷ Mal, N. K.; Ramaswamy, V.; Ganapathy, S.; Ramaswamy, A.V.; *Chem. Commun.* (1994) 1933.
- ⁶⁸ Kornatowski, J.; Sychev, M.; Goncharuk, V.; van Baur, W. H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65 (1991) 581.
- ⁶⁹ Pastore, H. O.; Stein, E.; Davanzo, C. U.; Vichi, E. J. S.; Nakamura, O.; Baesso, M.; Silva, E. C.; Vargas, H.; *Chem. Commun.* (1990) 772.
- ⁷⁰ Spoto, G.; Bordiga, S.; Garrone, E.; Ghiotti, G.; Zecchina, A.; *J. Mol. Catal.* 74 (1992) 175.
- ⁷¹ Cichocki, A.; Datka, J.; Olech, A.; Piwowarska, Z.; Michalik, M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 753.
- ⁷² Lobo, R. F.; Davis, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 3766.
- ⁷³ Axon, S. A.; Klinowski, J.; *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1929.
- ⁷⁴ Pauling, L.; *Z. Kristallogr.* 74 (1930) 213.
- ⁷⁵ Romannikov, V. N.; Chumachenko, L. S.; Mastikhin, V. M.; Ione, K. G.; *J. Catal.* 94 (1985) 508.
- ⁷⁶ Bedard, R. L.; Wilson, S. T.; Vail, L. D.; Bennett, J. M.; Flanigen, E. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49A (1989) 375.
- ⁷⁷ Jiang, T.; Ozin, G. A.; Bedard, R. L.; *Adv. Mater.* 6 (1994) 860.
- ⁷⁸ Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, A. M.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- ⁷⁹ Lok, B. M.; Messina, A. M.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M.; US pat. 4.440.871, 1984.
- ⁸⁰ Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 103.
- ⁸¹ Eckehart, R.; Kleinschmit, P.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim (2001).
- ⁸² Dixit, L.; Rao, T. S. R. P.; *Appl. Spectroscopy Rev.* 31 (1996) 369.
- ⁸³ Haw, J. F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5431.
- ⁸⁴ Dompas, D. H.; Mortier, W. J.; Kenter, O. C. H.; Janssen, M. J. G.; Verduijn, J. P.; *J. Catal.* 219 (1991) 19.
- ⁸⁵ Sanderson, R. T.; *J. Chem. Edu.* (1952) 539.
- ⁸⁶ Superti, G. B.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; Bordo, A.; Bisio, C.; Marchese, L.; *Chem. Mater.* 19 (2007) 4300.
- ⁸⁷ Goldschmit, V. M.; *J. Chem. Soc.* (1937) 655.
- ⁸⁸ Pál-Borbely, G.; Beyer, H. K.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; *Micropor. Mater.* 11 (1997) 45.
- ⁸⁹ Schwioger, W.; Pohl, K.; Brenn, U.; Fyfe, C. A.; Grondey, H.; Fu, G.; Kokotailo, G. T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 47.

-
- ⁹⁰ Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Casapu, M.; Tissler, A.; Althoff, R.; *Appl. Catal. B* 101 (2011) 649.
- ⁹¹ Corma, A.; *Chem. Rev.* 99 (1995) 559.
- ⁹² Farneth, W. E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.* 95 (1995) 615.
- ⁹³ Dondur, V.; Rakic, V.; Damjanovic, L.; Auroux, A.; Serb, J.; *Chem. Soc.* 70 (2005) 457.
- ⁹⁴ Einschens, R. P.; Pliskin, W. A.; Francis, S. A.; *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1786.
- ⁹⁵ Zecchina, A.; Scarano, D.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Lamberti, C.; *Adv. Catal.* 46 (2001) 265.
- ⁹⁶ Willner, H.; Aubke, F.; *Angew. Chem.* 36 (1997) 2403.
- ⁹⁷ Lupinetti, A. J.; Strauss, S. H.; Frenking, G.; *Prog. Inorg. Chem.* 49 (2001) 1.
- ⁹⁸ Cariati, E.; Roberto, D.; Ugo, R.; Lucenti, E.; *Chem. Rev.* 103 (2003) 3707.
- ⁹⁹ Marchese, L.; Bordiga, S.; Coluccia, S.; Martra, G.; Zecchina, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89(18) (1993) 3483.
- ¹⁰⁰ Frache, A.; Cadoni, M.; Bisio, C.; Marchese, L.; Mascarenhas, A.J.S.; Pastore, H.O.; *Langmuir* 18 (2002) 6875.
- ¹⁰¹ Bordiga, S.; Platero, E.; Otero, C.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; *J. Catal.* 137 (1992) 179.
- ¹⁰² Bordiga, S.; Lamberti, C.; Geobaldo, F.; Zecchina, A.; Palomino, G. T.; Otero, C.; *Langmuir* 11 (1995) 527.
- ¹⁰³ Ferrari, A. M.; Huber, S.; Knozinger, H.; Neymann, K. M.; Rosch, N.; *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 4548.
- ¹⁰⁴ Ewing, G. E.; *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2250.
- ¹⁰⁵ Bolis, V.; Barbaglia, A.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 9970.
- ¹⁰⁶ Lamberti, C.; Zecchina, A.; Groppo, E.; Bordiga, S.; *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4951.
- ¹⁰⁷ Travalloni, L.; Gornes, A. C. L.; Gaspar, A. B.; Silva, M. A. P.; *Cat. Today* 133 (2008) 406.
- ¹⁰⁸ Sazama, P.; Dedecek, J.; Gabova, V.; Wichterlova, B.; Spoto, G.; Bordiga, S.; *J. Catal.* 254 (2008) 180.
- ¹⁰⁹ Sad, M. E.; Padro, C. L.; Apesteguia, C. R.; *Cat. Today* 133 (2008) 720.
- ¹¹⁰ Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A.; *Cat. Today* 133 (2008) 673.
- ¹¹¹ Kerr, G. T. J.; *Phys. Chem.* 72 (1968) 1385.
- ¹¹² Kasahara, S.; Itabashi, K.; Igawa, K.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 185.
- ¹¹³ Edelman, R. D.; Kudalkar, D. V.; Ong, T.; Warzywoda, J.; Thompson, R. W.; *Zeolites* 9 (1989) 496.
- ¹¹⁴ Gora, L.; Thompson, R. W.; *Zeolites* 15 (1995) 526.

-
- ¹¹⁵ Gora, L.; Streletzky, K.; Thompson, R. W.; Phillis, G. D. G.; *Zeolites* 18 (1997) 119.
- ¹¹⁶ Thompson, R.; Karge, H. G.; Weitkamp, J.; *Molecular Sieves Synthesis*; Springer: New York (1998).
- ¹¹⁷ Kamimura, Y.; Chaikittisilp, W.; Itabashi, K.; Shimojima, A.; Okubo, T.; *Chem. Asian J.* 5 (2010) 2182.
- ¹¹⁸ Yokoi, T.; Yoshioka, M.; Imai, H.; Tatsumi, T.; *Angew. Chem.* 48 (2009) 9884.
- ¹¹⁹ Iyoki, K.; Kamimura, Y.; Itabashi, K.; Shimojima, A.; Okubo, T.; *Chem. Lett.* 39 (2010) 730.
- ¹²⁰ Wu, Z.; Song, J.; Li, Y.; Ren, L.; Xiao, F. S.; *Chem. Mater.* 20 (2008) 357.
- ¹²¹ Majano, G.; Darwiche, A.; Mintova, S.; Valtchev, V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7084.
- ¹²² Iwasaki, T.; Kuroda, T.; Ichio, S.; Satoh, M.; Fujita, T.; *Chem. Eng. Commun.* 193 (2006) 69.
- ¹²³ Kamimura, Y.; Tanahashi, S.; Itabashi, K.; Sugawara, A.; Wakihara, T.; Shimojima, A.; Okubo, T.; *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 744.
- ¹²⁴ Alberti, G.; Bein, T.; *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 1st ed. Italy, 1996.
- ¹²⁵ Ray, S. S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539.
- ¹²⁶ Ramos, F. S. O.; *Estruturas 3D a partir de estruturas 2D: Transformações hidrotérmica e topotática*, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2011.
- ¹²⁷ Park, K. W.; Jung, J. H.; Kim, S. K.; Kwon, O. Y.; *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 251.
- ¹²⁸ Mochizuki, D.; Shimojima, A.; Imagawa, T.; Kuroda, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7183.
- ¹²⁹ Gies, H.; Müller, U.; Yilmaz, B.; Tatsumi, T.; Xie, B.; Xiao, F.-S.; Bao, X.; Zhang, W.; De Vos, D.; *Chem. Mater.* 23 (2011) 2545.
- ¹³⁰ Schwieger, S.; Selvam, T.; Gravenhorst, O.; Pfänderb, N.; Schlöglb, R.; Maband, G. T. P.; *J. Phys. Chem. Solid.* 65 (2004) 413.
- ¹³¹ Pergher, S.; Detoni, C.; Mignoni, M. L.; *Materiais Lamelares Pilarizados: preparação, caracterização, propriedades e aplicações*. Edifapes (2005).
- ¹³² Wang, S. F.; Lin, M. L.; Shieh, Y. N.; Wang, Y. R.; Wang, S. J.; *Ceramics Inter.* 33 (2007) 681.
- ¹³³ Iler, R. K.; *The chemistry of Silica*, Wiley-Interscience Publication, New York (1979).
- ¹³⁴ Takahashi, N.; Hata, H.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.* 22 (2010) 3340.
- ¹³⁵ Ide, Y.; Iwasaki, S.; Ogawa, M.; *Langmuir* 27 (2011) 2522.
- ¹³⁶ Vieira, R. B.; Pastore, H. O.; em preparação.

- ¹³⁷ Arroyabe, E.; Kaindl, R.; Töbrens, D. M.; Kahlenberg, V.; *Inorg. Chem.* 48 (2009) 11929.
- ¹³⁸ Barrer, R. M., MacLeod, D. M.; *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1290.
- ¹³⁹ Pinnavaia, T. J.; *Nature* 220 (1983) 365.
- ¹⁴⁰ Wang, Z., Lau T., Pinnavaia T. J.; *Chem. Mater.* 8 (1996) 2200.
- ¹⁴¹ Wang, Z., Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* 10 (1998) 1820.
- ¹⁴² Zhu, H. Y., Ding, Z., Lu, C. Q., Lu, G. Q.; *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 165.
- ¹⁴³ Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K.; *Chem. Commun.* 8 (1993) 680.
- ¹⁴⁴ Moura, H. M.; Bonk, F. A.; Pastore, H. O.; *Eur. J. Mineral.* 24 (2012) 903.
- ¹⁴⁵ Pires, J.; Araujo, A. C.; Carvalho, A. P.; Pinto, M. L.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Castellanos, R.; *J. Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 175.
- ¹⁴⁶ Polverejan, M.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* 12 (2000) 2698.
- ¹⁴⁷ Galarneau, A.; Barodawalla, A.; Pinnavaia, T. J.; *Nature* 374 (1995) 529.
- ¹⁴⁸ Nakatsuji, M.; Ishii, R.; Wang, Z.M.; Ooi, K.; *J. Colloid Interface Sci.* 272 (2004) 158.
- ¹⁴⁹ Pichowicz, M.; Mokaya, R.; *Chem. Commun.* (2001) 2100.
- ¹⁵⁰ Ishii, R.; Nakatsuji, M.; Ooi, K.; *Microporous Mesoporous Mater.* 79 (2005) 111.
- ¹⁵¹ Ishii, R.; Ikeda, T.; Itoh, T.; Ebina, T.; Yokoyama, T.; Hanaoka, T.; Mizukami, F.; *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 4035.
- ¹⁵² Ferreira, P.; Nunes, C. D.; Pires, J.; Carvalho, A. P.; Brandao, P.; Rocha, J.; *Mater. Sci. Forum* 516 (2006) 470.
- ¹⁵³ Nunes, C. D.; Pires, J.; Carvalho, A. P.; Calhorda, M. J.; Ferreira, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2007) 612.
- ¹⁵⁴ Kosuge, K.; Singh, P. S.; *Chem. Mater.* 12 (2000) 421.
- ¹⁵⁵ Kim, M. H.; Ko, Y.; Kim, S. J.; Uh, Y. J.; *Appl. Catal. A* 210 (2001) 345.
- ¹⁵⁶ Mochizuki, D.; Kowata, S.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.* 18 (2006) 5223.
- ¹⁵⁷ Wirth, M. J., Fairbank, R. W. P., Fatunmbi, H. O.; *Science* 275 (1997) 44.
- ¹⁵⁸ Soler-Illia, G. J. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093.
- ¹⁵⁹ Ruiz-Hitzky E.; Rojo, J. M.; *Nature* 287 (1980) 28.
- ¹⁶⁰ Ruiz-Hitzky E.; Rojo, J. M.; Lagaly, G.; *Colloid Polym. Sci.* 263 (1985) 1025.
- ¹⁶¹ Beneke, K.; Lagaly, G.; *Am. Mineral.* 68 (1983) 818.
- ¹⁶² Kwon, O.Y.; Jeong, S.Y.; Seo, J.K.; Ryu, B. H.; Lee, J. M.; *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 677.
- ¹⁶³ Shimojima, A.; Mochizuki, D.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.* 13 (2001) 3603.
- ¹⁶⁴ Okutomo, S.; Kuroda, K.; Ogawa, M.; *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 253.
- ¹⁶⁵ Ogawa, M.; Okutomo, S.; Kuroda, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 7361.
- ¹⁶⁶ Yanagisawa, T.; Kuroda, K.; Kato, C.; *React. Solids* 5 (1988) 167.
- ¹⁶⁷ Thiesen, P. H.; Beneke, K.; Lagaly, G.; *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3010.

-
- ¹⁶⁸ Isoda, K.; Kuroda, K.; *Chem. Mater.* 12 (2000) 1702.
- ¹⁶⁹ Wang, S. F.; Lin, M. L.; Shieh, Y. N.; Wang, Y. R.; Wang, S. J.; *Ceramics International* 33 (2007) 681.
- ¹⁷⁰ Zhu, H. Y.; Ding, Z.; Lu, C. Q.; Lu, G. Q.; *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 165.
- ¹⁷¹ Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*, 4ª edição, Porto Alegre, Bookman (2008).
- ¹⁷² Smart, L.; Moore, E. A.; *Solid State Chemistry: An Introduction*, 4th edition, New York: CRC Press LLC (2012).
- ¹⁷³ Kahn, H.; Difrração de Raios-X. Apostila EPUSP. Disponível em http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf acesso em 20/01/2013.
- ¹⁷⁴ Stuart, B.; George, B.; McIntyre, P.; *Modern infrared spectroscopy*, New York: CRC Press LLC (1998).
- ¹⁷⁵ Sala, O.; *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*, São Paulo: Editora Unesp (1996).
- ¹⁷⁶ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, New York (1997).
- ¹⁷⁷ Flanigen, E. M.; Khatami, H.; *Adv. Chem. Series* 101 (1971) 201.
- ¹⁷⁸ Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwieger, W.; *Chem. Mater.* 11 (1999) 1210.
- ¹⁷⁹ Stejskal, E. D.; Memory, J. D.; *High-Resolution NMR in the Solid State*, Oxford University Press, New York (1994).
- ¹⁸⁰ Pople, J. A.; Schneider, W. G.; Bernstein, H. J.; *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, New York (1959).
- ¹⁸¹ Haines, P. J.; *Thermal methods of analysis: principles, application and problems*. London: Chapman & Hall (1995).
- ¹⁸² Wendlandt, W. W.; *Thermal analysis*, New York: Wiley (1986).
- ¹⁸³ Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D.; *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics (1995).
- ¹⁸⁴ Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press., London (1982).
- ¹⁸⁵ Web, P. A.; Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instruments Corp.; Norcross (1997).
- ¹⁸⁶ Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M.; *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer, Holanda (2004).
- ¹⁸⁷ McCulloch, L.; *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2453.
- ¹⁸⁸ Eypert-Blaison, C.; Michot, L. J.; Humbert, B.; Pelletier, M.; Villières, F.; *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 730.

-
- ¹⁸⁹ Laughlin, R. B.; Joannopoulos, J. D.; *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2942.
- ¹⁹⁰ Eypert-Blaison, C.; Sauzèat, E.; Pelletier, M.; Michot, L. J.; Villières, F.; Humbert, B.; *Chem. Mater.* 13 (2001) 1480.
- ¹⁹¹ Poinignon, C.; Yvon, J.; Mercier, R.; *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 253.
- ¹⁹² Dailey, J. S.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* 4 (1992) 855.
- ¹⁹³ http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/Nucleation.htm acesso em 21/01/2013.
- ¹⁹⁴ Schoeman, B. J.; *Zeolites* 18 (1997) 97.
- ¹⁹⁵ Thompson, R. W.; *Molecular Sieves, Science and Technology*, 1 (1998) 21.
- ¹⁹⁶ Mackenzie, K. J. D.; Smith, M. E.; *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, Pergamon, UK (2002).
- ¹⁹⁷ Engelhardt, G.; Michel, D.; *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York (1987).
- ¹⁹⁸ Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; Kunkeler, P.; Bekkum, H.; Kentgens, A. P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12842.
- ¹⁹⁹ Wagner, C. D.; Passoja, D. E.; Hillery, H. F.; Kinisky, T. G.; Six, H. A.; Jansen, W. T.; Taylor, J. A.; *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (1982) 933.
- ²⁰⁰ http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/iza-sc/ftc_tm.xsl?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=LTA&-find acesso em 21/01/2013.
- ²⁰¹ Zecchina, A.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Scarano, D.; Petrini, G.; Leonfanti, G.; Padovan, M.; Otero, A. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 2959.
- ²⁰² Knozinger, H.; Ratnasamy, P.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1978) 17.
- ²⁰³ Ewing, G. E.; *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 2250.
- ²⁰⁴ Jang, G. J.; Person, W. B.; Brown, K. G.; *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1201.
- ²⁰⁵ Zecchina, A.; Arean, C. O.; *Chem. Soc. Rev.* 3 (1996) 187.
- ²⁰⁶ Zecchina, A.; Platero, E. E.; Arean, C. O.; *J. Catal.* 107 (1987) 244.
- ²⁰⁷ Ferreira, R. B.; Silva, C. R.; Pastore, H. O.; *Langmuir* 24 (2008) 14215.
- ²⁰⁸ Kubies, D.; Jerome, R.; Grandjean, J.; *Langmuir* 18 (2002) 6159.
- ²⁰⁹ Simonutti, R.; Comotti, A.; Bracco, S.; Sozzani, P.; *Chem. Mater.* 13 (2001) 771.
- ²¹⁰ Wang, J.; Stevens, L. A.; Drage, T. C.; Wood, J.; *Chem. Eng. Sci.* 68 (2012) 424.