

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade

MARCELO LUIS MIGNONI

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Doutor em
Química junto ao Programa de Pós-
Graduação em Química do Instituto de
Química da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul.

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Orientador

Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão
Co-orientadora

Porto Alegre, 03/2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade

MARCELO LUIS MIGNONI

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor em Química
junto ao programa de pós- graduação do
Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Orientador

Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão
Co-orientadora

Porto Alegre, 13/03/2012

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 08/2008 e 03/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Roberto Fernando de Souza e Co-orientação da Professora Doutora Katia Bernardo Gusmão. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Profa. Dra. Sibeles Berenice Castellã Pergher
UFRN



Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG



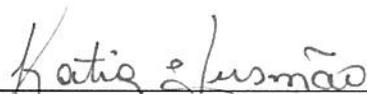
Prof. Dr. Edison Valmir Benvenuti
UFRGS



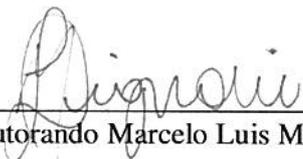
Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
UFRGS



Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
UFRGS - Orientador



Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão
UFRGS - Co-orientadora



Doutorando Marcelo Luis Mignoni

À minha querida mãe Palmira Serafin Mignoni.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho normal”
(Albert Einstein)

Agradecimentos

Primeiramente a minha mãe Palmira Serafin Mignoni, pelo esforço, pelo carinho, pela educação, e compreensão durante estes anos de estudos. A meu pai ‘in memoriam’ Vanir José Mignoni, sei que de alguma maneira ou de outra sempre esteve ao meu lado.

A minha eterna mestra, a profa. Dra. Sibeles Pergher por ter me iniciado na arte da ciência, da pesquisa, tendo me mostrado que o céu fica logo ali, e, ele não é o limite! Esta busca pelo conhecimento, pelo novo, por fazer diferente. Uma construção só fica em pé se a base for boa, agradeço a você profa. Sibeles por ser minha base.

Aos meus orientadores, prof. Dr. Roberto Fernando de Souza e a profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão. Já fiz o agradecimento pelos dois anos de mestrado, agora venho agradecer novamente por tudo e por mais estes anos de doutoramento. E agradeço quantas vezes se fará necessário, pois vocês são os pilares do meu conhecimento. Obrigado pelo conhecimento que me passaram, pela dedicação e amizade, pelas horas de discussões científicas, e pelas discussões não “tão científicas”. Agora, eu sei a resposta que há cinco anos fiquei com dúvida em responder: Sim! Podem confiar.

Aos meus amigos de pesquisa, risadas, churrascos, reuniões, congressos etc.. (não sabendo definir com minhas palavras recorri ao dicionário: Amigo; 1. Que tem gosto por alguma coisa; apreciador. 2. Aliado. 3. Colega, companheiro), Camila, Diego, Eliana, Marcéo, Marcela, Daniel, Bárbara, Jones, Fernanda, Édson, Kácris, Adão, Jackson, Ana Helena, Enéderson, Cristiano, Tatiana, Marcelo S, Raoní, Janine, Rubens, Mauro, enfim a todos que de alguma ou outra maneira fizeram parte destes anos, dos laboratórios K110, K119, K121, K102, K208B, K108, K106.

A profa. Dra. Michèle O. de Souza, pela amizade, pela ajuda nas discussões de resultados e pela ajuda nas análises de MEV.

A Francine Bertella, da URI-Erechim, pelas análises de B.E.T.

Ao Sr. Otelo, do Instituto de Física, pelas análises de DRX.

Ao Instituto de Química e a UFRGS pela oportunidade de realizar este trabalho.

A todos que fazem parte desta realização.

Muito Obrigado.

Lista de trabalhos publicados

- Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeolites obtained using ionic liquids as templates, *Applied Catalysis A: General* 374 (2010) 26–30.
- Spherical zeolite ZSM-5 as support for ethylene polymerization. In: 2nd Brazilian Workshop on Olefin Polymerization, 2010, Bento Gonçalves.
- Nickel oligomerization catalysts heterogenized in Beta zeolite. In: 2nd Brazilian Workshop on Olefin Polymerization, 2010, Bento Gonçalves.
- Líquido iônico como direcionador de estrutura na síntese de diferentes zeólitas. In: XVIII Encontro de química da região sul, 2010, Curitiba-PR.
- Síntese da zeólita ZSM-5 empregando líquido iônico como direcionador de estrutura. In: 15 Congresso Brasileiro de Catálise e 5 Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Armação dos Búzios.
- Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxydes catalysed by Beta zeolites containing dialkylimidazolium ionic liquids, In: 11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization. 11th ICCDU Program & Abstracts, 2011, Dijon. 11th International Conference on Carbon Dioxide Utilization. 11th ICCDU Program & Abstracts., 2011.

Pedido de patente

- Processo de preparação de zeólitas utilizando líquidos iônicos como direcionadores de estrutura 2010. (INPI sob o número PI1001211-7).
- Processo para a preparação de carbonatos cíclicos 2010. (INPI sob o número 02010091432)

Sumário

<i>Agradecimentos</i>	v
<i>Lista de trabalhos publicados</i>	vi
<i>Lista de Figuras</i>	x
<i>Lista de Tabelas</i>	xvi
<i>Reagentes Utilizados</i>	xvii
<i>Lista de Abreviaturas</i>	xix
<i>Resumo</i>	xx
<i>Abstract</i>	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Líquidos Iônicos.....	2
2.2 Zeólitas.....	6
2.2.1 Histórico.....	6
2.2.2 Estruturas e classificações das zeólitas.....	8
2.2.3 Formação e ocorrência de zeólitas naturais.....	11
2.2.4 Introdução à síntese de zeólitas.....	12
2.2.5 Relação SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15
2.2.6 Temperatura de síntese, agitação e pressão.....	16
2.2.7 Influência do pH.....	16
2.2.8 Tempo de síntese.....	17
2.2.9 Direcionadores de estrutura e templates utilizados nas sínteses de zeólitas....	17
2.2.10 Mecanismo de cristalização das zeólitas.....	19
2.3 Síntese Hidrotérmica e Síntese Solvotérmica.....	23
2.3.1 Síntese Inotérmica.....	27
2.4 Zeólita A.....	30
2.5 Zeólita ZSM-5.....	31
2.6 Zeólita Beta.....	34
2.7 Zeólita ZSM-35.....	36
2.8 Aplicação industrial das zeólitas.....	38
2.9 Encapsulação de metais de transição, ou compostos organometálicos nas cavidades de zeólitas: Barco-na-garrafa (<i>ship in a bottle</i>).....	41

2.10	Reações catalíticas utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta e Zirconocenos..	42
2.10.1	Reações de oligomerização utilizando complexos do tipo Ziegler-Natta.....	42
2.10.2	Reações de polimerização utilizando catalisadores metallocênicos.....	43
3	OBJETIVOS.....	46
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	47
4.1	Síntese dos Líquidos Iônicos, Zeólitas e Complexos utilizados.....	47
4.1.1	Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.....	48
4.1.2	Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	48
4.1.3	Síntese do cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio.....	49
4.1.4	Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio.....	50
4.1.5	Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio.....	51
4.1.6	Síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.....	52
4.2	Síntese de Zeólitas utilizando Líquidos Iônicos como direcionadores de estrutura.....	53
4.3	Definição da nomenclatura utilizada para a identificação das amostras de zeólitas sintetizadas.....	54
4.4	Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.....	54
4.4.1	Síntese do complexo bis(acetonitrila)dibromoníquel(II).....	65
4.4.2	Síntese do complexo dibromo-bis-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II).....	55
4.4.3	Síntese do complexo dibromo-bis-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II) heterogeneizado em zeólita.....	56
4.4.4	Heterogeneização do complexo dicloro-bis-(ciclopentadienil)zircônio (IV) (Cp ₂ ZrCl ₂) em zeólita.....	57
4.5	Reações Catalíticas.....	57
4.5.1	Reações de oligomerização.....	57
4.5.2	Reações de polimerização.....	58
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₄ MI]Cl com uma relação Si/Al igual a 1.....	62
5.2	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₄ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 8.....	69
5.3	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₄ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 20.....	74

5.4	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₄ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 50.....	84
5.5	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₄ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 120.....	91
5.6	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₄ MI]BF ₄ e uma relação Si/Al igual a 50.....	98
5.7	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₈ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 50.....	99
5.8	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₁₀ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 20.....	102
5.9	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₁₀ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 50.....	106
5.10	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₁₂ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 50.....	110
5.11	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₁₆ MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 50.....	111
5.12	Síntese de Zeólitas versus concentração micelar crítica dos LI's.....	117
5.13	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₁₀ MI]Cl em concentração abaixo da CMC e relação Si/Al igual a 50.....	117
5.14	Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C ₁₂ MI]Cl em concentração abaixo da CMC e uma relação Si/Al igual a 50.....	122
5.15	Aplicação das Zeólitas sintetizadas em reações de oligomerização.....	126
5.16	Reações de polimerização do eteno utilizando a zeólita ZSM-5 como suporte.....	129
6	CONCLUSÕES.....	133
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

Lista de Figuras

Figura 1. Reação entre o cloreto de 1,3-dialquilimidazólio e tricloreto de alumínio.	4
Figura 2. Trabalhos publicados com o tema “ <i>ionic liquid for synthesis of zeolite</i> ” segundo o “ <i>web of science</i> ”	5
Figura 3. Zeólita estilbita descrita por Cronstedt (20x)	6
Figura 4. Representação das unidades de construção secundárias das zeólitas.....	8
Figura 5. Representação das zeólitas sintetizadas através da caixa sodalita	9
Figura 6. Correlação do tamanho de poro de algumas zeólitas com algumas moléculas	11
Figura 7. Número de trabalhos sobre síntese de zeólitas publicados no “ <i>web of science</i> ” entre os anos de 2000 a 2011.....	14
Figura 8. Modelo de equilíbrio de Lowe para a síntese de zeólitas	16
Figura 9. Representação da evolução do processo de cristalização das zeólitas	20
Figura 10. Mecanismo de cristalização de zeólitas: formação de partículas a partir do gel de síntese	21
Figura 11. Representação da evolução da ordem de síntese desde (a) a fase preliminar amorfa, (b) da fase secundária amorfa e (c) o produto final cristalino	23
Figura 12. Síntese hidrotérmica de zeólitas. As matérias-primas (ligações Si-O e Al-O) são convertidas em meio aquoso no produto cristalino (ligações Si-O-Al)	24
Figura 13. Mecanismo “mão-na-luva” da síntese hidrotérmica de zeólitas	26
Figura 14. Zeólitas SIZ- <i>n</i> sintetizadas utilizando LI em síntese ionotérmica	27
Figura 15. TON e MFI obtidas utilizando uma mistura de brometo e hidróxido de 1-butil-3-metilimidazólio	28
Figura 16. Utilização de um líquido iônico com um ânion quiral induz a formação de uma estrutura (MOF) com quiralidade	29
Figura 17. Representação das diferentes estruturas sintetizadas utilizando diferentes LI's.	30
Figura 18. Representação da estrutura da zeólita A.....	31
Figura 19. MEV dos cristais da zeólita A	31
Figura 20. Mecanismos sugeridos para a formação da zeólita ZSM-5: (a) via abertura do anel e polimerização do duplo anel de 5 membros, e (b) nucleação pelas unidades secundárias de construção seguida do crescimento através da adição de unidades monoméricas TO ₂	32
Figura 21. Representação da proposta de seqüência do processo de montagem da estrutura das unidades da zeólita ZSM-5.....	33
Figura 22. Representação da estrutura característica da zeólita ZSM-5	33

Figura 23. Morfologia da zeólita ZSM-5 obtida por H.Feng	34
Figura 24. Representação da morfologia “novelo de lã” para a zeólita ZSM-5	34
Figura 25. Polimorfos A, B e C da zeólita Beta	35
Figura 26. Representação da zeólita Beta obtida na forma de esferas: (a) esferas e (b) superfície das esferas.....	35
Figura 27. Representação da zeólita Beta obtida (a) sem agitação e (b) sob agitação	36
Figura 28. Representação da estrutura da zeólita ZSM-35	37
Figura 29. Imagens de MEV de (A) do material sinterizado, (B) plano de visualização do disco da ZSM-35 e (C) visão transversal do disco da ZSM-35.....	37
Figura 30. Representação dos tipos de seletividade em zeólitas.	38
Figura 31. Seletividade proporcionada por zeólitas em oxidação catalítica.	40
Figura 32. Representação do ciclo catalítico para a oxidação Baeyer-Villiger, utilizando peróxido de hidrogênio catalisada pela zeólita Sn-Beta.....	41
Figura 33. Representação do mecanismo de oligomerização via metal-hidreto	43
Figura 34. Representação dos complexos metalocênicos	44
Figura 35. Representação do mecanismo de reação de polimerização utilizando um catalisador metalocênico	45
Figura 36. Fluxograma idealizado das sínteses realizadas neste trabalho.....	47
Figura 37. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.	48
Figura 38. Representação da síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	49
Figura 39. Representação da síntese do líquido iônico cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio.....	50
Figura 40. Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio.	51
Figura 41. Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio.	51
Figura 42. Síntese do líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.	52
Figura 43. Representação da estufa (a), e das autoclaves utilizadas na síntese das zeólitas (b). .	53
Figura 44. Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	55
Figura 45. Síntese do complexo dibromo- <i>bis</i> -fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II).	56
Figura 46. Reator utilizado nas reações de oligomerização e nas reações de polimerização.....	58
Figura 47. Análise termogravimétrica dos líquidos iônicos (a) [C ₄ MI]Cl, (b) [C ₈ MI]Cl, (c) [C ₁₀ MI]Cl, (d) [C ₁₂ MI]Cl, (e) [C ₁₆ MI]Cl e (f) [C ₄ MI]BF ₄	62
Figura 48. Difratoogramas de raio X dos materiais obtidos em diferentes tempos de síntese em modo estático: (a) E _{6h} T ₁₈₀ C ₄ 1, (b) E _{1d} T ₁₈₀ C ₄ 1, (c) E _{3d} T ₁₈₀ C ₄ 1, (d) E _{7d} T ₁₈₀ C ₄ 1, (e) E _{14d} T ₁₈₀ C ₄ 1 e sob agitação: (f) A _{6h} T ₁₈₀ C ₄ 1, (g) A _{1d} T ₁₈₀ C ₄ 1 (h) A _{3d} T ₁₈₀ C ₄ 1, (i) A _{7d} T ₁₈₀ C ₄ 1 e (j) A _{14d} T ₁₈₀ C ₄ 1.....	63

Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura das amostras $E_{3d}T_{180}C_{41}$ e $A_{6h}T_{180}C_{41}$	66
Figura 50. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras (A) $E_{3d}T_{180}C_{41}$ e (B) $A_{6h}T_{180}C_{41}$	67
Figura 51. Análise termogravimétrica das amostras $E_{3d}T_{180}C_{41}$ e $A_{6h}T_{180}C_{41}$	68
Figura 52. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos em diferentes tempos de síntese em modo estático: (a) $E_{3d}T_{150}C_{48}$, (b) $E_{7d}T_{150}C_{48}$, (c) $E_{14d}T_{150}C_{48}$, e sob agitação: (d) $A_{3d}T_{150}C_{48}$, (e) $A_{7d}T_{150}C_{48}$ (f) $A_{14d}T_{150}C_{48}$	71
Figura 53. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-35 para a amostra $A_{7d}T_{150}C_{48}$	72
Figura 54. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-35, amostra $A_{7d}T_{150}C_{48}$	73
Figura 55. Micrografia da zeólita ZSM-35, amostra $A_{7d}T_{150}C_{48}$ obtida através da análise de MEV; (a) 100x, (b) 400x, (c) 5.000x e (d) 10.000x.....	74
Figura 56. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos (A) sob modo estático e (B) sob agitação; (a) $E_{3d}T_{150}C_{420}$, (b) $E_{7d}T_{150}C_{420}$, (c) $E_{14d}T_{150}C_{420}$, (d) $A_{3d}T_{150}C_{420}$, (e) $A_{7d}T_{150}C_{420}$ e (f) $A_{14d}T_{150}C_{420}$	76
Figura 57. Isoterma de adsorção de N_2 da zeólita beta sintetizada amostra $A_{7d}T_{150}C_{420}$	77
Figura 58. Análise termogravimétrica da zeólita beta da amostra $A_{7d}T_{150}C_{420}$	78
Figura 59. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos utilizando uma temperatura de 180 °C, (a) $E_{3d}T_{180}C_{420}$, (b) $E_{7d}T_{180}C_{420}$, (c) $E_{14d}T_{180}C_{420}$, (d) $A_{3d}T_{180}C_{420}$, (e) $A_{7d}T_{180}C_{420}$ e.....	80
Figura 60. Microscopia eletrônica de varredura da zeólita beta, amostra (a) $A_{7d}T_{150}C_{420}$ e amostra (b) $A_{7d}T_{180}C_{420}$	81
Figura 61. Isoterma de adsorção de N_2 da zeólita beta, amostra $A_{7d}T_{180}C_{420}$	81
Figura 62. Difratograma de raios X da zeólita beta, amostra $A_{7d}T_{180}C_{420}$ sintetizada com a utilização de semente.....	82
Figura 63. Isoterma de adsorção-dessorção da zeólita Beta sintetizada na presença de semente.....	83
Figura 64. Análise termogravimétrica da zeólita beta sintetizada na presença de semente.....	84
Figura 65. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos; (a) $E_{16h}T_{180}C_{450}$, (b) $E_{1d}T_{180}C_{450}$, (c) $E_{2d}T_{180}C_{450}$, (d) $E_{3d}T_{180}C_{450}$, (e) $E_{7d}T_{180}C_{450}$, (f) $E_{14h}T_{180}C_{450}$, (g) $A_{16h}T_{180}C_{450}$, (h) $A_{1d}T_{180}C_{450}$, (i) $A_{2d}T_{180}C_{450}$, (j) $A_{3d}T_{180}C_{450}$, (l) $A_{7d}T_{180}C_{450}$ e (m) $A_{14d}T_{180}C_{450}$	85
Figura 66. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $E_{3d}T_{180}C_{450}$	86
Figura 67. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $E_{3d}T_{180}C_{450}$	87

Figura 68. MEV da zeólita ZSM-5 obtida, amostra $E_{3d}T_{180}C_{450}$; a) 500x, b) 3.000x, c) 5.000x e d) 10.000x.....	88
Figura 69. Microscopia eletrônica de varredura da amostra $A_{3d}T_{180}C_{450}$, (a) 200x, (b) 1.000x,	89
Figura 70. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{450}$	90
Figura 71. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $E_{3d}T_{180}C_{450}$	91
Figura 72. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos em modo estático: (a) $E_{3d}T_{180}C_{4120}$, (b) $E_{7d}T_{180}C_{4120}$, (c) $E_{14d}T_{180}C_{4120}$, e sob agitação: (d) $A_{3d}T_{180}C_{4120}$, (e) $A_{7d}T_{180}C_{4120}$ e (f) $A_{14d}T_{180}C_{4120}$	92
Figura 73. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $E_{3d}T_{180}C_{4120}$	94
Figura 74. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $E_{3d}T_{180}C_{4120}$	94
Figura 75. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita ZSM-5, amostra $E_{3d}T_{180}C_{4120}$; (a) 1.000x, (b) 1.400x (c) 5.000x e (d) 10.000x.....	95
Figura 76. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{4120}$; (a) 500x, (b) 1.000x (c) 5.000x e (d) 10.000x.	96
Figura 77. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{4120}$	97
Figura 78. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{4120}$	97
Figura 79. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos utilizando o líquido iônico contendo o ânion $[BF_4]^-$, (a) $A_{3d}T_{150}C_{450}$, (b) $A_{7d}T_{150}C_{450}$ e (c) $A_{14d}T_{150}C_{450}$	98
Figura 80. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos no modo estático: (a) $E_{7d}T_{180}C_{850}$, (b) $E_{3d}T_{180}C_{850}$, (c) $E_{14d}T_{180}C_{850}$ e sob agitação; (d) $A_{3d}T_{180}C_{850}$, (e) $A_{7d}T_{180}C_{850}$ e (f) $A_{14d}T_{180}C_{850}$	100
Figura 81. Microscopia eletrônica de varredura da amostra $A_{3d}T_{180}C_{850}$, (a) 5.000x e.....	101
Figura 82. Análise termogravimétrica da amostra $A_{3d}T_{180}C_{850}$	101
Figura 83. Difratogramas de raios X do material cristalino obtido, (a) $A_{3d}T_{180}C_{1020}$ e (b) $A_{7d}T_{180}C_{1020}$	103
Figura 84. Difratograma ajustado pelo método de Rietveld para a amostra $A_{3d}T_{180}C_{1020}$	104
Figura 85. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{1020}$. ..	104
Figura 86. Representação da análise de MEV da zeólita ZSM-5 obtida, amostra $A_{3d}T_{180}C_{1020}$, (a) 100x, (b) 550x, (c) 750x e (c) 1.000x.....	105
Figura 87. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{1020}$	106
Figura 88. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos; (a) $A_{3d}T_{180}C_{1050}$,	107
Figura 89. Difratograma ajustado pelo método de Rietveld para a amostra $A_{14d}T_{180}C_{1050}$	108
Figura 90. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $A_{14d}T_{180}C_{1050}$. ..	108

Figura 91. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $A_{14d}T_{180}C_{10}50$	109
Figura 92. MEV representativo da zeólita beta amostra $A_{14d}T_{180}C_{10}50$, (a) 500x, (b) 2.000x...	110
Figura 93. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos, (a) $A_{3d}T_{180}C_{12}50$,	111
Figura 94. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos no modo estático: (a) $E_{3d}T_{180}C_{16}50$,.	113
Figura 95. Microscopia eletrônica de varredura das amostras $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ e $A_{3d}T_{180}C_{16}50$	114
Figura 96. Análise termogravimétrica das amostras $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ e $A_{3d}T_{180}C_{16}50$	115
Figura 97. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras (a) $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ e (b) $A_{3d}T_{180}C_{16}50$	116
Figura 98. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados utilizando o líquido iônico em uma concentração abaixo da CMC, (a) $A_{3d}T_{180}C_{10}50$. (b) $A_{7d}T_{180}C_{10}50$ e (c) $A_{14d}T_{180}C_{10}50$	118
Figura 99. Difratograma ajustado pelo método de Rietveld para a amostra $A_{14d}T_{180}C_{10}50$	119
Figura 100. Difratogramas (a) da amostra de ZSM-5/quartzo, (b) do padrão de ZSM-5 e (c) do padrão de quartzo.	120
Figura 101. Microscopia eletrônica de varredura da zeólitas ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}50$. ..	120
Figura 102. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}50$..	121
Figura 103. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}50$	121
Figura 104. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos com uma concentração abaixo da CMC, (a) $A_{3d}T_{180}C_{12}50$, (b) $A_{7d}T_{180}C_{12}50$ e (c) $A_{14d}T_{180}C_{12}50$	122
Figura 105. Microscopia eletrônica de varredura da zeólitas ZSM-5/quartzo, amostra $A_{3d}T_{180}C_{12}50$, (A) 500x e (B) 10.000x.	123
Figura 106. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5/quartzo, amostra $A_{3d}T_{180}C_{12}50$	123
Figura 107. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{12}50$	124
Figura 108. Diagrama ternário de diferentes zeólitas obtidas, em modo estático com diferentes relações molares Si/Al: (a) 120, (b) 50, (c) 20, (d) 8 e (e) 1.	125
Figura 109. Diagrama ternário de diferentes zeólitas obtidas, sob agitação com diferentes relações molares Si/Al: (a) 120, (b) 50, (c) 20, (d) 8 e (e) 1.	126
Figura 110. Comparação das atividades e seletividades das reações realizadas em (HOM) homogênea e (HET) heterogênea com uma relação Al/Ni = 50.	128
Figura 111. Representação dos resultados obtidos nas reações de oligomerização em meio heterogêneo.....	128
Figura 112. Imagens dos polímeros obtidos (a) 10x e (b) 20x em sistemas homogêneos, e (c) 10x e (d) 20x em sistemas heterogêneos.	131

Figura 113. Representação dos polímeros obtidos sistemas heterogêneos utilizando a zeólita ZSM-5 padrão IZA.....131

Lista de Tabelas

Tabela I. Definição do tamanho de poro das zeólitas e peneiras moleculares.	10
Tabela II. Fontes químicas e suas funções na síntese de zeólitas.....	13
Tabela III. Fatores que influenciam na cristalização das zeólitas	13
Tabela IV. Exemplos de direcionadores de estrutura utilizados nas sínteses de zeólitas.	18
Tabela V. Resumo das principais propostas de mecanismo de síntese de zeólitas, 1959-2004...	22
Tabela VI. Alguns processos na área de petroquímica que utilizam zeólitas.	40
Tabela VII. Comparação entre resultados de DRX da zeólita A sintetizada e o padrão IZA	64
Tabela VIII. Comparação entre os resultados de DRX da zeólita ZSM-35 sintetizada e o padrão IZA.....	70
Tabela IX. Comparação entre os resultados de DRX da zeólita ZSM-5 sintetizada e o padrão IZA	75
Tabela X. Concentração dos LI's nas reações de síntese de zeólitas.....	117
Tabela XI. Reações de oligomerização do eteno com o complexo de níquel dibromo- <i>bis</i> -fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II) sendo (1) condição homogênea e (2) condições heterogêneas.	127
Tabela XII. Reações de polimerização do eteno com o complexo zirconoceno, (1) em condições homogêneas e (2) em condições heterogêneas.....	130

Lista de reagentes utilizados

- 1-butimidazol 98%, ALDRICH.
- 1-clorobutano 99%, SIGMA-ALDRICH.
- 1-clorodecano 98%, ALDRICH.
- 1-clorododecano 97%, ALDRICH.
- 1-clorohexadecano 97%, FLUKA.
- 1-clorooctano 98%, FLUKA.
- 1-metilimidazol 99%, SIGMA-ALDRICH.
- acetato de etila P.A., VETEC.
- acetilcetona 99%, SIGMA-ALDRICH.
- acetonitrila P.A., VETEC.
- ácido clorídrico P.A., NUCLEAR.
- ácido fluorídrico P.A. 40%, NUCLEAR.
- ácido nítrico P.A., SYNTH.
- água destilada.
- álcool metílico P.A., VETEC.
- aluminato de sódio, SIGMA-ALDRICH.
- anilina P.A., VETEC.
- brometo de níquel, 98% ALDRICH.
- carbonato de sódio P.A., VETEC.
- carvão ativo P.A. QUIMEX.
- ciclohexano P.A., VETEC.
- clorofórmio deuterado 99,8%, TÉDIA.
- dicloreto de bis(ciclopentadienil)zircônio (IV) 98 %, ALDRICH.
- diclorometano P.A., VETEC.
- eteno, WHITE MARTINS.
- éter de petróleo P.A., SYNTH.
- éter etílico P.A., VETEC.
- hidróxido de sódio P.A., VETEC.
- isooctano 99%, MERCK.
- metilaluminoxano 7 % em tolueno, AKZO NOBEL.
- óleo de silicone, VETEC.

- óxido de silício, DEGUSSA 2000.

- tolueno P.A., VETEC.

-tetrafluoroborato de trimetiloxano

Lista de Abreviaturas

- [C₁₀MIm].Cl – Cloreto de 1-decil-3-metilimidazolio
- [C₁₂MIm].Cl – Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazolio
- [C₂MIm].Br – Brometo de 1-metil-3-etilimidazolio
- [C₄MIm].BF₄ – Tetraflurborato de 1-metil-3-butilimidazolio
- [C₄MIm].Cl – Cloreto de 1-metil-3-butilimidazolio
- AAS – Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica
- BET – Brunauer, Emmett, Teller
- CHN - Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- DRX – Difração de raios X
- EASC – Sesquicloreto de etilalumínio
- IZA – Associação Internacional de Zeólitas
- LI's – Líquidos iônicos
- MAO – Metil aluminoxano
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MI - metil imidazol
- MOF's – Estruturas orgânicas-metálicas
- NaOH – Hidróxido de sódio
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- RMN¹H - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- SBU – Unidades de Construção Secundárias
- SDA's – Agentes Direcionadores de Estrutura
- SiO₂ – Óxido de silício
- SIZ-n – Síntese ionotérmica de zeólitas
- TBA – Tetrabutylamônio
- TGA – Análise Termogravimétrica
- TMA – Trimetil alumínio
- TPA – Tetrapropilamônio
- ZSM – Zeolite Socony Mobil

Resumo

Este trabalho apresenta a síntese de zeólitas utilizando diferentes tipos de líquidos iônicos como direcionadores de estrutura. Inicialmente foram sintetizados os líquidos iônicos com diferentes tamanhos de cadeia lateral no anel imidazol, com de C4, C8, C10, C12 e C16. Foram utilizados para tal, fontes de silício e de alumínio, hidróxido de sódio e água. O gel formado foi levado para autoclaves de aço inox e posteriormente em estufa. As reações foram realizadas com diferentes relações molares Si/Al, em diferentes temperaturas e tempo de síntese, e com o sistema sob agitação mecânica ou em modo estático. Foram obtidas diferentes fases zeolíticas com muito sucesso, como a ZSM-5, ZSM-35, beta, e a fase A, podendo em alguns casos conter fases como quartzo e sodalita, algumas delas com morfologias originais. Os sólidos obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, como TGA, DRX, BET, MEV e CHN. A cristalinidade calculada para os materiais na maioria dos casos foi próxima a 100 %. Foi possível confirmar que o líquido iônico agiu como direcionador de estrutura e não como "template". As zeólitas obtidas foram empregadas em testes preliminares de reações catalíticas de oligomerização e polimerização de eteno.

Abstract

This work presents synthesis of zeolites using different types of ionic liquids as structure directors. Initially the ionic liquids were synthesized with different lateral chains in the imidazol ring, which are C4, C8, C10, C12 and C16. These compounds were mixed with silicium and aluminum sources, sodium hydroxide and water. The formed gel was transferred to teflon lined stainless steel autoclaves and heated in stove. The reactions were performed with different Si/Al molar ratios, at different temperatures and time of synthesis, and with the system under mechanical agitation or in static way. Different phases have been obtained, like ZSM-5, ZSM-35, beta and A, some of them with original morphologies. In some cases contaminant phases as quartz and sodalite have also been observed. The obtained solids were characterized by TGA, XRD, BET, SEM and CHN. The crystallinity calculated for the materials in most of the cases was near 100%. The data herein presented indicate that the ionic liquid acts as structure director and not as a *template*. The obtained zeolites were used in preliminary tests of some catalytic reactions like ethylene oligomerization and polymerization.

1 INTRODUÇÃO

O termo zeólita foi inicialmente utilizado para designar uma família de minerais que apresentam como propriedades particulares a troca de íons e a dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita. Atualmente, tal termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns. Estes materiais são aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio. As zeólitas são sólidos porosos cujo diâmetro de poros apresentam pequenas variações e têm em sua composição átomos de silício e alumínio, ligados por átomos de oxigênio, arranjados em uma estrutura cristalina. Em geral as zeólitas apresentam poros com aberturas de até 20 Å e, como tal, são chamadas de materiais microporosos^[1].

De maneira geral, a cristalização de uma estrutura zeolítica específica deve ser induzida pela presença de algum componente direcionador de estrutura, sem o qual ela não poderia ser formada. Assim sendo, este componente pode ser considerado essencial ao sistema de reação. Ele controla, por um efeito de modelo, a construção da estrutura, aumenta os limites do espaço de futuros microporos, contribui, através de ligações que são criadas, para a estabilidade do material e torna sua cristalização termodinamicamente possível. Uma vez conseguida a cristalização se eliminam as moléculas orgânicas através da calcinação, persistindo a porosidade do esqueleto, composto de tetraedros de silício e alumínio (estrutura zeolítica), organizados graças à ação do agente direcionador utilizado. A síntese é realizada em autoclaves com aquecimento e a cristalização da fase zeolítica é um processo lento, que costuma levar de horas a semanas.

Uma das formas de se obter tal tipo de materiais, com diferentes tamanhos de poros, é variar o direcionador de estrutura empregado. Neste ponto aparecem os líquidos iônicos (LI's) como uma escolha versátil como agentes direcionadores, uma vez que é relativamente simples obter-se tais compostos com diferentes tamanhos de cadeia, diferentes contra-íons e que são substâncias que têm atraído substancial atenção na química moderna como substitutivos para solventes orgânicos clássicos, gerando os sistemas bifásicos de ampla utilização em áreas como a catálise de coordenação. A possibilidade de viabilizar a utilização de líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura na síntese de materiais zeolíticos e análogos apresenta grande potencial tecnológico, merecendo maiores estudos.

Diversos LIs têm sido amplamente estudados, com destaque para aqueles da classe dos sais dos cátions tetra-alkilamônio, alquilpiridínio e, mais recentemente, 1,3-dialquilimidazólio combinados a ânions pouco coordenantes, como, por exemplo, o tetrafluoroborato, BF_4^- , o hexafluorofosfato, PF_6^- , e o tetracloroaluminato, AlCl_4^- . Suas sínteses estão descritas na literatura^[2] e diversos deles estão disponíveis comercialmente.

Neste trabalho nos propomos à utilização do cátion 1,3-dialquilimidazólio combinado com os ânions Cl^- e BF_4^- na síntese de zeólitas, sendo que com o ânion Cl^- estudou-se também a variação do tamanho da cadeia lateral do anel imidazólio de C_4 , C_8 , C_{10} , C_{12} e C_{16} . Outro ponto estudado para alguns LI's foi a concentração do mesmo na reação, onde verificou-se a influência da concentração micelar crítica (CMC) na formação dos materiais obtidos em algumas relações Si/Al.

Além disso, as zeólitas obtidas foram utilizadas em conjunto por outros integrantes do grupo de pesquisa com grande êxito em outros trabalhos. As zeólitas sintetizadas foram empregadas como catalisadores na obtenção de carbonatos cíclicos (mestrado de Edson Comin) como suportes para oligomerização de eteno (mestrado de Camila Pedot Aguila e iniciação científica de Jéssica Pletsch) e como suporte com morfologia controlada para polimerização do eteno (trabalho de graduação de Cristiano Favero).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Líquidos Iônicos

Ao introduzir-se o tema líquidos iônicos é conveniente o esclarecimento de alguns detalhes sobre a terminologia utilizada para tais compostos. Originalmente esta classe de compostos era descrita como se tratando de “*sais fundidos*” e, mais particularmente, estudava-se toda uma categoria de materiais que englobava os “*sais fundidos à temperatura ambiente*” (em inglês “*molten salts*” e “*room temperature molten salts*”, respectivamente). Com a difusão do emprego de tais compostos apareceu na academia o questionamento quanto à pertinência da terminologia “*sais fundidos*” e também quanto ao uso da definição genérica de “*temperatura ambiente*”, extremamente variável conforme o local e época do ano. Visando resolver tais questões de terminologia foi introduzido o termo “*líquidos iônicos*”, com a vantagem de fornecer, no próprio nome, a idéia de constituição por íons e quebrar o preconceito de que tais substâncias eram destinadas a usos em altas temperaturas. Logo em seguida houve algum exagero na terminologia com o arbítrio de que poderiam ser incluídas na classe de líquidos iônicos substâncias de natureza iônica com ponto de fusão abaixo de 100 °C^[3]. Existe um evidente exagero, ao denominar-se materiais sólidos como “*líquidos iônicos*”, mas esta terminologia parece se justificar pela ampliação da janela de compostos a serem estudados, mesmo devendo o pesquisador se manter consciente de que a nomenclatura adotada abre precedentes perigosos ao gerar confusão de base sobre os conceitos mais simples, como a noção de sólido e líquido.

Ao nosso conhecimento, o primeiro líquido iônico descrito foi o composto $[\text{NH}_3\text{Et}]\text{NO}_3$, que é um líquido com ponto de fusão de 12 °C, sintetizado em 1914^[4]. Isto é colocado para ressaltar que os líquidos iônicos são conhecidos desde o início do século passado, sendo sintetizados e utilizados em diferentes aplicações, notadamente em eletroquímica.

A partir da década de setenta os líquidos iônicos passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solventes para diferentes reações. Exemplos notáveis destes usos são as reações de oligomerização de etileno e propileno, levando a olefinas de maior peso molecular^[5], e reações de transalquilação do hexametilbenzeno iniciadas eletroquimicamente^[6]. No início da década de

oitenta foram introduzidos os sais obtidos pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio ^[7], como mostrado na Figura 1. Estes compostos despertaram grande interesse, ao encontrarem muitas aplicações diferentes, atingindo domínios como a eletroquímica, catalisadores ácidos ^[8], catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e solventes para diferentes reações ^[9].

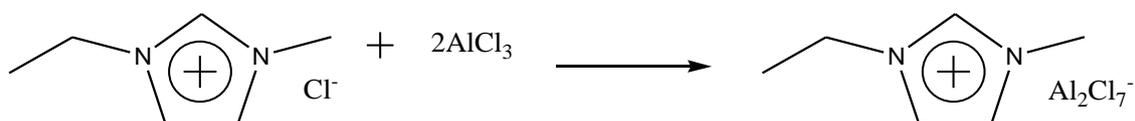


Figura 1. Reação entre o cloreto de 1,3-dialquilimidazólio e tricloreto de alumínio.

No início da década de noventa, misturas ternárias de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, tricloreto de alumínio e um halogeneto de alquilalumínio (AlR_xCl_{3-x}) foram usados como solventes para a dimerização de olefinas em meio bifásico, empregando catalisadores de níquel ^[10]. Nestes trabalhos foram obtidos excelentes resultados quanto às atividades e seletividades dos sistemas e fácil separação entre a fase orgânica, na qual encontram-se os produtos, e a fase iônica, na qual é retido o catalisador, praticamente quantitativamente (retenção superior a 98%).

Líquidos iônicos constituídos pelo cátion 1,3-imidazólio e ânions fracamente coordenantes apresentam propriedades de grande atrativo ^[11]:

i) suas características de líquidos iônicos nos quais os hidrocarbonetos são pouco solúveis, além de suas elevadas densidades, o que facilita a separação entre os produtos e a solução catalítica;

ii) suas compatibilidades químicas com compostos alquilalumínio, conhecidos co-catalisadores em sistemas Ziegler-Natta, empregados em polimerização e em oligomerização de olefinas;

iii) suas altas polaridades, que os qualificam como solventes para complexos de metais de transição;

iv) suas elevadas estabilidades térmicas e eletroquímicas e baixas pressões de vapor;

v) facilmente acessíveis, apresentam possibilidade de modular suas propriedades físico-químicas através da mudança dos radicais do cátion imidazólio e do tipo de ânion.

A utilização dos líquidos iônicos recebeu forte impulso no final do século passado e se difundiu de maneira impressionante no início do novo século, tendo aparecido revisões bibliográficas de grande extensão, mostrando uma avaliação do potencial de líquidos iônicos como solventes para síntese e utilização na catálise^[12], de modo que não será feita descrição exaustiva do tema neste documento.

Uma busca utilizando como palavras chave “*ionic liquid for synthesis of zeolite*” no site da “web of science” demonstra uma tendência de aumento em relação aos trabalhos publicados com este tema. Pode-se observar também que se trata de um tema muito novo, pois a primeira publicação data do ano de 2004 e o número total de trabalhos publicados é de 60 trabalhos, porém apresentando um forte aumento nos últimos três anos. Este aumento pode ser melhor visualizado na Figura 2.

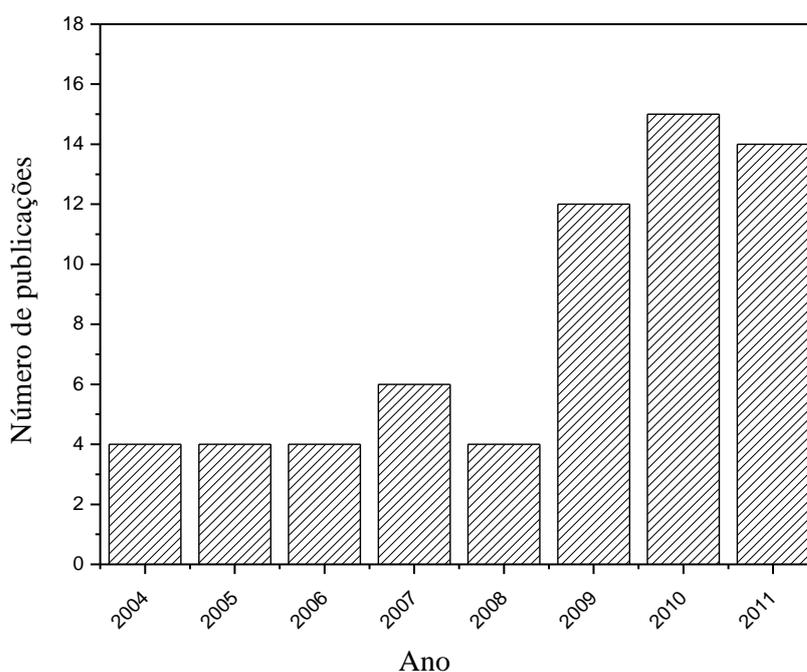


Figura 2. Trabalhos publicados com o tema “*ionic liquid for synthesis of zeolite*” segundo o “*web of science*”.

Os dados descritos na Figura 2 representam sínteses em que os líquidos iônicos foram empregados como agentes direcionadores de estrutura em síntese de zeólitas recentemente, por estes apresentarem uma estrutura muito semelhante a alguns tradicionais agentes utilizados nas mais variadas sínteses de zeólitas ou de materiais cristalinos porosos^[13]. Estes exemplos serão mais bem explorados na parte de síntese ionotérmica de zeólitas.

2.2 Zeólitas

A seguir, as zeólitas, tema deste trabalho, serão objeto de rápida descrição, incluindo sua apresentação desde seu descobrimento até as sínteses recentes com suas variadas aplicações.

2.2.1 Histórico

Alex Fredrik Cronstedt, um mineralogista sueco, descreveu, em 1756, um novo tipo de mineral natural, hoje conhecido como estilbita, que apresentava um aspecto espumoso quando aquecido em chama e que quando resfriado voltava a se hidratar. Tal material, devido a estas propriedades de adsorção/dessorção de água, foi denominado *zeólita*, nome derivado de duas palavras gregas, “*zeo*” e “*lithos*” significando “que ferve” e “pedra”, ou seja, “pedra que ferve”. Neste histórico trabalho Cronstedt descreveu a estilbita como sendo uma nova classe de mineral, do tipo aluminossilicato hidratado. A estilbita é uma zeólita natural, apresentando fórmula química $(\text{Na}_2\text{Ca}_8)[\text{Al}_{18}\text{Si}_{54}\text{O}_{144}]\cdot 60\text{H}_2\text{O}$ ^[14,15], este mineral pode ser melhor observado na Figura 3.



Figura 3. Zeólita estilbita descrita por Cronstedt (20x)^[16].

A partir deste trabalho vários minerais similares foram descritos. Em 1840 foi publicado estudo descritivo da reversibilidade de hidratação de zeólitas, e em 1845 foi publicada a síntese hidrotérmica do quartzo, aquecendo-se sílica gel com água em uma autoclave. No ano de 1850 foi descrita a clarificação de sólidos através da troca de íons e oito

anos mais tarde foi publicada a reversibilidade de troca de íons em zeólitas naturais. A primeira síntese hidrotérmica de zeólitas foi publicada no ano de 1862 por Claire Deville, a qual foi chamada de *levynita*. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita *chabazita* adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1927 Leonard descreveu o uso da difração de raios X para identificar zeólitas sintetizadas. Três anos após, Taylor e Pauling determinaram as primeiras estruturas zeolíticas. Em 1932 McBain propôs o termo “*molecular sieve*” (peneira molecular), definindo os materiais sólidos porosos pela ação de *peneirar* em escala molecular ^[17].

Barrer^[18] foi o pioneiro a trabalhar com adsorção e sínteses de zeólitas em meados dos anos de 1930. Seus trabalhos levaram à classificação de zeólitas, em 1945, baseadas nas considerações de seus tamanhos moleculares. Posteriormente, em 1948, descreveu a primeira síntese da zeólita mordenita que é análoga à zeólita natural ^[19].

Após a introdução da família de materiais mesoporosos no início da década passada^[20], um amplo desenvolvimento nesse campo tem sido observado. Vários trabalhos mostram a síntese de materiais macroporosos, com tamanhos de poros em uma dimensão de comprimento ^[21,22]. A introdução de um sistema com poros cujos tamanhos vão de macro (>50 nm) para meso (2-50 nm) até micro (<2 nm) em forma ordenada seria importante para aplicações específicas. Dessa forma, poderia ser produzido um material contendo dois ou três sistemas porosos em diferentes escalas com interconectividade em forma hierárquica ^[23]. Para tal, a utilização de dois agentes direcionadores de estruturas pode vir a ser utilizado para promover a obtenção de materiais hierarquicamente estruturados (MHE).

Mais recentemente, a definição do termo zeólita foi expandida para incluir uma vasta classe de materiais que são estruturalmente semelhantes, mas que contém em sua composição outros elementos além do Si e Al, tais como: B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P e Zn. Uma definição dada pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA) ^[24], diz que qualquer estrutura de rede tridimensional composta de átomos tetraedricamente coordenados, unidos entre si por átomos de oxigênio, e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente (átomos-T) por 1000Å³ podem ser consideradas como sendo materiais zeolíticos. Dessa forma, materiais como silicatos puros, aluminofosfatos (AlPO), silicoluminofosfatos (SAPOs), aluminofosfatos contendo metais (MeAlPO) e outros sistemas similares são considerados zeólitas.

2.2.2 Estruturas e classificações das zeólitas

As zeólitas de origem natural ou sintética apresentam uma estrutura baseada em uma extensa rede tridimensional de íons oxigênio^[25]. Os elementos estruturais básicos das zeólitas são os tetraedros TO_4 onde o átomo “T” pode ser Al, Si, Ga, Ge, entre outros, usualmente Si^{+4} ou Al^{+3} . Cada átomo “T” localiza-se no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio no vértice dos tetraedros. Estes são unidos entre si pelo átomo de oxigênio, ou seja, cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros. Os tetraedros TO_4 são chamados de unidade de construção primária da zeólita^[26].

A presença de átomos trivalentes (Al^{+3}) nos tetraedros da estrutura zeolítica gera cargas negativas na estrutura. Estas cargas são compensadas pela presença de espécies catiônicas extra-estruturais, tanto cátions inorgânicos como orgânicos. Estas cargas conferem as zeólitas à propriedade de troca catiônica.

As células unitárias das zeólitas são geralmente complexas, são estruturas que se entrelaçam e são classificadas de acordo com as pequenas unidades de construção secundárias (SBU) que usualmente estão presentes nas estruturas de cada família de zeólitas. As diferentes unidades de construção secundárias (SBU) estão representadas na Figura 4.

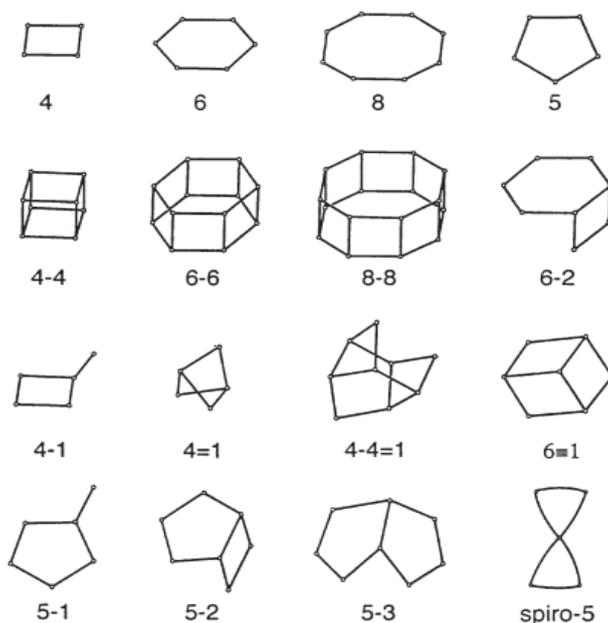


Figura 4. Representação das unidades de construção secundárias das zeólitas^[1].

As estruturas zeolíticas podem, em alguns casos, ser mais facilmente descritas através das unidades poliédricas. Um exemplo é a “caixa sodalita” que quando unida de forma repetitiva, porém de diferentes maneiras, originará diversas estruturas, tais como a da Sodalita (SOD), a zeólita A (LTA), a Faujasita (FAU) entre outras, como ilustrado na Figura 5.

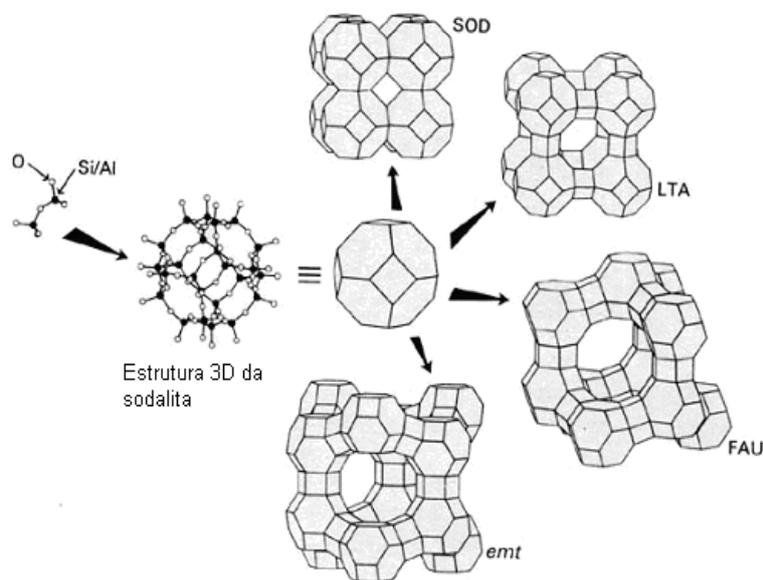


Figura 5. Representação das zeólitas sintetizadas através da caixa sodalita^[27].

Outras classificações baseiam-se no número de átomos dos anéis que formam as cavidades das zeólitas. Sendo assim as zeólitas podem ser classificadas pelo diâmetro de seus poros. Estas classificações podem ser mais bem entendidas na Tabela I.

Em um trabalho de revisão^[27] intitulado “*Zeolite and Molecular Sieve Synthesis*” os autores realizaram uma correlação entre o tamanho de poro das peneiras moleculares e o diâmetro (Å) de várias moléculas. Esta correlação está representada na Figura 6. Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura porosa, a qual permite que estes materiais tenham uma superfície interna muito grande quando comparada com a externa.

Tabela I. Definição do tamanho de poro das zeólitas e peneiras moleculares [28].

Tamanho do poro (Å)	Definição	Exemplo	Número de Átomos do poro	Diâmetro do poro (Å)
> 500	macroporos			
20-500	mesoporos	MCM-41		15-100
< 20	microporos			
	poro extragrande	cloverita	20	6,0 x 13,2
		VIP-5	18	12,1
		ALPO ₄ -8	14	7,9 x 8,7
	poro grande	faujasita	12	7,4
		ALPO ₄ -5	12	7,3
		ZSM-12	12	5,5 x 5,9
	poro médio	ZSM-48	10	5,3 x 5,6
		ZSM-5	10	5,3 x 5,6
	poro pequeno	CaA	8	4,2
		SAPO-34	8	4,3

Ainda, os autores citam que as zeólitas apresentam propriedades ligadas ao tamanho dos poros os quais permitem às mesmas de atuarem como peneiras moleculares, que podem reconhecer, discriminar, e organizar moléculas com tamanhos inclusive inferiores a 1 Å com muita precisão.

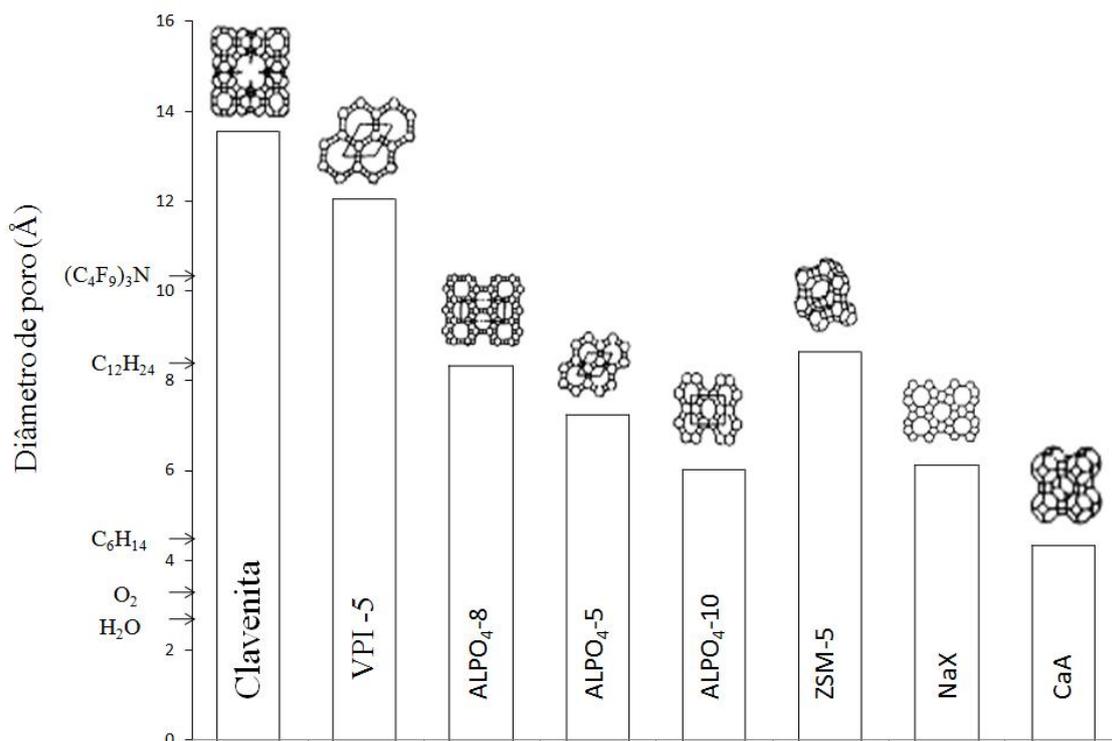


Figura 6. Correlação do tamanho de poro de algumas zeólitas com algumas moléculas [27].

As zeólitas têm uma composição complexa. Uma fórmula conveniente para expressar a composição das mais diferentes estruturas das zeólitas é a seguinte:



onde:

M = o cátion de compensação,

n = a carga do cátion de compensação,

w = número de mols de água de hidratação,

(x+y) = número total de tetraedros por cela unitária,

y/x = razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito.

2.2.3 Formação e ocorrência de zeólitas naturais

Diversos tipos de zeólitas são materiais de ocorrência natural. A ocorrência geológica de minerais do tipo zeólitas foi estudada extensivamente nos últimos 40 anos, a distribuição e origens destas zeólitas geralmente foram bem estabelecidas neste período. Com o resultado de muitos estudos geológicos, puderam ser identificadas as diferentes origens dos minerais

zeolíticos ^[29,30]:

- 1) Síntese geotérmica e hidrotérmica: os cristais de zeólitas são resultantes da atividade hidrotérmica ou da atividade de fonte-quente que envolve a reação entre soluções e fluxo de lava basáltica;
- 2) Lagos alcalinos ou salinos: depósitos que resultam na alteração de sedimentos vulcânicos em tais sistemas;
- 3) Transformação de rochas vulcânicas em rochas salinas e sólidos alcalinos;
- 4) Depósitos no fundo do mar, sendo o resultado de baixa temperatura ou alteração hidrotérmica de sedimentos marinhos.

Cada tipo de zeólita natural formada nos depósitos é diretamente dependente das fontes de SiO_2 e Al_2O_3 , das características físico-químicas dos fluidos geológicos, da temperatura e do tempo do depósito.

2.2.4 Introdução à síntese de zeólitas

Classicamente, a síntese de uma zeólita envolve a preparação de um gel, homogêneo, obtido combinando uma fonte de silício e uma fonte de alumínio, dissolvidos em água, em meio básico. Além destes compostos de base, podem ser somados elementos aditivos ao gel, notadamente cátions alcalinos (muitas vezes introduzidos como seus óxidos, hidróxidos ou sais). Estas combinações interferem na síntese, assim como a fonte de íons OH^- , a fonte do contra-íon, e também a estrutura dos agentes orgânicos ou inorgânicos que vão auxiliar na obtenção da forma final da estrutura zeolítica ^[31].

A Tabela II apresenta os componentes usualmente utilizados e suas funções na síntese das zeólitas.

Tabela II. Fontes químicas e suas funções na síntese de zeólitas ^[adaptado de 17].

Fontes	Funções
SiO ₂	Unidade de construção primária da estrutura
AlO ₂ ⁻	Origem da carga na estrutura
OH ⁻	Agente mineralizante da estrutura
Cátion	Contra-íon da estrutura (compensador de carga)
<i>Template</i>	Direcionador de estrutura
H ₂ O	Solvente

Costuma-se dizer que a síntese de zeólitas é praticamente uma arte, pois são muitos os fatores que podem influenciar a cristalização de uma zeólita. A Tabela III resume estes fatores.

Tabela III. Fatores que influenciam na cristalização das zeólitas ^[31]

Composições da mistura reacional	
1. Fonte de SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8. Temperatura, a) Ambiente (25-60°C)
2. [OH] ⁻	b) Baixa (90-120°C)
3. Cátions, a) inorgânicos b) orgânicos	c) Moderada (120-180°C)
	d) Alta (250°C ou mais)
4. Ânions (outros além do OH ⁻)	9. Fatores históricos a) Envelhecimento
5. Outras espécies iônicas	b) Agitação
6. H ₂ O	c) Natureza da mistura
7. Tempo	(dissolução, sol, gel)

Em busca do aprimoramento e aperfeiçoamentos da síntese de zeólitas vários são os fatores estudados que podem ser variados e/ou modificados durante a formação do gel de síntese de zeólitas.

A Figura 7 apresenta um levantamento do número de trabalhos publicados,

relacionados à síntese de zeólitas nos últimos 11 anos. Os dados foram obtidos do site “*web of science*”, utilizando como palavra-chave foi “*zeolites synthesis*”.

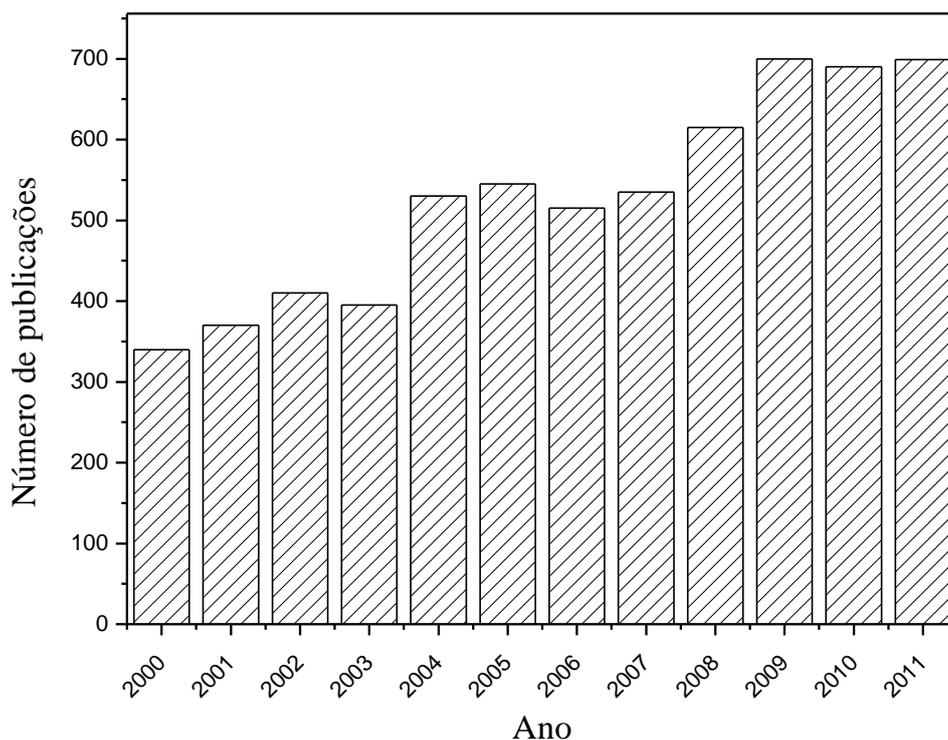


Figura 7. Número de trabalhos sobre síntese de zeólitas publicados no “*web of science*” entre os anos de 2000 a 2011.

Observa-se, na Figura 7, uma tendência de aumento no número de trabalhos publicados dedicados à síntese de zeólitas: em 2000 foram publicados cerca de 340 artigos enquanto em 2011 foram publicados quase 700 artigos.

Na literatura encontram-se vários estudos de variáveis de síntese como, por exemplo, (i) a utilização de argilas ^[32] e caulim ^[33], como matérias-primas e fonte de alumínio e silício, (ii) a utilização de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como fonte alternativa de alumínio ^[34], (iii) o efeito da temperatura ^[35], (iv) da alcalinidade ^[36], (v) do tempo de cristalização ^[37] e, o ponto mais importante, (vi) a escolha do melhor direcionador de estrutura ^[38].

Como visto, muitos são os parâmetros que podem ser estudados e modificados durante uma reação de síntese de zeólitas e inúmeras suas combinações. A seguir serão relatados alguns parâmetros e suas influências na formação da estrutura zeolítica, destacando-se principalmente a relação Si/Al, a temperatura, a agitação, tempo de síntese e o direcionador de estrutura, variáveis que serão estudadas neste trabalho.

2.2.5 Relação SiO₂/Al₂O₃

A relação silício/alumínio utilizada na síntese de uma zeólita é de suprema importância, pois esta relação governa diretamente o produto zeolítico, e também a estrutura zeolítica.

Como descrito na literatura ^[31], algumas zeólitas só cristalizam dentro de uma faixa muito estreita para a relação Si/Al, este é o caso da zeólita A, da zeólita faujasita, e das zeólitas X e Y que apresentam altos valores de Al.

Por outro lado, outros materiais como as zeólitas conhecidas como pentasil (como a ZSM-5 ou a ZSM-11) cristalizam com uma relação Si/Al muito grande, que pode ir de uma relação Si/Al igual a 7,5 até infinito.

Mudando-se a relação Si/Al de uma síntese pode-se obter como produto final a formação da zeólita desejada, à formação da estrutura desejada com impurezas cristalinas ou até mesmo a presença de uma fase amorfa, ou pode-se obter a formação de produtos completamente diferentes. Isto resulta na definição de campos de cristalização para determinados tipos de estrutura. Realmente, mudando a relação da mistura de síntese SiO₂/Al₂O₃, resulta em uma modificação da natureza da espécie zeolítica e, portanto, a obtenção de uma estrutura cristalina diferente.

2.2.6 Temperatura de síntese, agitação e pressão

Inicialmente a síntese de zeólitas foi centrada no estudo em altas temperaturas e pressões, tentando se aproximar das condições da ocorrência dos minerais naturais. A primeira síntese a baixa temperatura foi proposta pela Union Carbide no ano de 1950, tendo-se obtido as zeólitas A, X e Y ^[39].

A temperatura influencia a síntese de zeólitas. Diversos efeitos podem ser observados, destacando-se:

- a alteração da natureza da fase zeolítica obtida. Por exemplo, temperaturas mais altas normalmente produzem fases mais densas;
- alteração da cinética de cristalização, particularmente no que se refere ao período de indução, que diminui em temperaturas mais elevadas.

A pressão é frequentemente um parâmetro secundário na síntese de zeólitas, limitando-se a casos como a presença de um reagente volátil, que pode alterar o pH e/ou as espécies dissolvidas no gel.

A agitação da mistura de síntese durante a preparação de uma zeólita pode ter efeitos [40] como a modificação da concentração local de reagentes, modificação das propriedades de transporte de diferentes espécies e mesmo a quebra da "estrutura" do gel. Desta maneira a agitação pode resultar em cinéticas diferentes de cristalização, modificação da forma dos cristais ou até mesmo levando à formação de fases diferentes.

2.2.7 Influência do pH

O modelo de Lowe [41] foi desenvolvido para fornecer informações sobre as mudanças de pH que ocorrem na síntese de zeólitas. O modelo considera o processo de síntese de zeólitas como sendo uma série de pseudo-equilíbrios como mostrado na Figura 8.

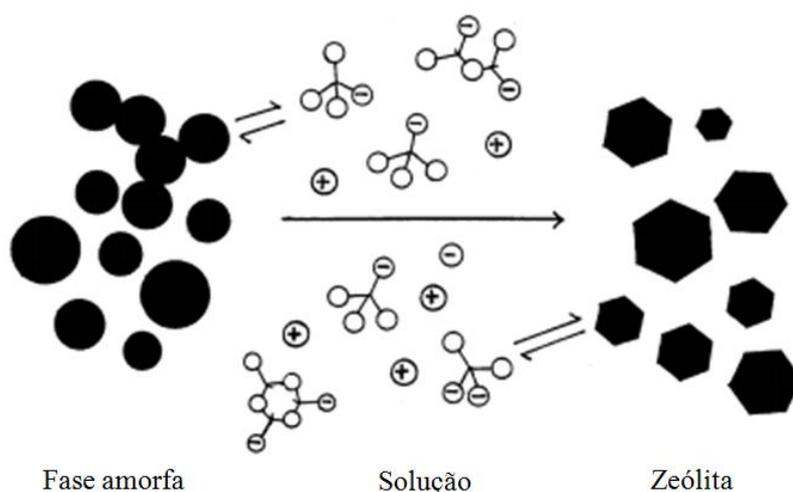


Figura 8. Modelo de equilíbrio de Lowe para a síntese de zeólitas [41].

O pH do gel de síntese de partida é um parâmetro importante para o controle da cristalização da zeólita. O pH usualmente utilizado para a síntese de zeólitas varia entre 8 e 13. O aumento da alcalinidade causa um aumento na velocidade de cristalização pelo aumento na velocidade de nucleação. Com o aumento da alcalinidade aumenta a concentração de silicatos reativos, aluminatos e aluminosilicatos na solução. Isto ocorre pois a alcalinidade do sistema favorece a rápida solubilização dos aluminosilicatos amorfos, se comparado com a solubilidade da zeólita cristalizada [1].

2.2.8 Tempo de síntese

O tempo é um parâmetro muito importante nas sínteses das zeólitas. Estudos do efeito do tempo sobre a cristalização da zeólita Beta mostram claramente a importância deste parâmetro sobre a cristalinidade do produto obtido ^[42].

De maneira geral o que se observa é que a fase inicial da síntese de uma zeólita envolve a dissolução dos componentes, seguida pela formação de fases cristalizadas. O tempo que uma síntese requerer para cristalizar uma zeólita depende da temperatura, mas também depende de outras condições, podendo-se citar, como exemplo, a diminuição do tempo quando se faz a digestão prévia do gel, a temperatura ambiente ^[31].

2.2.9 Direcionadores de estrutura e templates utilizados nas sínteses de zeólitas

De modo geral as estruturas cristalinas com alto grau de organização, como no caso de zeólitas, têm dificuldade em se formar sem auxílio de agentes que auxiliem na formação das respectivas redes cristalinas ou redes de ligações covalentes. Costuma-se utilizar diferentes substâncias, com diferentes modos de atuação, merecendo destaque o uso de direcionadores de estrutura e os templates (ou moldes).

Um *direcionador de estrutura* é uma substância que induz a cristalização de uma estrutura zeolítica específica, que não seria formada em sua ausência. Tais agentes direcionadores de estrutura auxiliam na organização do material que está sendo formado.

Os *templates* (ou moldes) são substâncias que participam da síntese do material, permitindo que a estrutura se forme ao redor destes compostos que servem, portanto, de moldes. Exemplos de *templates* são os sais de amônio quaternários utilizados na construção dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 ^[43,44].

Porém, algumas zeólitas podem ser sintetizadas sem o auxílio do direcionador de estrutura, como é o caso da zeólita A ^[45] e da zeólita ZSM-5 ^[46].

A Tabela IV apresenta alguns direcionadores de estrutura comumente empregados nas sínteses de zeólitas.

Tabela IV. Exemplos de direcionadores de estrutura utilizados nas sínteses de zeólitas.

Agente direcionador de estrutura	Zeólita obtida	Referência
sais de tetra-alquilamônio, n-butilamina e etilenodiamina	ZSM-5	[47,48,49,50]
alquilamina, etilenodiamina, benzilamina, anilina, piridina, piperidina, pirrolidina dentre outras	ZSM-5	[51]
1,2-diaminociclo-hexano, 1,6-diamino-hexano	ZSM-5	[52,53]
brometo de n-propila, metiletilcetona e n-propilamina	ZSM-5	[54]
2-aminometil-1-etilpirrolidina	ZSM-5	[55]
Ácidos orgânico-sulfônicos como o ácido N-2-hidroxiethylpiperazina-N-2-etanossulfônico	ZSM-5	[56]
dibenzil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano,	Beta	[57,58]
tetra-etilamônio, misturas de haletos de tetraetilamônio e hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) ou dietanolamina	Beta	[59,60,61,62,63]
brometo de etilamônio e hidróxido de 4,4-dimetil-4-azônia-triciclo[5.2.2.0 ^{2,6}]undec-8-eno	Beta	[64]
aminas heterocíclicas, butanodiamina, etilenodiamino ou pirrolidina	ZSM-35	[65]
bis(N-metilpiridil)etilideno	ZSM-35	[66]
etanolamina (NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH) e <i>t</i> -butilamina (BuNH ₂)	ZSM-35	[67]
pentametileno-1,5- <i>bis</i> (N-metilpirrolidínio)	IM-5	[68]
hexametileno-1,6- <i>bis</i> (N-metilpirrolidínio)	Nu-88	[69]

A utilização de um sal de imidazólio substituído com grupamentos alquila lineares contendo de 1 a 10 átomos de carbono como agentes direcionadores de estrutura foi descrito para a síntese da zeólita ZSM-22 ^[70].

Existem poucos trabalhos publicados referentes à síntese de zeólitas utilizando sais de imidazólio. Um dos únicos casos relatados é a síntese de peneiras moleculares do tipo aluminofosfatos ^[13,71]. Existem algumas descrições do uso de líquidos iônicos como direcionadores de estrutura na síntese de materiais mesoporosos como a MCM-41 ^[72], alumina mesoporosa ^[73], sílica mesoporosa, Ru-SiO₂ ^[74] e micro-esferas de SnO₂ ^[75].

Também se encontra na literatura descrições de tentativas de uso de materiais como o brometo de 1-metil-3-etilimidazólio para a síntese de zeólitas levaram à formação majoritária

de estruturas zeolíticas denominadas Magdatitas, com pequenas quantidades de MFI, ou então MFI com sílica pura, provavelmente devido à escolha da composição da reação e condições reacionais^[76]. Recentemente nosso grupo de pesquisa mostrou a utilização do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, C_4MIMCl , para a síntese da zeólita ZSM-5 e da zeólita Beta^[77], ficando mostrada a grande potencialidade deste como agente direcionador de estrutura.

Outro ponto importante é a obtenção de sistemas de reações em que o LI é o próprio catalisador da reação. Neste ponto, cabe ressaltar que quando incorporado na estrutura de uma zeólita forma-se um sistema heterogêneo que pode então apresentar grande eficiência e reutilização. Um exemplo é o emprego de zeólitas contendo líquidos iônicos para a fixação química de CO_2 em carbonatos cíclicos^[78].

2.2.10 Mecanismo de cristalização das zeólitas

Desde a primeira síntese de zeólitas, a mais de 60 anos atrás, numerosos pesquisadores têm tentado entender como estes materiais se formam a partir de uma mistura complexa. Além da investigação dos efeitos dos diferentes parâmetros de reação sobre a formação das estruturas cristalinas, foram seguidas duas direções na investigação:

- identificação das diferentes espécies presentes no líquido, gel ou na fase sólida, durante o processo de cristalização;

- estudo da cinética de cristalização levando à formação das diferentes zeólitas.

L.B. Sand^[79] resumiu os diferentes fatores que podem influenciar na cristalização do gel de síntese como segue:

- precipitação do gel inicial;
- dissolução dos reagentes, ao longo do tempo, no gel de síntese;
- nucleação do material zeolítico e posterior crescimento do cristal;
- dissolução de eventuais fases metaestáveis e cristalização de novas fases cristalinas, mais estáveis;
- sucessiva nucleação/cristalização e dissolução de fases;
- formação da fase de equilíbrio.

Este processo leva à formação de espécies simples ou espécies polinucleares, levando

à formação das unidades estruturais das zeólitas (tetraedros TO_4), seguida pela nucleação via agregação das espécies originalmente formadas. Desta maneira o crescimento cristalino se dá pelo transporte e reestruturação das espécies presente no gel ou na solução. Este “roteiro” é mostrado na Figura 9.

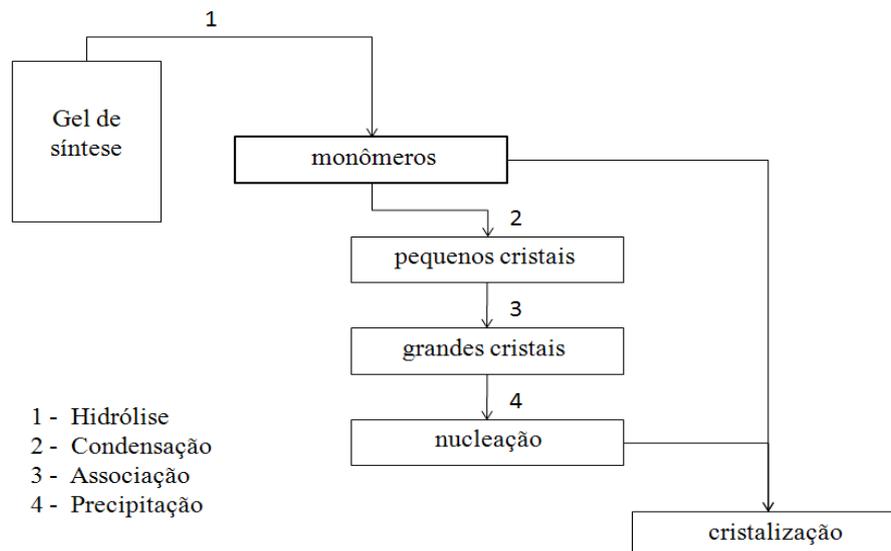


Figura 9. Representação da evolução do processo de cristalização das zeólitas ^[17].

Os cristais das zeólitas crescem muito lentamente em comparação com cristais iônicos ou cristais moleculares clássicos. O modo predominante de crescimento é do tipo de camada de adsorção^[80], onde a taxa global é controlada pela etapa de integração de superfície e a nucleação de uma nova camada é mais lenta do que a difusão lateral de tal camada. As características de equilíbrio entre a nucleação e o crescimento de cristais têm sido discutidas em torno de um modelo para a cristalização de zeólitas. Os pré-requisitos para este mecanismo são os seguintes:

- a) As interações são mediadas por pequenas unidades como monômeros de silicato em solução;
- b) O mecanismo se baseia em um processo *in situ* de construção localizado, ao invés da montagem de grandes unidades pré-fabricadas conforme sugerido por algumas teorias de crescimento. Nesta situação, conforme ilustrado na Figura 10, a fase amorfa é tanto o reservatório de nutrientes como fase de acolhimento dos sítios de nucleação, podendo alguns locais de reconstrução da partícula do gel permanecerem incorporados no produto final;

- c) Uma característica fundamental do mecanismo proposto é que o processo de montagem dos pontos de crescimento está sujeito à influência da organização de agentes direcionadores de estrutura polares, geralmente cátions;
- d) O sistema assim proposto é dinâmico, com processos reversíveis, de modo que os erros que ocorrem em todo o processo são corrigidos e a estrutura pode se propagar.

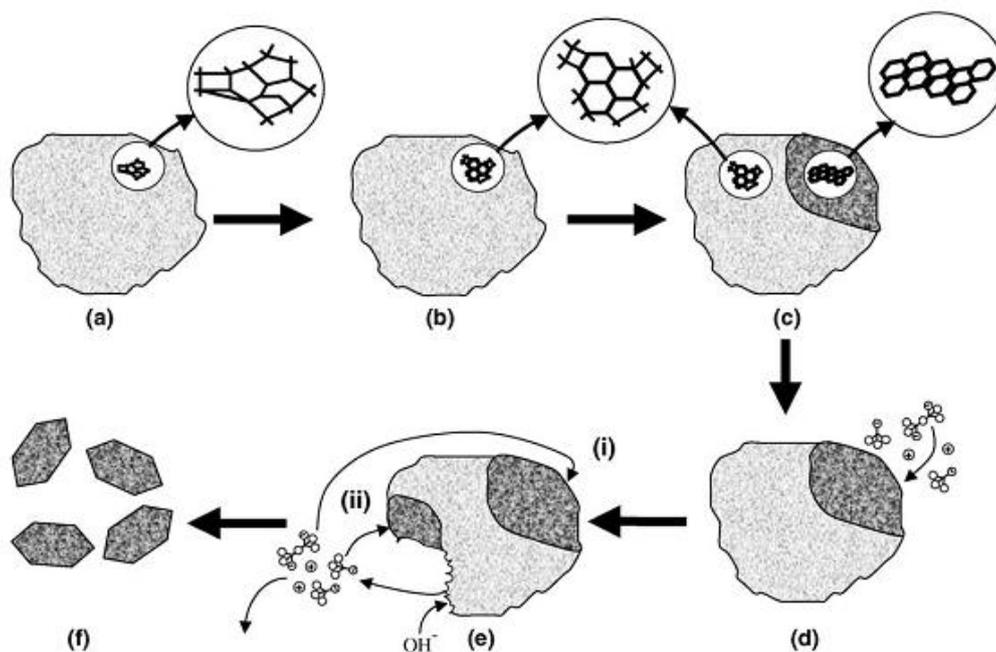


Figura 10. Mecanismo de cristalização de zeólitas: formação de partículas a partir do gel de síntese^[81].

A Figura 10 mostra a proposta segundo a qual a partir de uma estrutura inicialmente amorfa (a) áreas de ordem local são estabelecidas (b), algumas das quais se desenvolvem em cristal e núcleos (c) e crescem através da aquisição de unidades de construção da solução (d). Para fornecer unidades de crescimento material amorfo é dissolvido (e) para o fornecimento de nutrientes para ambos os sítios, distantes (e-i) e próximos (e-ii). O local distante pode inclusive estar localizado em outra partícula de gel. Eventualmente, todo o material amorfo é convertido em uma massa aproximadamente igual de cristais de zeólita (f). As principais propostas de mecanismos de sínteses de zeólitas estão apresentadas na Tabela V.

Tabela V. Resumo das principais propostas de mecanismo de síntese de zeólitas, 1959-2004^[81].

Autores	Sistema estudado	Características do mecanismo
Barrer	Várias fases com pouca sílica	Polimerização de condensação de ânions poligonal e poliédrico
Flanigen e Breck	Na-A, Na-X	Ligação de poliedros (formados por M^+ e arranjo assistido de ânions): crescimento de cristais, principalmente na fase sólida
Kerr	Na-A	Crescimento de cristais em solução
Zhdanov	Na-A, Na-X	Sólido-líquido em equilíbrio, núcleos a partir de reações de condensação, crescimento de cristais em solução
Derouane, Detremmerie Gabelica e Blom	Na,TPA-ZSM-5	Síntese (A): transporte de íons na fase líquida. Síntese (B): transformação de fase hidrogel em sólido
Chang e Bell	Na,TPA-Si-ZSM-5	Misturas embrionárias de unidades TPA-silicato, ordenados em núcleos com OH^- mediante quebra/recombinação das ligações Si-O-Si
Burkett e Davis	TPA-Si-ZSM-5	Compósitos orgânico-inorgânicos, pré-organizados, nucleação através da agregação de cristais, crescimento camada por camada,
Leuven	TPA-Si-ZSM-5	Precursor (oligômeros), Crescimento por agregação,

O gel de síntese, após algum tempo (envelhecimento), sofre alterações devido ao equilíbrio que ocorre nas reações, sendo convertido em um estado intermediário estacionário que é a segunda fase amorfa, a qual se aproxima de uma solução em equilíbrio. A medida do pH agora vai fornecer uma referência útil tendo em vista que, em síntese de zeólitas o progresso da reação pode ser controlado pelo valor do pH ^[82], ou seja, neste ponto o valor do pH pode ser ajustado para favorecer determinada fase zeolítica. Na fase final da síntese (em geral com uma temperatura elevada e durante um período prolongado), a segunda fase amorfa é convertida no produto zeolítico cristalino conforme representado na Figura 11.

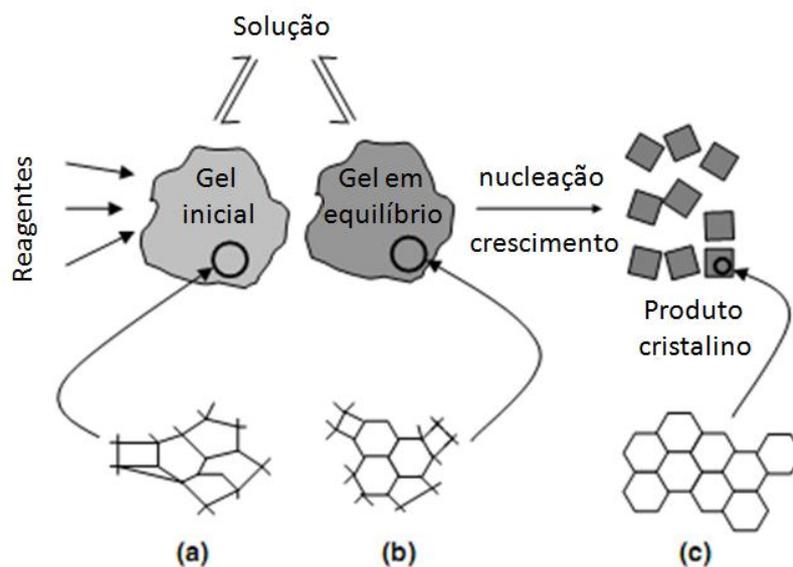


Figura 11. Representação da evolução da ordem de síntese desde (a) a fase preliminar amorfa, (b) da fase secundária amorfa e (c) o produto final cristalino ^[81].

Como descrito até este momento, a síntese de zeólitas depende de vários fatores. Entretanto, são três os principais tipos de sínteses que dão origem as peneiras moleculares: síntese hidrotérmica, síntese solvotérmica e, a mais recente, a síntese ionotérmica. Esta última utiliza líquidos iônicos como direcionadores de estrutura e também como solventes da reação. Estes tipos de sínteses serão descritos a seguir.

2.3 Síntese Hidrotérmica e Síntese Solvotérmica

A síntese de materiais sólidos cristalinos pode ser dividida em dois grupos principais: um no qual as reações de síntese acontecem no estado sólido e outro no qual as reações acontecem em solução.

O método de síntese no estado sólido normalmente requer altas temperaturas, suficientemente elevadas para superar dificuldades como a do transporte de reagentes para todos os locais da reação. As altas temperaturas das reações em estado sólido também tendem a prover rotas termodinamicamente mais favorecidas. Este método costuma ser usado para preparar óxidos no estado sólido.

O método em fase líquida se beneficia pelo fato do transporte em fase líquida ser, obviamente, muito mais fácil que em sólidos, de modo que as sínteses requerem temperaturas

muito mais amenas (frequentemente inferiores a 200 °C). A técnica mais comumente usada para este tipo de sólidos cristalinos é a síntese hidrotérmica, onde o solvente de reação é a água^[83]. O método mais comum para sintetizar zeólitas utilizando a síntese hidrotérmica consiste em por os reagentes de formação do gel de síntese em contato dentro de autoclaves de aço inox revestidas com teflon. As temperaturas mais baixas requeridas neste tipo de síntese conduzem a um melhor controle cinético dos produtos formados.

A síntese hidrotérmica típica de zeólitas pode ser brevemente descrita como sendo constituída pelos seguintes passos:

1. Reagentes como sílica e alumina são misturados com uma fonte de cátions, geralmente em pH básico;
2. A mistura da reação aquosa é aquecida, muitas vezes em autoclaves seladas (para temperaturas de reação acima de 100 °C);
3. Os reagentes permanecem em estado amorfo mesmo após atingir a temperatura de síntese;
4. Depois do “período de indução” o produto (zeólita cristalina) começa a ser detectado;
5. Gradualmente, todo o material amorfo é substituído por uma massa de cristais de zeólita (que são recuperados por filtração, lavagem e secagem).

A síntese hidrotérmica de zeólitas está esquematicamente representada na Figura 12.

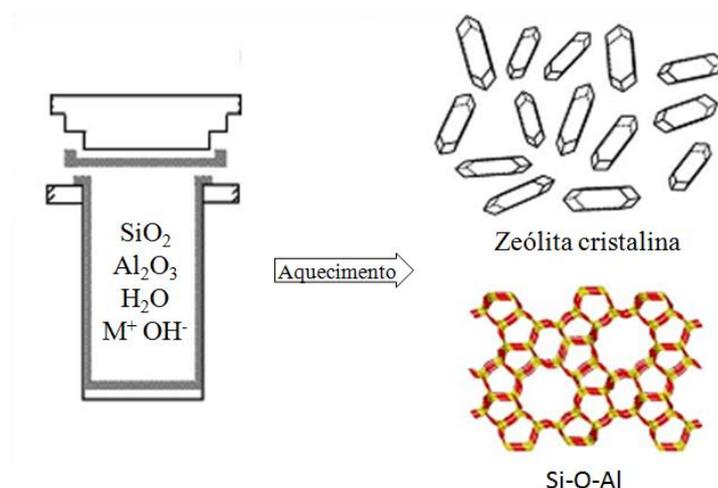


Figura 12. Síntese hidrotérmica de zeólitas. As matérias-primas (ligações Si-O e Al-O) são convertidas em meio aquoso no produto cristalino (ligações Si-O-Al)^[81].

Os elementos (Si, Al), que compõem a estrutura dos microporosos estão inicialmente sob a forma de óxido. Durante a reação hidrotérmica na presença de um agente de “mineralização” (usualmente um hidróxido de metal alcalino), é formado o produto zeolítico cristalino, contendo ligações Si-O-Al. O tipo de ligação no produto é muito semelhante ao tipo de ligação presente nos óxidos dos precursores^[84].

Grande parte do conhecimento industrial desta área gira em torno da escolha das condições exatas para otimização do produto^[85]. Tais considerações, muitas vezes, influenciam na escolha dos reagentes de partida, podendo incluir óxidos simples ou hidróxidos, sílica precipitada e alumina tri-hidratada. Também é muito comum os reagentes apresentarem algum grau de combinação prévia, como, por exemplo, solução de silicato de sódio ou aluminato de sódio sólido. Estes materiais podem apresentar vantagens em relação a custos ou facilidades de processamento, mas também podem oferecer melhores rotas para sintetizar materiais específicos, uma vez que a flexibilidade na escolha dos reagentes permite o controle posterior da formação dos produtos desejáveis. Isto pode oferecer benefícios cinéticos, com a nucleação preferida de uma fase sobre a outra em situações em que misturas podem cristalizar.

Um dos prováveis mecanismos da síntese hidrotérmica de zeólitas, chamado “mão-na-luva” (*hand-in-the-glove*), está esquematizado na Figura 13.

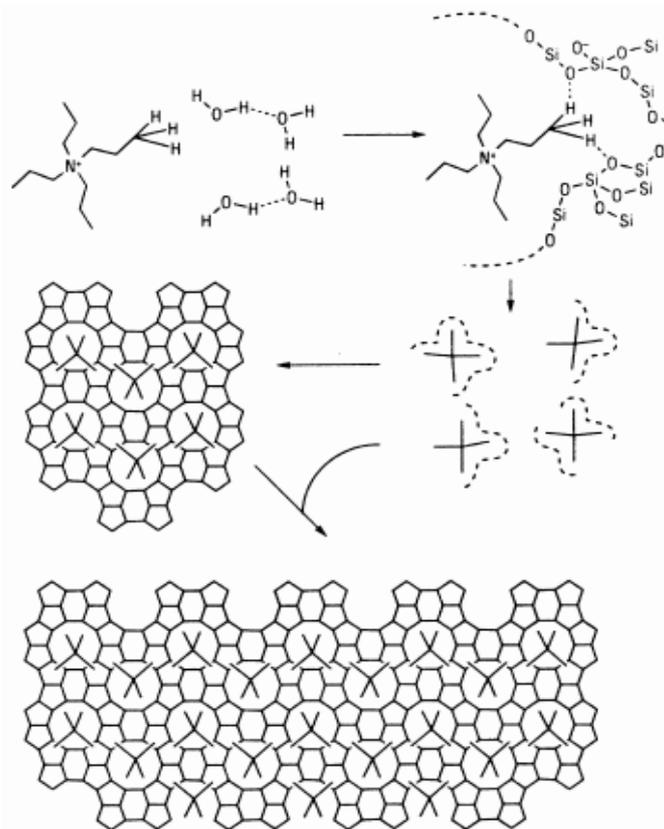


Figura 13. Mecanismo “mão-na-luva” da síntese hidrotérmica de zeólitas ^[86].

Este mecanismo consiste na organização de tetraedros de TO₄ segundo uma dada topologia em torno do direcionador de estrutura orgânica durante as etapas de formação ou nucleação do gel, produzindo a unidade geminal a partir da qual o retículo cristalino iniciará seu crescimento.

Uma boa revisão de rotas de sínteses de zeólitas pode ser obtida no manual elaborado pela IZA ^[87]. A síntese solvotérmica é baseada em métodos sintéticos que se referem geralmente a utilizar um solvente (sem ser a água) na síntese dos materiais. Claro que a água é um solvente muito importante, porém, há muitos outros solventes possíveis. Por exemplo, álcool, hidrocarbonetos, piridina, e muitos outros solventes orgânicos têm sido utilizados com graus variados de sucesso ^[88].

Assim como a água, estes solventes orgânicos moleculares produzem pressão autógena significativa em temperaturas elevadas. Os solventes usados nas sínteses solvotérmicas apresentam variadas propriedades que podem interferir na síntese das zeólitas, como por exemplo, estes solventes podem ser desde apolares e hidrofóbicos até polares e hidrófilos.

O solvente utilizado nas sínteses hidrotérmicas e nas sínteses solvotérmicas fundamentalmente diferem da síntese ionotérmica pela sua natureza molecular. A natureza iônica dos solventes das sínteses ionotérmicas lhe conferem propriedades particulares ^[89] que serão discutidas a seguir.

2.3.1 Síntese Ionotérmica

A síntese ionotérmica refere-se à utilização de líquidos iônicos ao mesmo tempo como solvente e como agente direcionador de estrutura na preparação de sólidos cristalinos. A mudança na síntese da reação em meio iônico conduz a novos tipos de materiais, com propriedades estruturais que podem ser correlacionadas diretamente com a química do líquido iônico.

Muitos líquidos iônicos utilizados atualmente apresentam estruturas químicas parecidas com as dos direcionadores de estrutura comumente utilizados na síntese hidrotérmica de zeólitas e outros materiais porosos ^[90]. Ao nosso conhecimento, o primeiro trabalho nesta área data de 2004, e utilizou o brometo de 1-etil-3-metilimidazólio para preparar diferentes materiais zeolíticos ^[91].

A Figura 14 ilustra alguns dos materiais sintetizados utilizando o brometo de 1-etil-3-metilimidazólio. Estes materiais, que receberam as siglas SIZ-*n* (*St. Andrews Ionothermal Zeolite*), têm diferentes estruturas, algumas delas até então desconhecidas. O conjunto de estruturas obtidas com este sistema é mostrado na Figura 14.

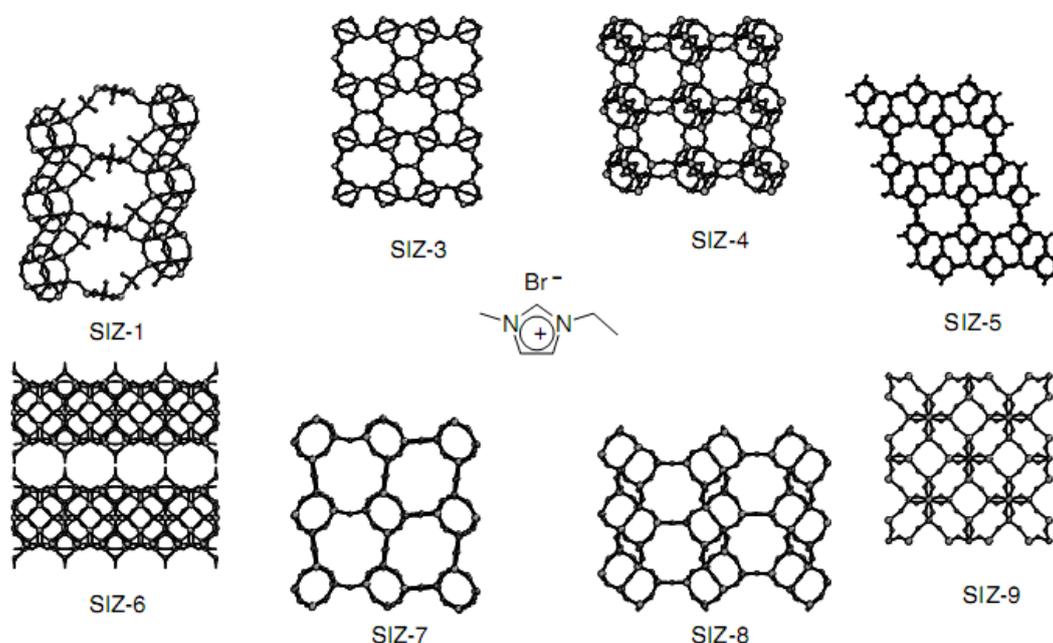


Figura 14. Zeólitas SIZ-*n* sintetizadas utilizando LI em síntese ionotérmica ^[91].

O material *SIZ-1* apresenta um sistema de canais bidimensionais, paralelos aos eixos cristalográficos. Os materiais *SIZ-3*, *SIZ-4*, *SIZ-5*, *SIZ-8*, e *SIZ-9* apresentam estruturas conhecidas (AEL, chabasita (CHA), AFO, AEI e sodalita (SOD), respectivamente).

Recentemente, Xing *et al*^[92] demonstraram que metilimidazol (MI) adicionado a C₂MIBr apresenta um efeito de co-direcionador de estrutura, sendo que tanto o MI como o C₂MIBr estão direcionando o crescimento do mesmo sólido. A característica intrigante desse sólido é que o material é constituído de duas camadas distintas. O MI está localizado próximo a uma camada e C₂MIBr próximo à outra, indicando que cada cátion desempenha um papel específico em termos de formação da estrutura de cada parte do material.

Até 2009 havia somente uma publicação^[93] referente à síntese de materiais de sílica pura utilizando LIs. O material obtido é sodalita^[94]. Para sintetizar materiais com alto grau de silício é necessário o uso de solventes que aumentam a solubilidade do silicato. Neste sentido LIs que apresentem um grupo hidroxila em sua composição química aumentam esta solubilidade, possibilitando que a zeólita cristalize em um tempo satisfatório. A mistura de brometo/hidróxido de 1-butil-3-metilimidazólio foi utilizada para sintetizar zeólitas de pura sílica do tipo TON e MFI^[95], mostradas na Figura 15.

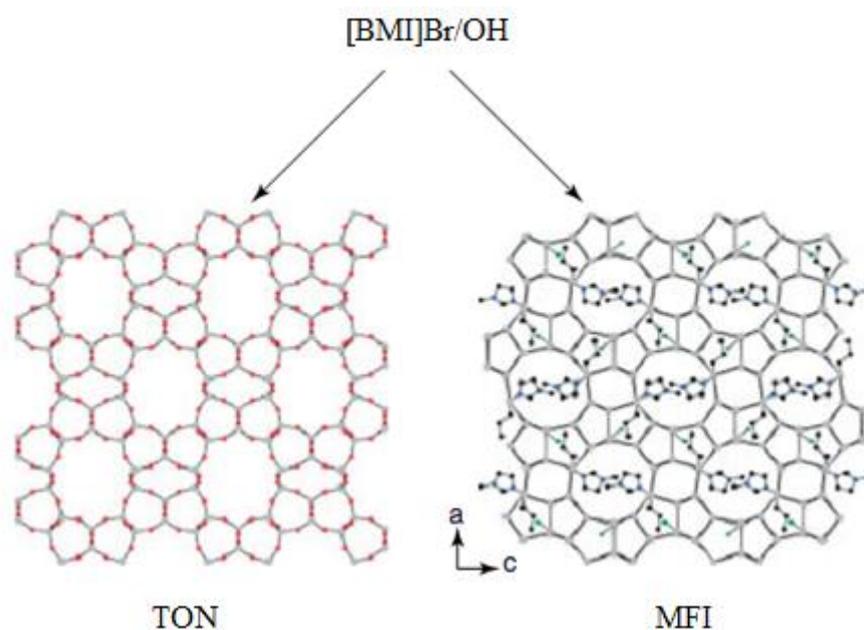


Figura 15. TON e MFI obtidas utilizando uma mistura de brometo e hidróxido de 1-butil-3-metilimidazólio^[95].

Outra publicação, de 2007, descreveu a utilização de um líquido iônico constituído

pelo cátion butil-metil-imidazólio, C₄MI, combinando com o ânion L-aspartato, que é um ânion quiral. A presença deste ânion conduziu à formação de uma estrutura quiral ^[96], apresentada na Figura 16. O material obtido na realidade é um composto de cobalto, da família dos “*metal organic frameworks*”, MOFs, neste caso produzindo uma estrutura com características quirais.

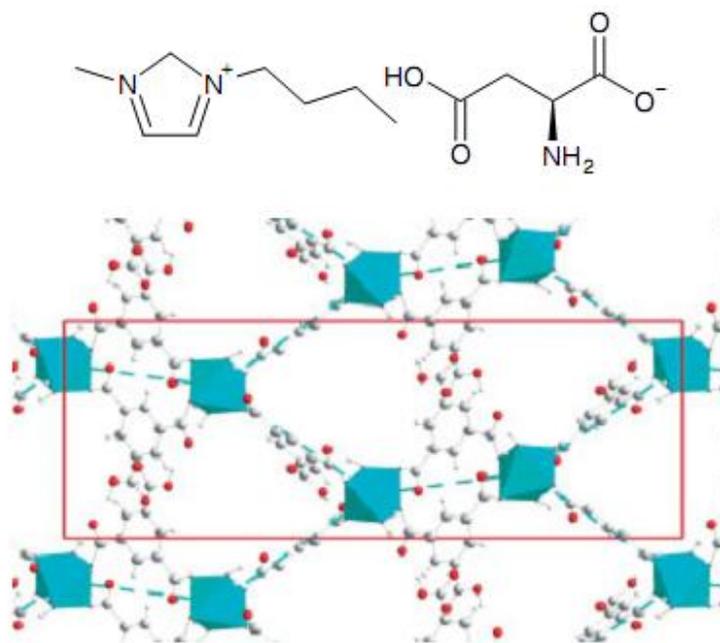


Figura 16. Utilização de um líquido iônico com um ânion quiral induz a formação de uma estrutura (MOF) com quiralidade ^[96].

Os LIs [C₂MI]Br e [C₂MI]NTf₂ foram utilizados para síntese de estruturas híbridas inorgânica-orgânica. Os autores verificaram que dependendo do ânion utilizado diferentes estruturas foram obtidas como produto final da reação. As diferentes estruturas estão representadas na Figura 17 ^[97].

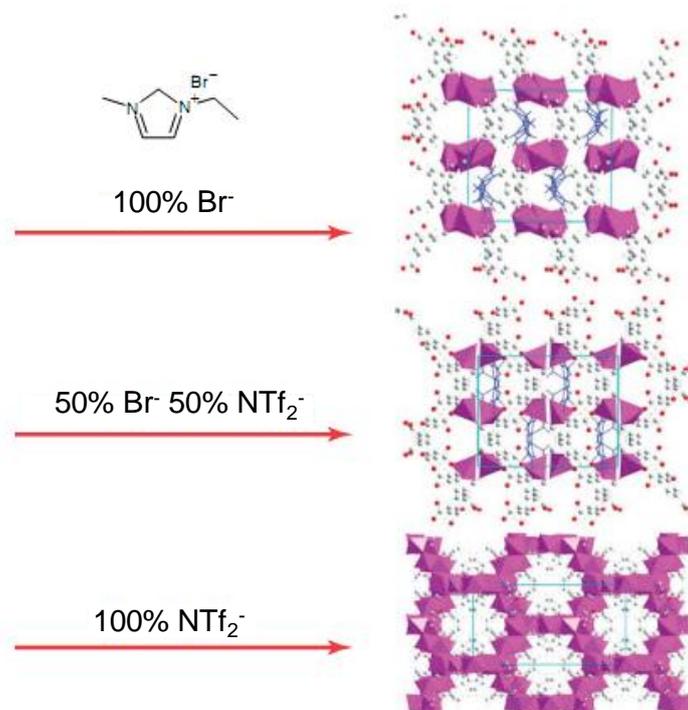


Figura 17. Representação das diferentes estruturas sintetizadas utilizando diferentes LI's [97].

A síntese de fosfato de zinco utilizando um líquido iônico como agente direcionador de estrutura na síntese ionotérmica também já foi descrita [98].

Uma comunicação publicada no ano de 2008 descreve o estudo do efeito da adição de água na síntese ionotérmica de peneiras moleculares. Neste trabalho os autores verificam que a indução, o tempo de crescimento e o tempo necessário para a cristalização são dramaticamente reduzidos com a adição de diferentes quantidades de água no meio reacional. A presença de água promove a nucleação assim como o processo de crescimento cristalino [99].

Neste ponto do texto torna-se conveniente apresentar as características das principais estruturas zeolíticas obtidas neste trabalho.

2.4 Zeólita A

A zeólita A, normalmente sintetizada na forma sódica, apresenta uma razão Si/Al próxima a 1. A estrutura cristalina desta zeólita resulta da união de dois tipos de poliedros: um cubo e outro octaedro. O primeiro, o cubo, é formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros e o segundo, o octaedro, é formado pela combinação de 24 tetraedros. Esta

estrutura é conhecida como cavidade “ β ” ou cavidade sodalita. A união das cavidades sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como "supercavidade α " de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å. A combinação destas supercavidades ou supercaixas α entre si e com as caixas β origina a estrutura final da zeólita, apresentada na Figura 18.

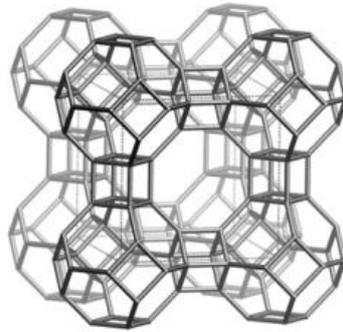


Figura 18. Representação da estrutura da zeólita A ^[100].

A morfologia dos cristais da zeólita A (forma de cubos) ^[45] está apresentada na Figura 19.

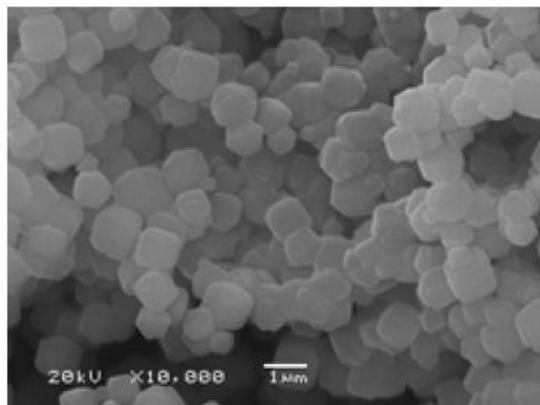


Figura 19. MEV dos cristais da zeólita A ^[45].

2.5 Zeólita ZSM-5

A família de zeólitas designadas com a sigla ZSM (*Zeolite Socony Mobil*), também conhecidas como pentasil ou MFI, se caracterizam por apresentarem um alto percentual de silício, correspondente a uma relação Si/Al compreendida entre 7,5 e infinito.

A estrutura apresenta dois sistemas de canais que se entrecruzam, sendo um retilíneo e

o outro sinusoidal, aos quais se ingressa por aberturas formadas por dez membros (10MR) de diâmetro de cerca de $6 \text{ \AA}^{[101]}$. Esta zeólita não possui cavidades. Inicialmente considerou-se que a formação da ZSM-5 ocorria através da abertura de anéis e polimerização do anel de 5 membros Figura 20 (a). Na versão recente, a ênfase é colocada sobre a presença de espécies monoméricas de silicatos livres que são as principais responsáveis pelo crescimento das unidades de formação da zeólita Figura 20 (b).

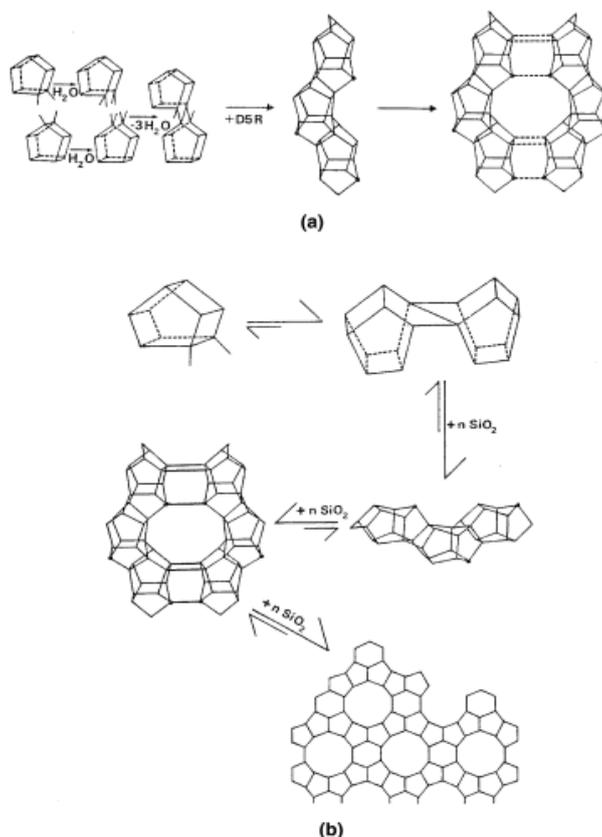


Figura 20. Mecanismos sugeridos para a formação da zeólita ZSM-5: (a) via abertura do anel e polimerização do duplo anel de 5 membros, e (b) nucleação pelas unidades secundárias de construção seguida do crescimento através da adição de unidades monoméricas $\text{TO}_2^{[81]}$.

Através do estudo ^[102] de retro-análise da formação e agregação de silicatos na formação de zeólitas da família pentasil foi proposta a montagem da estrutura da zeólita ZSM-5 conforme a sequência representada na Figura 21.

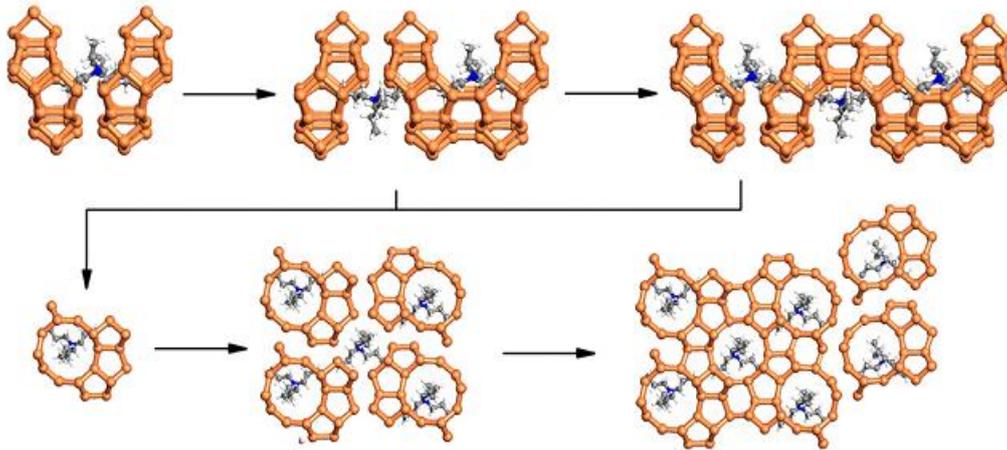


Figura 21. Representação da proposta de seqüência do processo de montagem da estrutura das unidades da zeólita ZSM-5 ^[102].

Em resumo, os autores apresentam uma proposta indicando que a formação da zeólita ocorre através das unidades de Si que se combinam em canais lineares e, como uma consequência do fato de que duas unidades são incorporadas ao mesmo tempo, esta formação segue pelo menos duas etapas: (i) incorporação de dois agentes direcionadores de estrutura adicionais e recombinação das moléculas com pelo menos oito unidades de Si e (ii) a aglomeração destas unidades, exigindo um mecanismo diferente de crescimento, já que não há espaço para outro agente direcionador de estrutura entre estas unidades.

A zeólita ZSM-5 tradicionalmente apresenta uma morfologia em forma de prismas hexagonais como representado na Figura 22.

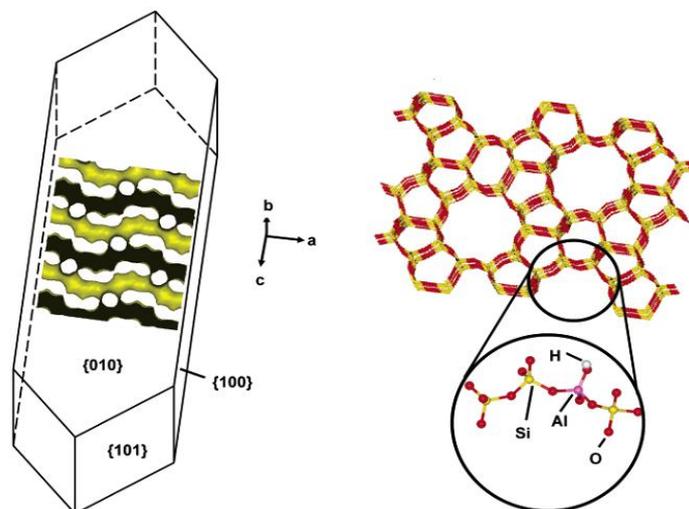


Figura 22. Representação da estrutura característica da zeólita ZSM-5 ^[83].

A morfologia em forma de hexágonos ^[103] pode ser observada por MEV, como mostrado na Figura 23.

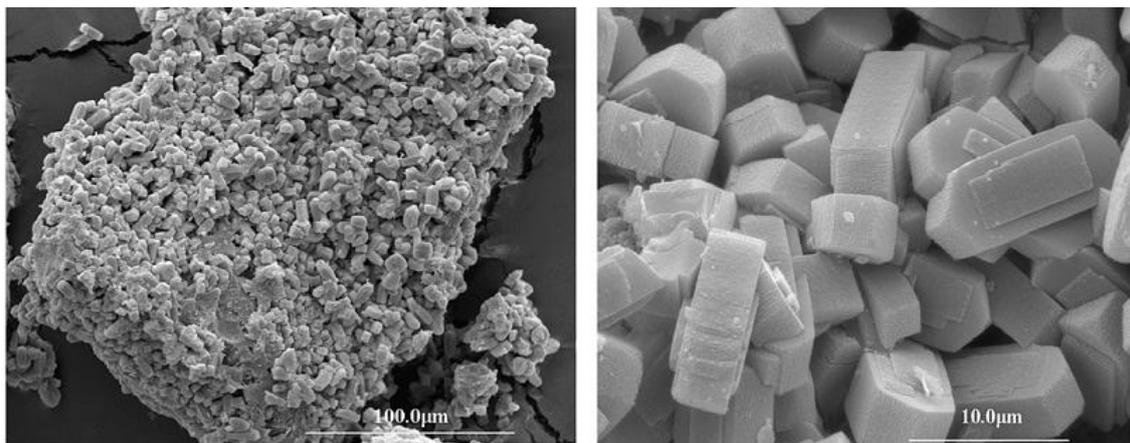


Figura 23. Morfologia da zeólita ZSM-5 obtida por H.Feng ^[103].

Outra morfologia, na forma de “novelo de lã”, também é descrita para a zeólita ZSM-5. Esta morfologia pode ser observada na Figura 24.

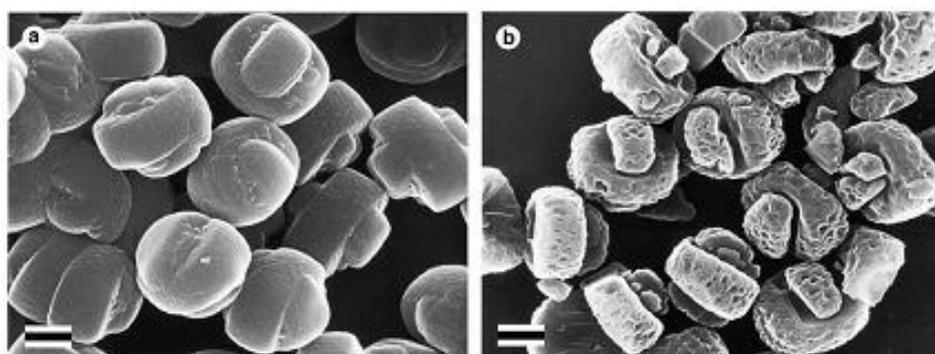


Figura 24. Representação da morfologia “novelo de lã” para a zeólita ZSM-5 ^[81].

2.6 Zeólita Beta

A zeólita Beta foi descrita inicialmente em uma patente da Mobil Oil Corporation. A zeólita Beta apresenta poros com diâmetros de cerca de 7,5Å, apresentando uma estrutura de anéis com 12 membros (12MR) ^[104].

A família da zeólita Beta consiste em três polimorfos ^[64]: polimorfo A, polimorfo B e polimorfo C, mostrados na Figura 25. Os diferentes polimorfos são atribuídos a diferentes empilhamentos das camadas de construção.

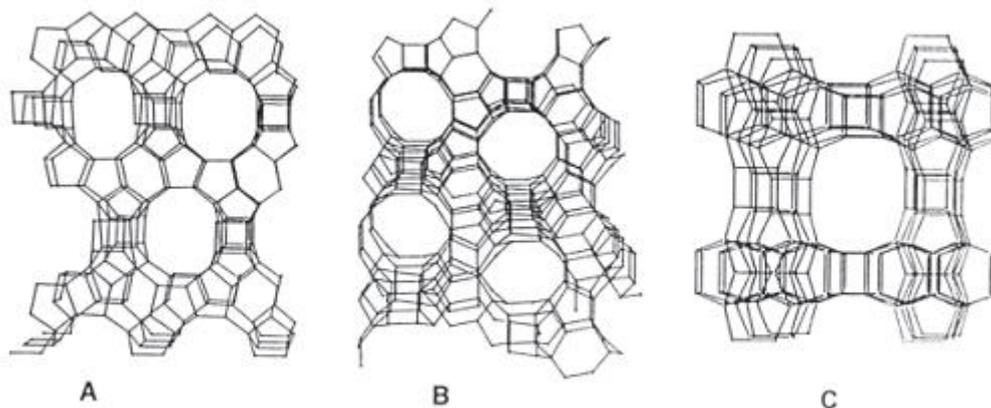


Figura 25. Polimorfos A, B e C da zeólita Beta ^[105].

A estrutura da zeólita Beta é formada pelo intercrescimento de dois polimorfos (A e B) muito relacionados entre si, com possibilidade que exista um terceiro (C) ^[105]. O polimorfo C foi descrito em 2003 ^[106].

A estrutura peculiar da zeólita Beta lhe confere algumas propriedades interessantes. Ela possui alta estabilidade térmica e hidrotérmica, sendo utilizada em uma larga variedade de processos de transformação de hidrocarbonetos em que são necessários tais requisitos, tais como o craqueamento catalítico do óleo combustível, reações de isomerização, entre outros. A zeólita Beta apresenta uma morfologia estrutural em forma de esferas como mostrado Figura 26.

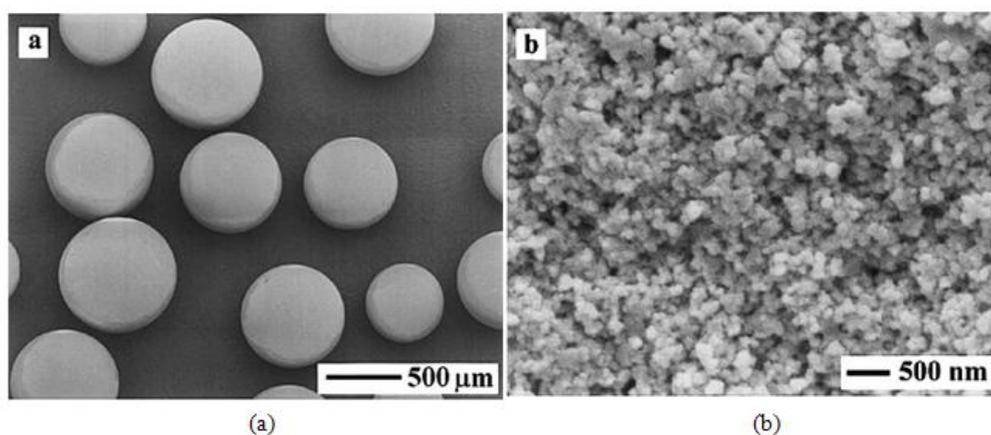


Figura 26. Representação da zeólita Beta obtida na forma de esferas: (a) esferas e (b) superfície das esferas ^[107].

A morfologia da zeólita Beta também pode ser observada na Figura 27. Os autores

descrevem a síntese utilizando ou não agitação mecânica^[42].

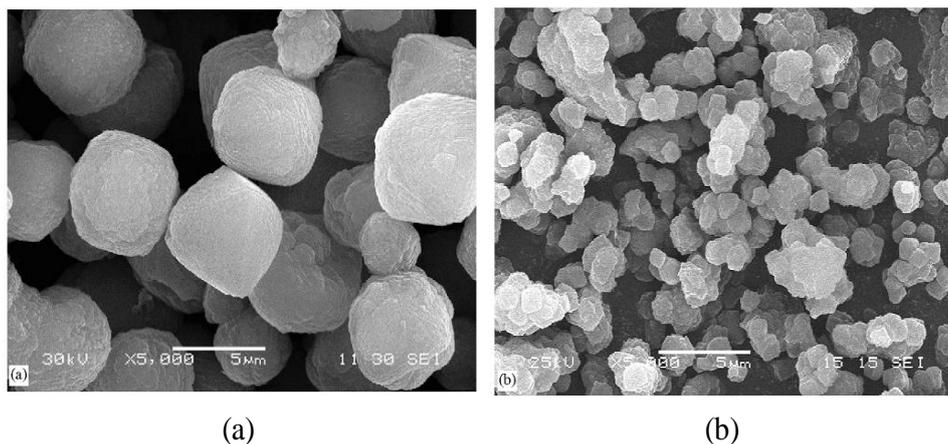


Figura 27. Representação da zeólita Beta obtida (a) sem agitação e (b) sob agitação^[42].

A zeólita Beta representada na Figura 27 (a) e (b) foi obtida sem agitação e com agitação, respectivamente. Os autores creditam a diferença no tamanho dos cristais à agitação. Sob condições estáticas o tamanho dos cristais da zeólita é significativamente maior que aqueles obtidos com agitação. Isto foi atribuído à taxa de nucleação mais lenta, devido à ausência de agitação.

2.7 Zeólita ZSM-35

A zeólita ZSM-35 é uma zeólita de poro médio com a topologia da zeólita ferrierita (FER). A zeólita ferrierita é um aluminossilicato de ocorrência natural, enquanto que a zeólita ZSM-35 é uma zeólita análoga sintética. Os sistemas de canais da ZSM-35 são constituídos um através de anéis de 10 membros [4,2 x 5,4Å] e outro com anéis de 8 membros [3,5 x 4,8Å]. Estes dois tipos de canais são sistemas que se cruzam e contém cavidades esféricas com tamanho de 6-7Å^[67,108]. A estrutura da zeólita ZSM-35 está representada na Figura 28.

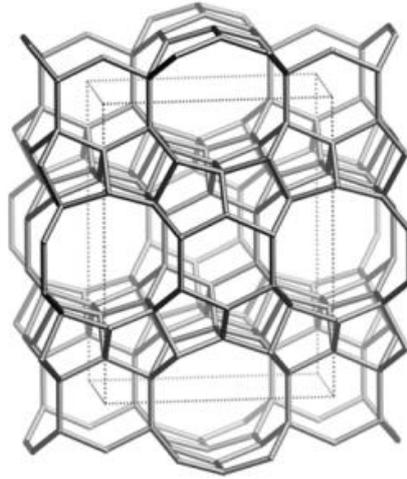


Figura 28. Representação da estrutura da zeólita ZSM-35 ^[100].

A Ferrierita pode ser obtida contendo somente silício na rede cristalina ou com a presença de alumínio até uma relação Si/Al de 8. Condições típicas para esta síntese são: 175 °C, sob agitação, durante um tempo não inferior a três dias, alcançando cristalinidades muito elevadas com sete dias de reação ^[109]. A morfologia da zeólita ZSM-35 utilizando a síntese hidrotérmica pode ser observada na Figura 29.

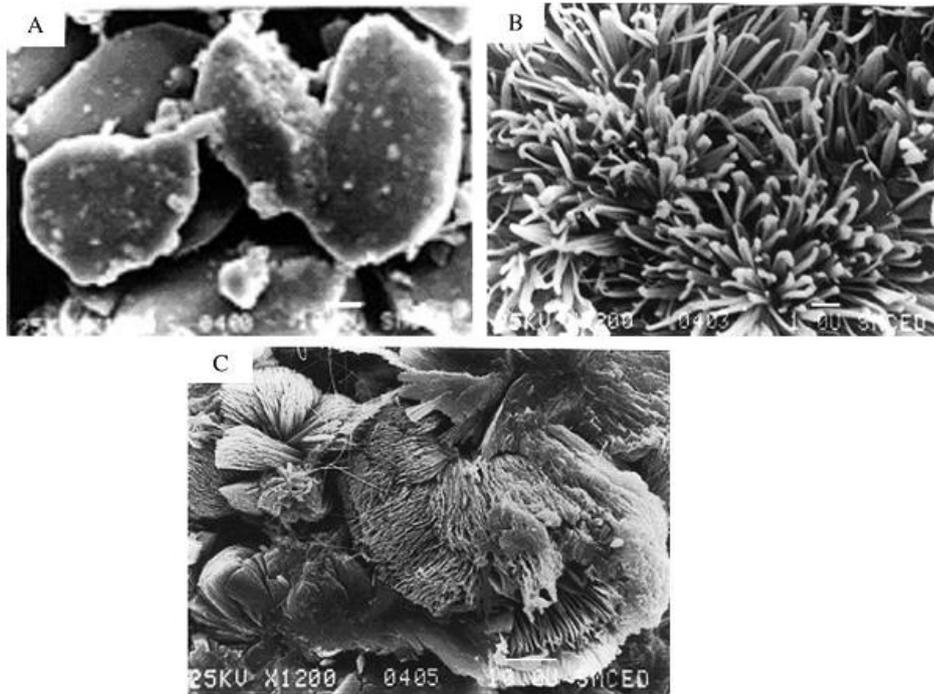


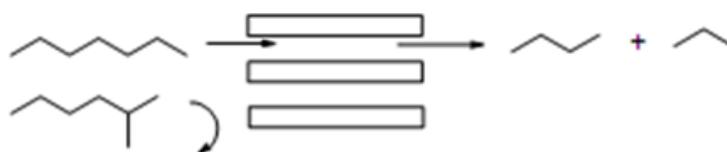
Figura 29. Imagens de MEV de (A) do material sinterizado, (B) plano de visualização do disco da ZSM-35 e (C) visão transversal do disco da ZSM-35 ^[67].

2.8 Aplicação industrial das zeólitas

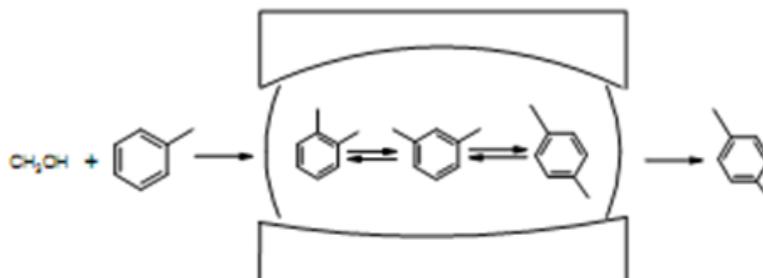
A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas apresentam:

- (1) alta área específica ^[110];
- (2) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada ^[111];
- (3) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e
- (4) uma complexa rede de canais que lhes confere seletividade de forma ^[112] como mostrado na Figura 30.

Seletividade de reagentes:



Seletividade de produto:



Seletividade de transição:

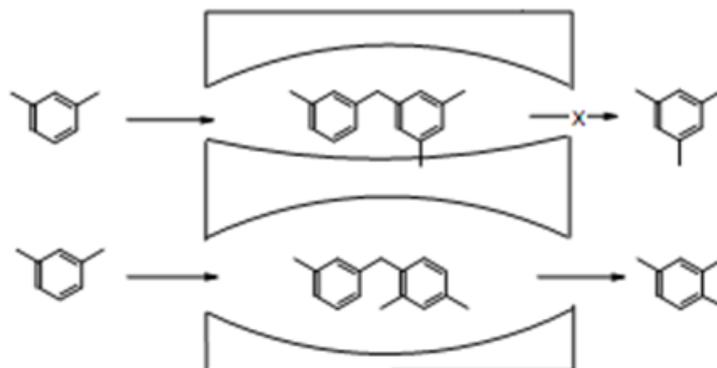


Figura 30. Representação dos tipos de seletividade em zeólitas ^[113].

O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado evitando reações paralelas indesejadas.

As zeólitas foram introduzidas como sólidos catalíticos nos anos 50, com destaque para seus usos em processos de craqueamento catalítico. Desta época até os dias atuais são cada vez maiores as quantidades de processos industriais onde as zeólitas são empregadas. A Tabela VII exemplifica algumas destas utilizações na área petroquímica.

A zeólita ZSM-5 recentemente foi utilizada na reação de alquilação do fenol com isopropanol ^[114], em processos de FCC ^[115], em reações de decomposição de NO ^[116] e em reações de carbonilação de dimetoximetano ^[117].

A zeólita Beta foi recentemente utilizada como catalisador na produção de novos produtos derivados da glicerina, subproduto da produção do biodiesel ^[118,119], e na captura de CO₂ ^[120].

A zeólita ZSM-35 é bastante utilizada na catálise em especial em reações como a isomerização do *n*-buteno ^[121] ou na redução de NO_x ^[122].

Os microporos das zeólitas são de tamanho molecular, conferindo-lhes propriedades de adsorção, capacidade de atuarem como catalisadores e propriedades de troca iônica. Estas propriedades são de suma importância para diferentes campos, como o da indústria e o meio acadêmico no âmbito de novas aplicações como, por exemplo: química verde ^[123], materiais híbridos ^[124], medicina ^[125], usos em alimentos para animais ^[126], aplicações ópticas e elétricas ^[127], reação ^[128] e detecção ^[129], em micro-sistemas e nanotecnologia ^[95].

A epoxidação do ciclo-octeno é um bom exemplo de uma reação em que os poros e canais da zeólita são determinantes para a formação do produto final desejado (Figura 31). Utilizando a zeólita Beta (poros com dimensões de 6Å x 7Å) ocorre a epoxidação do ciclo-octeno nos canais da zeólita enquanto utilizando a zeólita TS-1 (Titanossilicalita, que contém átomos de titânio isomorficamente substituídos na rede cristalina, estrutura análoga a zeólita ZSM-5) que apresenta poros menores (poros de 5,3Å x 5,6Å) não se observa reação, uma vez que a olefina não tem acesso aos canais da zeólita, devido a suas dimensões ^[130].

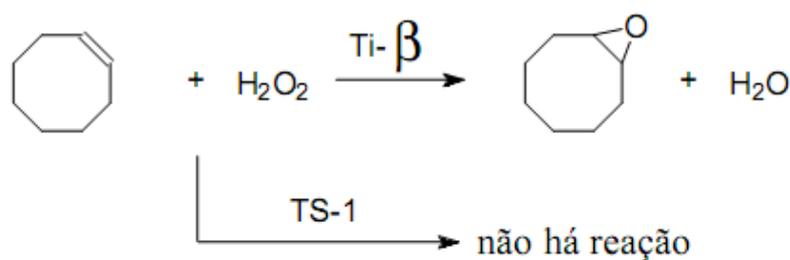


Figura 31. Seletividade proporcionada por zeólitas em oxidação catalítica.

Tabela VI. Alguns processos na área de petroquímica que utilizam zeólitas.

Processos	Catalisador	Observações	REF.
Craqueamento catalítico	Zeólitas de poro médio	Alta seletividade e alta conversão	[31]
Hidrocraqueamento	Faujasita (X,Y), Mordenita, H-ZSM-5, Beta	Alta conversão	[131,132,133]
Seletividade de forma	Ni-erionita	Aumento da octanagem na produção via GLP	[134]
Hidroisomerização	Beta	Aumenta a octanagem	[135]
Desaromatização	(Pt)Ga,Zn-ZSM-5, Beta	Abertura de C ₆ -C ₈	[136, 137]
Acilação aromática	ZSM-5, Beta	Baixa produção de subprodutos	[138,139]
Isomerização do xileno, <i>n</i> -Buteno	ZSM-5, ZSM-35	Ótimos rendimentos	[140,141]
Desproporcionamento de tolueno	ZSM-5, mordenita	Produção de xilenos e benzeno	[142]
Metanol em gasolina	ZSM-5, erionita	Alto rendimento de gasolina com elevada octanagem	
Fischer-Tropsch	Metal-ZSM-5 (Co,Fe)	Gás natural em gasolina (produto destilado com CO/H ₂)	[143]
Decomposição de NO _x	Cu-ZSM-5 (H-mordenita)	Limpeza total de efluentes	[144,145]

Além dos tipos de seletividade discutidos anteriormente, a introdução de substâncias quirais em zeólitas resulta na criação de sítios ativos estéreo-específicos ^[146].

A zeólita Sn-Beta foi utilizada em uma reação catalítica heterogênea quimioseletiva conhecida como oxidação de Baeyer-Villiger ^[147], o ciclo catalítico é apresentado na Figura 32.

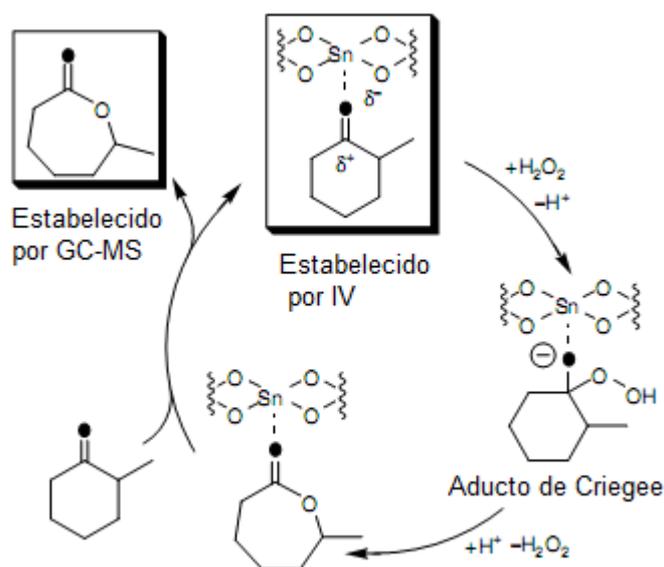


Figura 32. Representação do ciclo catalítico para a oxidação Baeyer-Villiger, utilizando peróxido de hidrogênio catalisada pela zeólita Sn-Beta ^[147].

Os autores descrevem a reação, onde, primeiro a cetona é coordenada ao centro metálico, Sn-beta (ácido de Lewis) e assim, o grupo carbonila fica ativado. Em seguida o peróxido de hidrogênio ataca o átomo de carbono mais eletrofílico, da carbonila. Após a etapa de rearranjo, a lactona produzida é substituída por uma nova molécula de substrato e assim sucessivamente.

2.9 Encapsulação de metais de transição, ou compostos organometálicos nas cavidades de zeólitas: Barco-na-garrafa (*ship in a bottle*)

A incorporação de metais de transição ou, mais particularmente, seus compostos organometálicos nas cavidades de zeólitas produzem materiais que costumam ser chamados como sendo do tipo barco-na-garrafa (do inglês, *ship in a bottle*) com grande potencial para

uso em catálise, uma vez que podem aliar as propriedades dos respectivos complexos com as qualidades de controle de forma devido á estrutura das zeólitas.

Para encapsular um composto numa zeólita, a molécula deve ser formada no interior da supercavidade, a partir de precursores menos volumosos, que são introduzidos sequencialmente através dos canais da mesma ^[148]. O termo “*ship in a bottle*” foi criado por Norman Herron no início da década de 1980 ^[149]. Ele promoveu a complexação de íons de cobalto com uma base de Schiff como ligante no interior da zeólita Y e sugeriu que o composto poderia ser usado no transporte de oxigênio molecular. Além da estratégia de Herron, outras estratégias de síntese destes compostos têm sido utilizadas. Tanto se pode realizar a síntese do ligante e subsequente complexação no interior da zeólita quanto sintetizar a própria zeólita usando o composto a ser encapsulado como direcionador de estrutura ^[150]. Os sistemas catalíticos “*ship-in-a-bottle*” possuem uma interação hóspede-hospedeiro que não é nem iônica nem covalente. O hóspede é simplesmente retido nos poros da matriz zeolítica, e em princípio, permanece com todas as propriedades de um complexo homogêneo.

Entretanto há exemplos ^[151,152] de peneiras moleculares preparadas no modo “*ship-in-a-bottle*” como a VPI-5, que possui canais retos. A estabilidade desses materiais é baseada no confinamento físico da molécula encapsulada dentro da peneira, a espécie encapsulada tem dimensões comparáveis (ou pouco maiores) à do canal ou cavidade. Além disso, a retenção eletrostática e imobilização por baixa solubilidade também são importantes para manutenção da estabilidade da espécie encapsulada na zeólita. Complexos metálicos de ligantes como as ftalocianinas e as polipiridinas têm sido utilizadas como hóspede em compostos “*ship-in-a-bottle*” por causa de sua resistência à oxidação ^[150].

2.10 Reações catalíticas utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta e Zirconocenos

2.10.1 Reações de oligomerização utilizando complexos do tipo Ziegler-Natta

A polimerização de coordenação de α -olefinas teve seu início nos anos 50, com os catalisadores Ziegler-Natta, desenvolvidos por Karl Ziegler, na Alemanha, e por Giulio Natta, na Itália. Estes catalisadores são constituídos por dois componentes: um derivado de um metal de transição e o outro um composto organometálico ácido e alquilante, normalmente

um composto alquilalumínio (MAO, EASC, TMA) que funciona como co-catalisador. Dependendo da estrutura do composto organometálico e do tipo do co-catalisador utilizado o produto da reação pode ser um oligômero ou um polímero.

O mecanismo que é mais comumente observado para explicar a reação de oligomerização de olefinas está representado na Figura 33. Neste tipo de mecanismo, depois de formada a espécie ativa (ativada com a utilização de um co-catalisador do tipo composto alquilalumínio), ocorre à coordenação da olefina ao metal. Posteriormente ocorre a inserção da olefina na ligação metal-hidreto (deslocamento 1,2), gerando uma espécie metal-alquil. Após sucessivas coordenações e inserções, ocorre a β -eliminação de hidrogênio gerando uma olefina terminal, em geral produto desejado, ou uma olefina interna, muitas vezes considerado sub-produto ^[153].

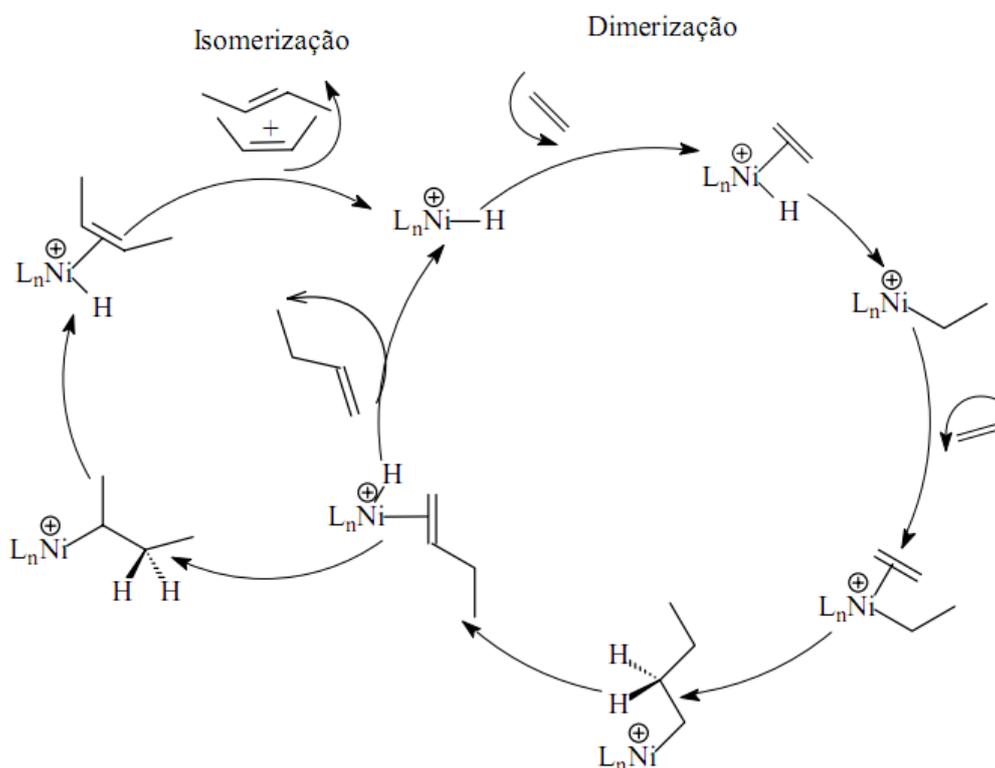


Figura 33. Representação do mecanismo de oligomerização via metal-hidreto ^[153].

2.10.2 Reações de polimerização utilizando catalisadores metallocênicos

Na década de 1980, pesquisadores introduziram a polimerização de α -olefinas com catalisadores metallocênicos ^[154]. Estes catalisadores são basicamente complexos contendo um metal de transição central ligado a pelo menos um anel aromático do tipo ciclopentadienil, o

qual pode estar substituído ou não. Estes catalisadores apresentam elevada atividade nas reações de polimerização de α -olefinas. Os catalisadores metalocênicos se caracterizam por possuírem um tipo de coordenação bem definido, em geral levando à formação de uma única espécie ativa, o que gerou a denominação corrente de catalisadores “*single-site*”. A Figura 34 mostra uma estrutura representativa destes complexos.

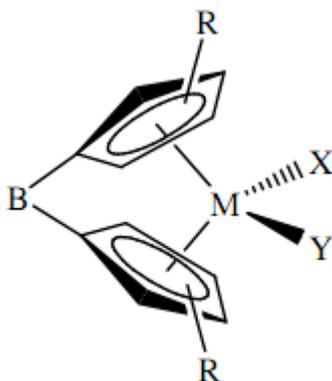


Figura 34. Representação dos complexos metalocênicos ^[155].

O co-catalisador mais utilizado para este tipo de precursores catalíticos é o metilaluminoxano, MAO. Este co-catalisador tem diversas funções, que vão desde a formação das espécies ativas, através de reações de alquilação e de abstração de halogênios, até a reação com impurezas do meio (protegendo desta forma as espécies ativas formadas) ^[156]. A Figura 35 representa o mecanismo de polimerização para os catalisadores metalocênicos.

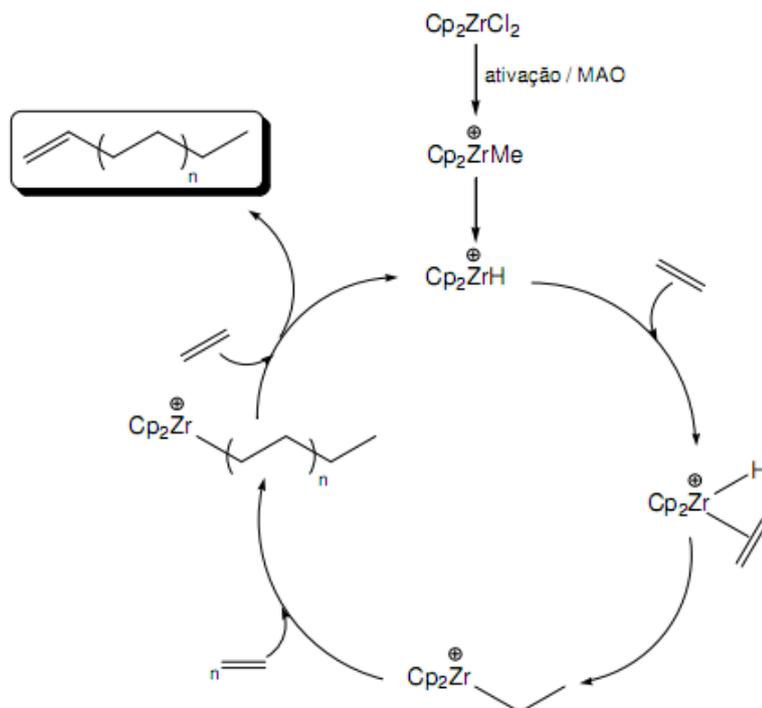


Figura 35. Representação do mecanismo de reação de polimerização utilizando um catalisador metallocênico ^[156].

Pode-se observar na Figura 35 que a reação de polimerização ocorre da seguinte forma: primeiramente ocorre a ativação do Cp_2ZrCl_2 pelo alquilalumínio (MAO), uma vez que a espécie ativa está formada, o crescimento da cadeia polimérica inicia através de sucessivas coordenações e inserções da molécula de eteno na ligação metal-carbono. Após ocorre a β-eliminação, e há a regeneração da espécie ativa e a eliminação do polímero.

Estes catalisadores também são muito utilizados industrialmente heterogeneizados. A imobilização destes catalisadores sobre suportes inorgânicos tem permitido gerar sistemas com boa atividade catalítica, manter a morfologia da partícula e obter distribuição estreita do tamanho da partícula, produzindo polímeros com alta densidade.

Um exemplo é o emprego de sílica com morfologia controlada como suporte, apresenta a vantagem de permitir a formação de partículas uniformes do polímero com estreita distribuição do tamanho de partícula e alta densidade aparente ^[157].

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos sintetizar zeólitas preparadas através da utilização de diferentes líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura, com diferentes relações Si/Al, em diferentes tempos e temperaturas de síntese, visando obter sistemas catalíticos ativos e seletivos para as reações catalíticas de oligomerização e polimerização do etileno.

O **objetivo geral** desta tese é investigar a potencialidade do desenvolvimento destes novos materiais zeolíticos com diferentes líquidos iônicos como agentes direcionadores de estrutura.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Para melhor entendimento da parte experimental, um fluxograma foi idealizado como roteiro para exemplificar a sequência das reações que serão descritas posteriormente e este pode ser visualizado na Figura 36.

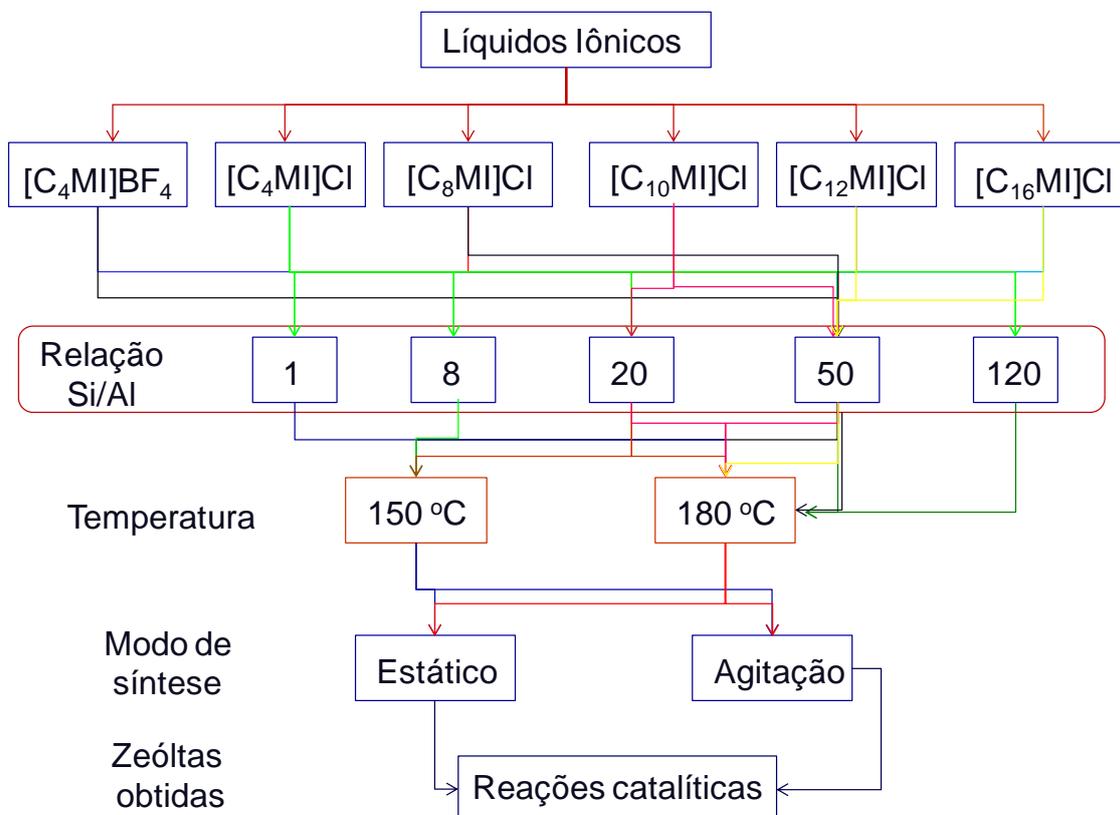


Figura 36. Fluxograma idealizado das sínteses realizadas neste trabalho.

4.1 Síntese dos Líquidos Iônicos, Zeólitas e Complexos utilizados

Os líquidos iônicos que foram empregados como direcionadores de estrutura, zeólitas, o complexo de níquel utilizado nas reações de oligomerização em fase homogênea e heterogênea suportado em zeólitas foram sintetizados conforme descritos a seguir.

4.1.1 Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, $[C_4MI]Cl$, foi sintetizado utilizando o 1-metilimidazol (135 mL, 139 g, 1,69 mol) e 1-clorobutano (260 mL, 228,8 g, 2,47 mol) dissolvidos em acetonitrila (100 mL), como representado na Figura 37. Numa reação típica os reagentes foram adicionados em um balão de 2 L, munido de condensador de refluxo. A reação ficou sob aquecimento em banho de óleo de silicone sob refluxo durante 48 h. Após foi realizada a precipitação do líquido iônico com 300 mL de acetato de etila. A precipitação do líquido iônico foi realizada adicionando-se a solução que contém o $[C_4MI]Cl$ sobre o acetato de etila, sob agitação magnética. Após a precipitação levou-se o balão para a geladeira durante 12 a 16 horas para precipitação do $[C_4MI]Cl$, posteriormente o sobrenadante foi retirado com a utilização de uma cânula. A secagem do sólido foi realizada sob pressão reduzida por dois dias, para garantir a retirada dos solventes (acetato de etila e acetonitrila). Foram obtidos 220 g (1,26 mol) de $[C_4MI]Cl$ num rendimento de 75%.

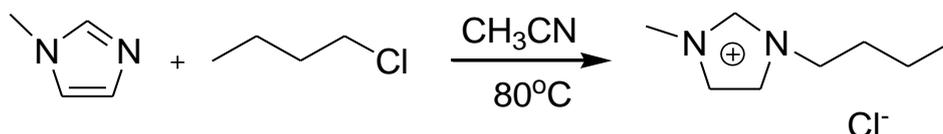


Figura 37. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN de 1H do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio obtido apresentou o seguinte resultado: RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm : 0,96 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz), 1,37 (m, 2 H), 1,92 (m, 2H), 4,14 (s, 3H), 4,35 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz), 7,64 (s, 1 H), 7,80 (s, 1H), 10,59 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura [2].

4.1.2 Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

O líquido iônico $[C_4MI]BF_4$ foi sintetizado pela reação entre 1-butilimidazol (17 mL, 16 g, 0,128 mol) e tetrafluoroborato de trimetiloxano (19 g, 0,128 mmol) em éter etílico (60 mL) como representado na Figura 38. Inicialmente preparou-se a solução de tetrafluoroborato de

trimetiloxano em éter num balão de 250 mL, a qual foi colocada em banho de gelo, sendo o 1-butimidazol adicionado lentamente (gota a gota) com auxílio de um funil de adição. A reação foi mantida sob agitação magnética durante a adição dos reagentes e durante mais 2h. Após este período foi realizada a separação do líquido iônico utilizando uma pêra de separação. O líquido iônico foi lavado utilizando-se 3 porções de 50 mL de ciclo-hexano anidro. Os voláteis presentes no produto final foram evaporados por 2 h a 70 °C sob pressão reduzida. O $[\text{C}_4\text{MI}]\text{BF}_4$ foi dissolvido em água e posteriormente esta mistura foi filtrada em uma coluna contendo carvão ativo. O líquido iônico foi filtrado e concentrado sob aquecimento (110 °C) sob pressão reduzida. Foram obtidos 18 g (80 mmol), num rendimento de 62 %.

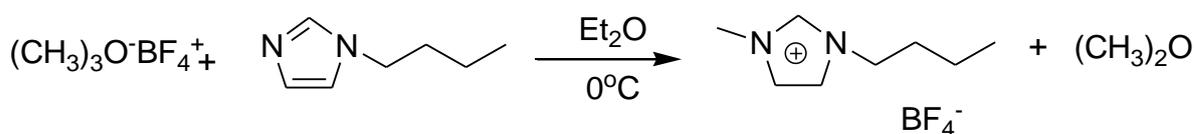


Figura 38. Representação da síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN de ^1H do *tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio* obtido apresentou o seguinte resultado: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm: 0,97 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz), 1,40 (m, 2 H), 1,93 (m, 2H), 4,14 (s, 3H), 4,35 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz), 7,64 (s, 1 H), 7,80 (s, 1H), 9,59 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura ^[158].

4.1.3 Síntese do cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio

O cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$ foi sintetizado utilizando 1-metilimidazol (8,5 mL, 8,76 g, 100 mmol) e 1-cloro-octano (16,9 mL, 14,87 g, 100 mmol) como representado na Figura 39. Ambos os reagentes foram purificados sob pressão reduzida. Em um balão de 50 mL adicionou-se o 1-metilimidazol e o 1-cloro-octano. A reação ficou sob agitação magnética e aquecimento de 120 °C durante 48h. Após o término da reação o balão foi resfriado até a temperatura ambiente, sendo então adicionados 30 mL de acetato de etila, e deixou-se a solução sob agitação magnética durante 5 minutos. Decorrido este tempo o balão foi levado ao freezer para a precipitação do $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$ durante 12 a 16

horas. Posteriormente realizou-se extração com auxílio de uma pêra de separação com acetato de etila (3 porções de 15 mL) e o líquido viscoso obtido foi seco sob pressão reduzida. Foram obtidos 19 g (82 mmol) de $[C_8MI]Cl$ num rendimento de 82 %.

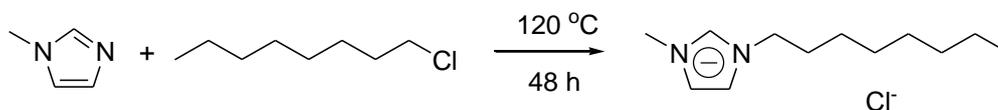


Figura 39. Representação da síntese do líquido iônico cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN 1H do cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio apresentou o seguinte resultado: RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm : 0,90 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz), 1,24-1,31 (m, 10 H), 1,93 (m, 2H), 4,11 (s, 3H), 4,35 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz), 7,23 (s, 1 H, $H(4)$), 7,38 (s, 1H, $H(5)$), 10,81 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura ^[158].

4.1.4 Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio

O cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio, $[C_{10}MI]Cl$, foi sintetizado utilizando 1-metilimidazol (15 mL, 15,45 g, 188 mmol) e 1-clorodecano (38,2 mL, 33,15 g, 188 mmol) como representado na Figura 40. Em um balão de 50 mL adicionou-se o 1-metilimidazol e o 1-clorodecano. A reação ficou sob agitação magnética e aquecimento de 120 °C durante 48h. Após o término da reação o balão foi resfriado até a temperatura ambiente, sendo então adicionados 30 mL de acetato de etila, deixando-se a solução sob agitação magnética durante 5 minutos. Decorrido este tempo o balão foi levado ao freezer para a precipitação do $[C_{10}MI]Cl$. Posteriormente filtrou-se a solução, lavou-se o líquido residual com acetato de etila (2 porções de 15 mL) e então foi seco sob pressão reduzida. São obtidos 40 g (15 mmol) de $[C_{10}MI]Cl$ num rendimento de 82 %.

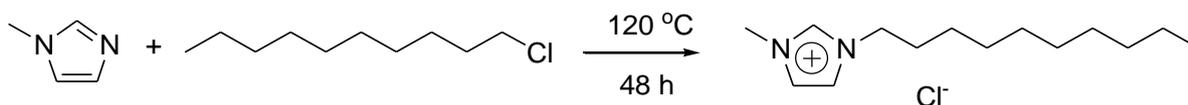


Figura 40. Síntese do cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN ^1H do *cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio* apresentou o seguinte resultado: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm : 0,87 (t, 3H, $J = 6,3$ Hz), 1,24-1,31 (m, 14 H), 1,91 (m, 2H), 4,13 (s, 3H), 4,32 (m, 2H), 7,53 (s, 1 H, $H(4)$), 7,78 (s, 1H, $H(5)$), 10,48 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura [159].

4.1.5 Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio

O cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_{12}\text{MI}]\text{Cl}$, foi sintetizado utilizando o 1-metilimidazol (3,19 mL, 3,28 g, 40 mmol) e o 1-clorododecano (10 mL, 8,67 g, 42,3 mmol) como representado na Figura 41. Em um balão de 50 mL adicionou-se o 1-metilimidazol e o 1-clorododecano. A reação ficou sob agitação magnética e sob aquecimento de 120 °C, durante 48h. Após o término da reação o balão foi resfriado até a temperatura ambiente, e então foram adicionados 30 mL de acetato de etila. A solução foi deixada sob agitação magnética durante 5 minutos. Decorrido este tempo o balão foi levado ao freezer durante 12 a 16 horas para a precipitação do $[\text{C}_{12}\text{MI}]\text{Cl}$. A purificação foi realizada através da extração com acetato de etila (3 porções de 30 mL), sendo que inicialmente o balão foi aquecido para melhor dissolução do líquido iônico no solvente, e posteriormente deixou-se resfriar até temperatura ambiente. Ao final do processo o líquido iônico foi seco sob pressão reduzida. Foram obtidos 10 g (34 mmol) de $[\text{C}_{12}\text{MI}]\text{Cl}$ num rendimento de 85 %.

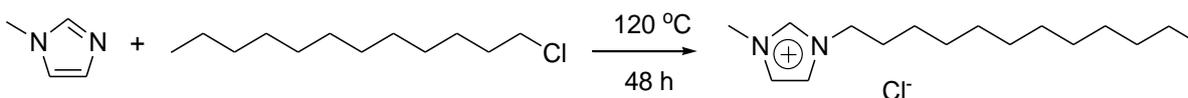


Figura 41. Síntese do cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN ^1H do *cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio* apresentou o seguinte resultado: RMN ^1H (300MHz, CDCl_3): δ/ppm : 0,89 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz) 1,20-1,31 (m, 18 H),

1,90 (m, 2H), 4,13 (s, 3H), 4,31 (m, 2H), 7,43 (s, 1 H, $H(4)$), 7,64 (s, 1H, $H(5)$), 10,58 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura [160].

4.1.6 Síntese do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio

O cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio, $[C_{16}MI]Cl$, foi sintetizado utilizando o metilimidazol (8,5 mL, 8,76 g, 106 mmol) e o 1-clorohexadecano (32 mL, 27,5 g, 106 mmol) como representado na Figura 42. Em um balão de 50 mL foi adicionado o 1-metilimidazol e o 1-clorohexadecano. A reação ficou sob agitação magnética e sob aquecimento de 120 °C, durante 48h. Após o término da reação o balão foi resfriado até a temperatura ambiente, e então foram adicionados 30 mL de acetato de etila, e a solução foi deixada sob agitação magnética durante 5 minutos. Decorrido este tempo o balão foi levado ao freezer para a precipitação do $[C_{16}MI]Cl$. A purificação foi realizada através da extração com acetato de etila (3 porções de 30 mL), sendo que inicialmente o balão foi aquecido para melhor dissolução do líquido iônico no solvente, e posteriormente foi deixado resfriar até temperatura ambiente. Ao final do processo o líquido iônico foi seco sob pressão reduzida. Foram obtidos 28 g (97 mmol) de $[C_{16}MI]Cl$ num rendimento de 91 %.

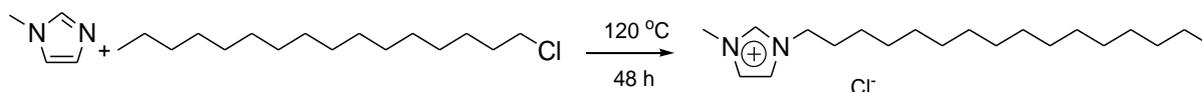


Figura 42. Síntese do líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio.

A análise de RMN 1H do cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio apresentou o seguinte resultado: RMN 1H (300MHz, $CDCl_3$): δ/ppm : 0,92 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz) 1,20-1,33 (m, 26 H), 1,97 (m, 2H), 4,15 (s, 3H), 4,40 (m, 2H), 7,28 (s, 1 H, $H(4)$), 7,64 (s, 1H, $H(5)$), 10,81 (s, 1 H). Os resultados experimentais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura [158].

Com os líquidos iônicos sintetizados partiu-se então para a etapa de síntese dos materiais aluminossilicatos. Os líquidos iônicos descritos acima foram utilizados como agentes direcionadores na síntese de zeólitas com diferentes relações Si/Al. Os procedimentos utilizados nas reações serão descritos a seguir.

4.2 Síntese de Zeólitas utilizando Líquidos Iônicos como direcionadores de estrutura

O gel de síntese foi preparado utilizando SiO_2 (aerosil 200, Degussa) como fonte de silício, um líquido iônico como direcionador de estrutura, podendo ser o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_4\text{MI}]\text{Cl}$, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_4\text{MI}]\text{BF}_4$, cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$, cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_{10}\text{MI}]\text{Cl}$, cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_{12}\text{MI}]\text{Cl}$ ou o cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_{16}\text{MI}]\text{Cl}$, juntamente com aluminato de sódio ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) como fonte de alumínio, de modo a obter-se uma relação Si/Al desejada, além de hidróxido de sódio (NaOH) e água (H_2O).

A mistura foi colocada sob agitação mecânica durante 30 minutos para a total homogeneização da solução. Posteriormente o gel formado foi transferido para autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente com teflon, e mantido sob aquecimento de $150\text{ }^\circ\text{C}$ ou $180\text{ }^\circ\text{C}$ em modo estático ou sob agitação durante 16 h a 14 dias. Ao término da reação o sólido resultante foi lavado com aproximadamente 100 mL de H_2O e 50 mL de acetona e seco em estufa por 5 h a $105\text{ }^\circ\text{C}$. O sólido foi então calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h. A estufa e as autoclaves utilizadas para a síntese das zeólitas estão representadas na Figura 43.

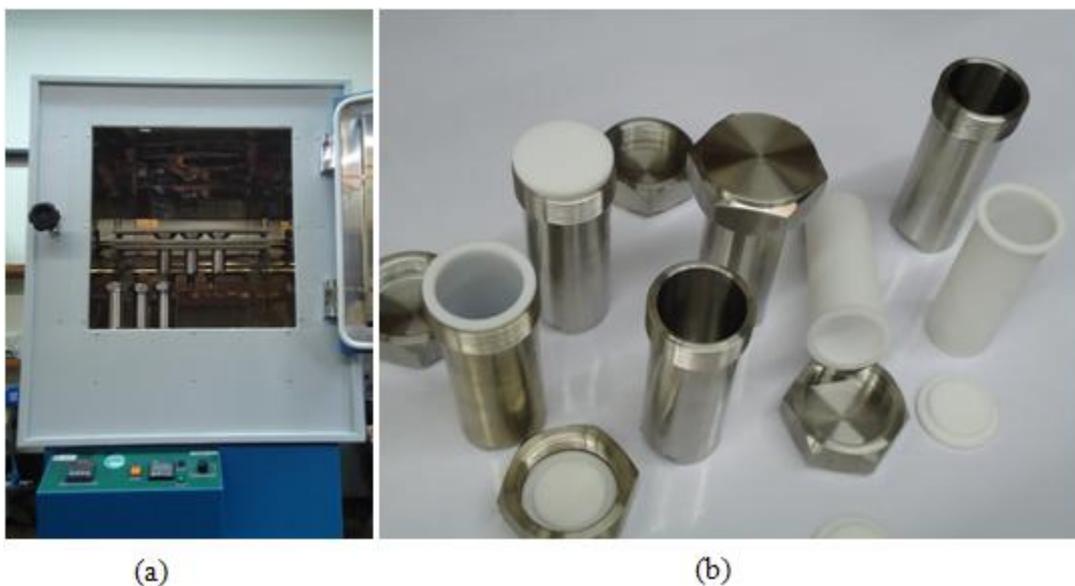
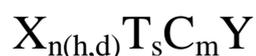


Figura 43. Representação da estufa (a), e das autoclaves utilizadas na síntese das zeólitas (b).

4.3 Definição da nomenclatura utilizada para a identificação das amostras de zeólitas sintetizadas

Uma vez que foram variados diversos parâmetros durante a síntese das zeólitas considera-se conveniente adotar, para suas devidas identificações, uma nomenclatura que contenha identificação das condições de síntese. Neste sentido utilizou-se a seguinte nomenclatura para identificar as amostras sintetizadas neste trabalho:



Onde,

X = A (síntese sob agitação) ou E (síntese em modo estático);

nh = número de horas;

nd = número de dias;

T_s = temperatura de síntese;

C_m = número de carbonos da cadeia lateral do anel imidazólio;

Y = relação molar Si/Al.

Resumidamente, X representa a maneira que a síntese foi realizada, onde A representa a síntese sob agitação ou E representa a síntese no modo estático, nh é o número de horas de duração da síntese ou nd que representa o número de horas (em função da escala de tempo escolhida para a síntese), T_c representa a temperatura de síntese, C_m representa o número de carbonos da cadeia lateral do anel imidazólio (de 4 a 16), e, por fim, Y representa a relação Si/Al estudada na respectiva síntese. Posteriormente, foi realizada a síntese dos ligantes e dos complexos utilizados nas reações catalíticas. Estas sínteses estão descritas a seguir.

4.4 Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno

Em um tubo de Schlenk de 250 mL foram adicionados 10 mL de acetilcetona (9,75 g, 97,3 mmol) e 18 mL de anilina (18,36 g, 197,1 mmol). O tubo de Schlenk foi colocado num banho de gelo, e posteriormente foram adicionados 8 mL de HCl através de um funil de adição. A reação foi mantida sob agitação durante 12 h. O sólido resultante foi lavado com 3 porções de 15 mL de éter de petróleo. Posteriormente o sólido foi dissolvido em 8 mL de diclorometano. Esta solução foi adicionada em 50 mL de uma solução saturada de Na₂CO₃, as fases foram separadas em uma pêra de separação. A fase orgânica foi concentrada sob

pressão reduzida e o ligante foi recristalizado em metanol. Por fim, o balão foi levado para a geladeira por 12 h para a total recristalização do ligante. Foram obtidos 10 g (40 mol), num rendimento de 41%. A representação da síntese do ligante pode ser melhor visualizada na Figura 44.

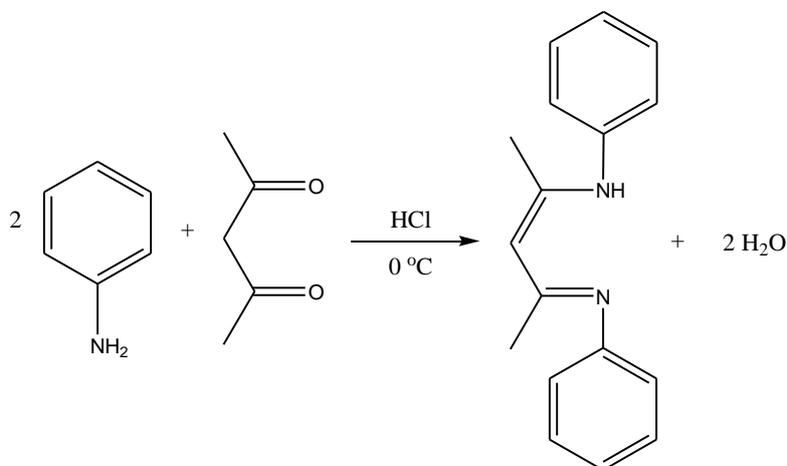


Figura 44. Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

4.4.1 Síntese do complexo bis(acetonitrila)dibromoníquel(II)

O complexo bis(acetonitrila)dibromoníquel(II) foi sintetizado conforme descrito na literatura^[161]. Em um tubo de Schlenk de 500 mL foram adicionados 240 mL de acetonitrila e 4,52 g de NiBr₂ anidro (20,6 mmol). Esta suspensão foi colocada sob refluxo a 80 °C por 4 horas. A solução final foi concentrada sob pressão reduzida até aproximadamente 40 mL, filtrada e o sólido foi lavado com 3 alíquotas de 10 mL de acetonitrila, posteriormente o sólido foi seco sob fluxo de argônio. Foram obtidos 5 g (16,6 mmol), num rendimento de 80 %.

4.4.2 Síntese do complexo dibromo-*bis*-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II)

Em um tubo de Schlenk de 250 mL foram adicionados 1,5 g (6 mmol) do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno e 40 mL de diclorometano. A esta solução foram adicionados 3,2 g (10,6 mmol) de Ni(CH₃CN)₂Br₂. A mistura reacional foi colocada sob agitação durante 72 horas a temperatura ambiente. Após este tempo a solução foi concentrada até aproximadamente 15 mL e filtrada em um funil Schlenk. O sólido roxo claro resultante

foi seco sob pressão reduzida, resultando em 0,43 g (0,91 mmol), num rendimento de 15 %. O esquema da reação esperada pode ser observado na Figura 45.

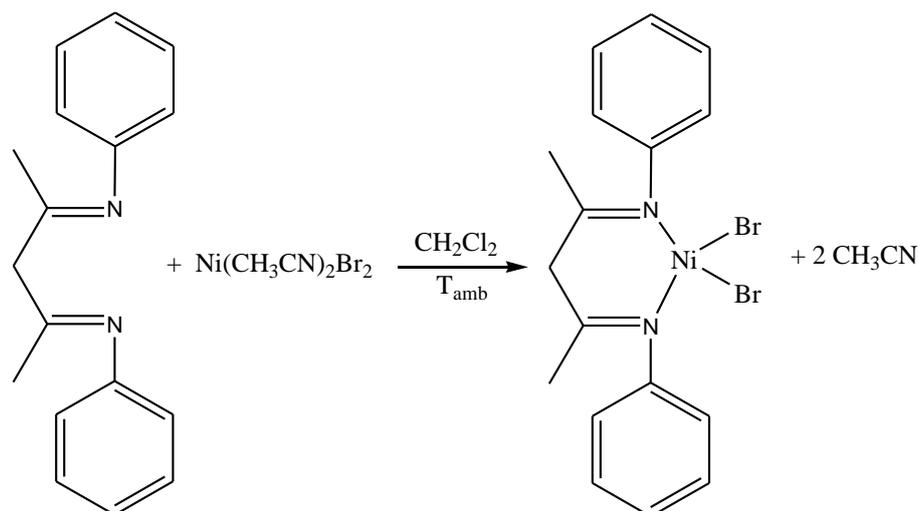


Figura 45. Síntese do complexo dibromo-*bis*-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II).

O complexo foi caracterizado por CHN, e os resultados obtidos foram: teórico; C: 43,55 %, H: 3,87 % e N: 5,98 % e o experimental: C: 45,30 %, H: 3,98 % e N: 5,90 %.

4.4.3 Síntese do complexo dibromo-*bis*-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II) heterogeneizado em zeólita

O procedimento de síntese utilizado para heterogeneizar o complexo dibromo-*bis*-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II) na zeólita foi o sistema do tipo “*ship-in-a-bottle*” conforme descrito a seguir.

Em um tubo de Schlenk de 250 mL foi adicionado o ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (248,5 mg, 0,99 mmol), 1g de zeólita e 301 mg (1 mmol) do complexo *bis*(acetonitrila)dibromoníquel(II) juntamente com 80 mL de diclorometano. A reação foi colocada sob agitação magnética, à temperatura ambiente, durante 3 dias. O sólido resultante foi então filtrado e lavado com 3 alíquotas de 10 mL de diclorometano. Posteriormente o sólido foi seco a pressão reduzida, resultando em 1,55 g. A quantidade de níquel fixado foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

4.4.4 Heterogeneização do complexo dicloro-bis-(ciclopentadienil)zircônio(IV) (Cp_2ZrCl_2) em zeólita

Preparou-se uma solução do complexo Cp_2ZrCl_2 (10 mg, 40 μmol) em 20 mL de tolueno. Desta solução foi adicionado 10 mL em um balão de 250 mL juntamente com 1 g de zeólita ZSM-5 previamente seca sob vácuo. O sistema foi deixado sob agitação durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente o sólido foi seco sob vácuo.

O próximo passo de experimentos foi as reações catalíticas de oligomerização e de polimerização do eteno. O modo de como foram conduzidas tais reações está descrito a seguir.

4.5 Reações Catalíticas

Foram realizadas as reações de oligomerização do eteno em presença do complexo dibromo-*bis*-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II) associado a metil-aluminoxano (MAO), no sentido de avaliar o potencial de tais complexos nesta classe de reação. As reações foram realizadas em meio homogêneo e em meio heterogêneo para fins de comparação.

4.5.1 Reações de oligomerização

Foram realizadas reações de oligomerização do etileno utilizando o complexo dibromo-*bis*-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II) em meio homogêneo e também heterogeneizado em zeólita (beta) sintetizada e comercial. As reações foram conduzidas em um reator de vidro de paredes duplas com capacidade de 200 mL (mostrado na Figura 45), utilizando 10 μmol de complexo de níquel, pressão constante de etileno de 5 bar, temperatura de 23 °C, 30 mL de *isooctano*, com agitação magnética durante 0,5 h e com diferentes relações Al/Ni (25, 50, 100 e 200). Após este tempo a temperatura foi reduzida a -20 °C e os produtos recolhidos a frio para serem submetidos a análise cromatográfica.



Figura 46. Reator utilizado nas reações de oligomerização e nas reações de polimerização.

4.5.2 Reações de polimerização

Foram realizadas reações de polimerização utilizando o complexo dicloro-*bis*-(ciclopentadienila)zircônio(IV) (Cp_2ZrCl_2) comercial, em meio homogêneo e também heterogeneizado em zeólita ZSM-5. As reações foram realizadas em um reator de vidro de paredes duplas com capacidade de 200 mL utilizando 2 μmol de Cp_2ZrCl_2 , pressão constante de etileno de 3 bar, temperatura de 60 °C, 30 mL de tolueno e agitação magnética durante 10 minutos e com diferentes relações Al/Zr (500, 1000, 2000 e 5000). Após este tempo a pressão é reduzida e os produtos são retirados do reator, lavados com etanol acidificado (5 %), secos em estufa a vácuo até peso constante e posteriormente pesados. O reator utilizado tanto nas reações de oligomerização como nas reações de polimerização está representado na Figura 45.

4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os métodos utilizados para a caracterização dos líquidos iônicos, dos aluminossilicatos sintetizados, do ligante, e dos complexos empregados foram:

- Difração de raios X (DRX), com refinamento Rietvel para a caracterização de zeólitas cuja identificação é dificultada por apresentar difratogramas de raios X muito semelhantes a alguma outra fase;

- Análise de adsorção-dessorção de N₂;
- Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN);
- Análise Termogravimétrica (TGA);
- Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

Os líquidos iônicos sintetizados foram analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio utilizando amostras solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃) empregando um espectrômetro Varian Inova operando a 300MHz.

O equipamento utilizado para a determinação dos difratogramas de raios X foi um difratômetro modelo Siemens D500 utilizando filtro de Ni e radiação Cu – k α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com velocidade de leitura de 10 graus (ângulo 2 θ) por minuto. As amostras foram previamente calcinadas em forno de mufla por 5 horas com temperatura inicial de 30 °C e aquecimento com taxa de 5 °C/min até 600 °C. O refinamento Rietvel foi realizado utilizando os dados obtidos da análise de raios X obtida em equipamento BRUKER-binary V3, com radiação Cu – k α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com velocidade de leitura de 1 grau (ângulo 2 θ) por minuto.

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento TA instruments modelo TGA Q50, com temperatura inicial de 30 °C e aquecimento com taxa de 20 °C/min até 700 °C sob fluxo de nitrogênio (amostras não calcinadas).

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio JSM 6060, empregando uma voltagem de 20 kV. As amostras foram previamente metalizadas com ouro (amostras não calcinadas).

A área específica das zeólitas sintetizadas e calcinadas foi determinada num equipamento Micromeritics modelo Gemini Vac Prep 061, com pré-tratamento térmico de 80 °C sob vácuo durante 3 horas (amostras calcinadas).

Os produtos dos testes catalíticos de oligomerização foram analisados por cromatografia gasosa, CG, usando um cromatógrafo Varian Star 3400 CX. Para a separação dos produtos utilizou-se uma coluna capilar PETROCOL DH, de metilsilicone, com 100 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e espessura do filme de 0,50 μm . As condições de análise empregadas na coluna foram: temperatura inicial de 36 °C, por 15 minutos, seguida de uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto até atingir a temperatura de 250 °C; a taxa de *split* empregada foi de 170.

A determinação quantitativa do níquel suportado em zeólita foi realizada utilizando um espectrômetro de absorção atômica Varian modelo espectrAA 55. As zeólitas foram digeridas utilizando uma solução de HCl (2 mL), HNO₃ (6 mL) e HF (5 mL) em autoclave de teflon sob aquecimento de 150 °C. A solução resultante foi diluída em H₂O em um balão de 50 mL.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram usados diferentes líquidos iônicos (LIs) como agentes indutores da formação (cristalização) de diferentes zeólitas. Inicialmente, mesmo havendo fortes indicações de que os LIs funcionavam como facilitadores da cristalização de zeólitas, restava uma dúvida considerável sobre a função destes componentes no sistema estudado, sobretudo pelo fato de que os líquidos iônicos têm propriedades de tensoativos, formando micelas e se organizando em solução de maneira bastante peculiar, formando redes pela ação de ligações de hidrogênio bastante fortes.

Os primeiros trabalhos voltados à síntese de zeólitas com LIs foram estruturados com o pensamento voltado a seu provável efeito como *templates* ou moldes, situação sugerida pela capacidade de formação de micelas características de moléculas que apresentam, concomitantemente, grupamentos hidrofílicos e grupamentos hidrofóbicos. Logo percebeu-se que a situação era mais complexa, sugerindo a ação como direcionador de estrutura, muito provavelmente beneficiando-se da estrutura supra-molecular dos LIs, como será descrito a seguir.

Neste trabalho foram utilizados os seguintes líquidos iônicos:

- cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, [C₄MI]Cl;
- cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio, [C₈MI]Cl;
- cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio, [C₁₀MI]Cl;
- cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio, [C₁₂MI]Cl;
- cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio, [C₁₆MI]Cl; e
- tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, [C₄MI]BF₄.

Todos estes compostos foram obtidos por métodos clássicos de síntese ^[2,158,160,162] confirmando resultados da literatura.

As análises termogravimétricas destes compostos, apresentadas na Figura 31, mostram que os compostos com ânion Cl⁻ apresentam uma temperatura de decomposição compreendida entre 215-360 °C enquanto que para o composto com ânion BF₄⁻ a faixa de temperatura de decomposição está entre 350 - 500 °C.

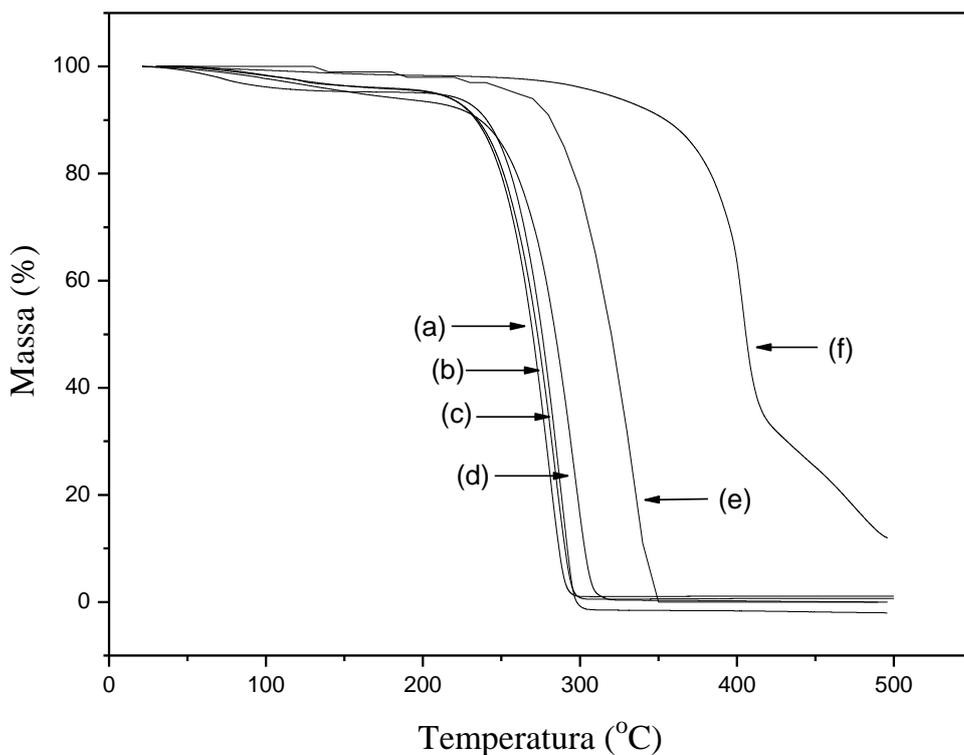


Figura 47. Análise termogravimétrica dos líquidos iônicos (a) $[C_4MI]Cl$, (b) $[C_8MI]Cl$, (c) $[C_{10}MI]Cl$, (d) $[C_{12}MI]Cl$, (e) $[C_{16}MI]Cl$ e (f) $[C_4MI]BF_4$.

Estes líquidos iônicos foram utilizados para a síntese de zeólitas em diferentes condições reacionais, quais sejam, temperatura, agitação e relação molar Si/Al. Com base nestes resultados as temperaturas escolhidas para a síntese das zeólitas foram de 150 e 180 °C.

5.1 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico $[C_4MI]Cl$ com uma relação Si/Al igual a 1

Ao se misturar 7,23g de SiO_2 (120,5 mmol), 10 g de $Na_2Al_2O_4$ (60 mmol), 2,44g de NaOH (61 mmol), 130 g de H_2O ($7,2 \times 10^3$ mmol) e 8,16g de C_4MI (4,76 mmol), o que corresponde a uma relação molar Si/Al de 1, mantendo-se as autoclaves em 180 °C durante um tempo entre 6 horas e 14 dias, obteve-se produtos zeolíticos, quer estejam as autoclaves em modo com agitação, quer estejam em modo estático. Os sólidos resultantes destas reações (estático e agitação) foram analisados por difração de raios X, sendo os difratogramas apresentados na Figura 48. Nesta figura a parte superior apresenta as análises dos materiais obtidos sem agitação e a parte inferior as análises dos materiais obtidos com agitação.

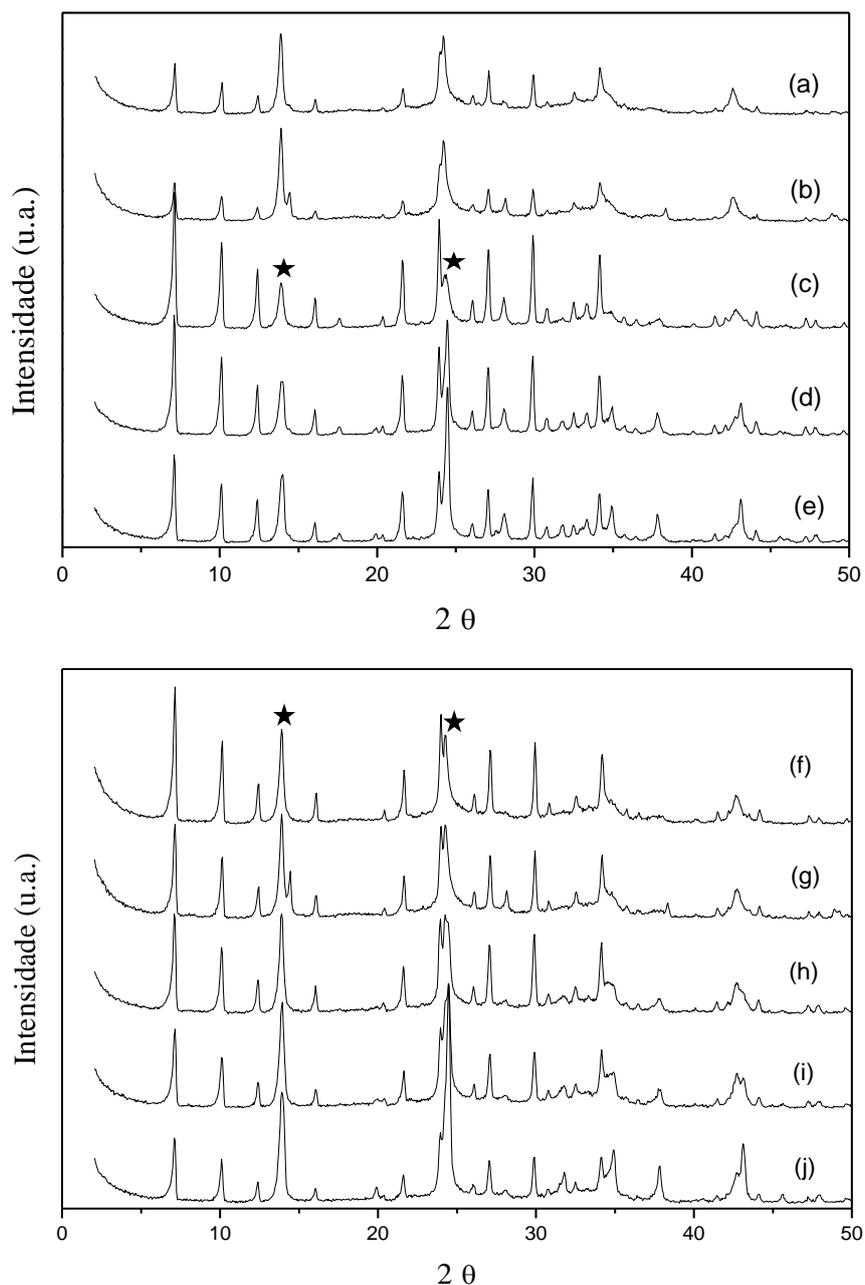


Figura 48. Difratogramas de raio X dos materiais obtidos em diferentes tempos de síntese em modo estático: (a) $E_{6h}T_{180}C_{41}$, (b) $E_{1d}T_{180}C_{41}$, (c) $E_{3d}T_{180}C_{41}$, (d) $E_{7d}T_{180}C_{41}$, (e) $E_{14d}T_{180}C_{41}$ e sob agitação: (f) $A_{6h}T_{180}C_{41}$, (g) $A_{1d}T_{180}C_{41}$ (h) $A_{3d}T_{180}C_{41}$, (i) $A_{7d}T_{180}C_{41}$ e (j) $A_{14d}T_{180}C_{41}$.

Observa-se na Figura 48 (a-e) que já em 6h de síntese, sem agitação, se forma um material zeolítico razoavelmente cristalino.

A Tabela VII apresenta as posições dos picos e suas intensidades relativas. A comparação dos picos observados com os picos descritos na literatura (indicados como

Padrão da Associação Internacional de Zeólitas – IZA), mostra, de maneira inequívoca ^[163], que ocorreu a formação de zeólita A (amostra E_{6h}T₁₈₀C₄₁).

Tabela VII. Comparação entre resultados de DRX da zeólita A sintetizada e o padrão IZA

Zeólita sintetizada		Padrão IZA		Índices de Miller (<i>h, k, l</i>)
Pico (2 teta, °)	Intensidade <i>Rel</i>	Pico (2 teta, °)	Intensidade <i>Rel</i>	
7,13	100	7,18	100	2, 0, 0
10,11	65,0	10,11	51,3	2, 2, 0
12,37	43,1	12,25	31,8	2, 2, 2
13,93	*SOD	-	-	-
16,08	32,3	16,11	20,3	4, 2, 0
20,36	16,7	20,41	3,6	4, 4, 0
21,68	49,2	21,68	22,8	4, 4, 2
23,94	91,5	23,99	44,3	6, 2, 2
24,29	*SOD	-	-	-
26,09	33,9	26,11	10,1	6, 4, 0
27,17	75,6	27,11	41,0	6, 4, 2
29,91	84,7	29,94	19,0	6, 4, 4
30,86	23,8	30,83	5,4	8, 2, 2
32,52	30,5	32,54	9,3	8, 4, 0
34,19	67,6	34,18	27,1	6, 6, 4

*Zeólita Sodalita.

Os picos observados a 13,93 e 24,29 são característicos da fase zeolítica sodalita (SOD), impureza que se forma nestas condições de reação. Esta impureza diminui após o terceiro dia de síntese como pode ser observado na amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₁. Para tempos de síntese maiores, como nas amostras E_{7d}T₁₈₀C₄₁ e E_{14d}T₁₈₀C₄₁, observa-se novamente a formação de quantidades crescentes da fase sodalita. Ou seja, com o passar do tempo esta fase volta a ser formada.

A cristalinidade do material (amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₁) foi calculada utilizando os resultados obtidos através da análise de raios X utilizando a seguinte fórmula ^[167]:

$$\text{Cristalinidade DRX} = \frac{\left(\text{Intensidade}_{rel} \text{ do pico}_{(h,k,l)} \text{ da amostra} \right)}{\left(\text{Intensidade}_{rel} \text{ do pico}_{(h,k,l)} \text{ padrão IZA} \right)} \times 100 \%$$

O pico sempre utilizado como padrão, para todas as amostras, foi o que apresenta a intensidade relativa igual a 100 %. A cristalinidade calculada para azeólita A, amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₁ sintetizada foi de 100 %. As intensidades relativas dos picos de reflexão dependem do tipo, do número e da posição dos átomos na célula unitária. Deve-se ser cuidadoso ao discutir as intensidades dos picos de DRX pois as mesmas são afetadas por diferentes fatores, cabendo ressaltar que até mesmo a preparação da amostra (empacotamento) pode afetar a intensidade observada para os diferentes picos, uma vez que pode haver uma orientação preferencial em um ou em outro plano de reflexão, modificando conseqüentemente suas intensidades relativas. É importante observar que a modificação de um só átomo (ex: troca iônica) pode levar à modificação das intensidades de todas as reflexões (em graus diferentes e direções diferentes)^[25].

Quando analisadas as reações realizadas sob agitação, Figura 48, amostras f-j, observa-se que, sob agitação, também houve a formação da zeólita A nas primeiras horas de síntese e, da mesma maneira também observa-se a formação concomitante da fase sodalita. A presença desta fase se mantém ao longo do tempo de reação, de maneira crescente, de modo que a zeólita sodalita torna-se a fase em maior quantidade em tempos de reação muito longos.

Uma vez que se forma uma mistura de fases, e visando obter mais informações quanto à natureza das fases formadas, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras E_{3d}T₁₈₀C₄₁ e A_{6h}T₁₈₀C₄₁ foram analisadas por MEV mostrando que houve a formação de cubos, com tamanho entre 1 e 3 μm, além de outras fases contaminantes, conforme mostrado na Figura 49.

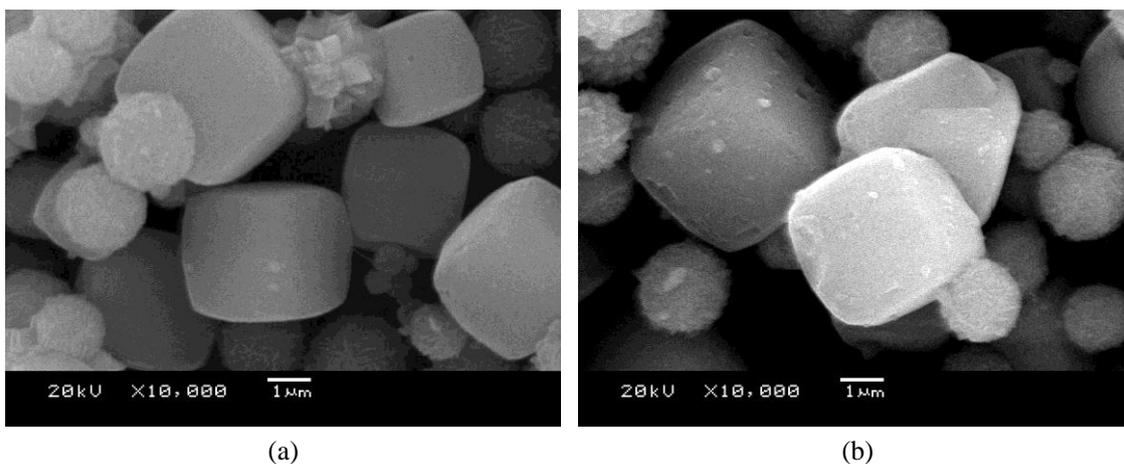
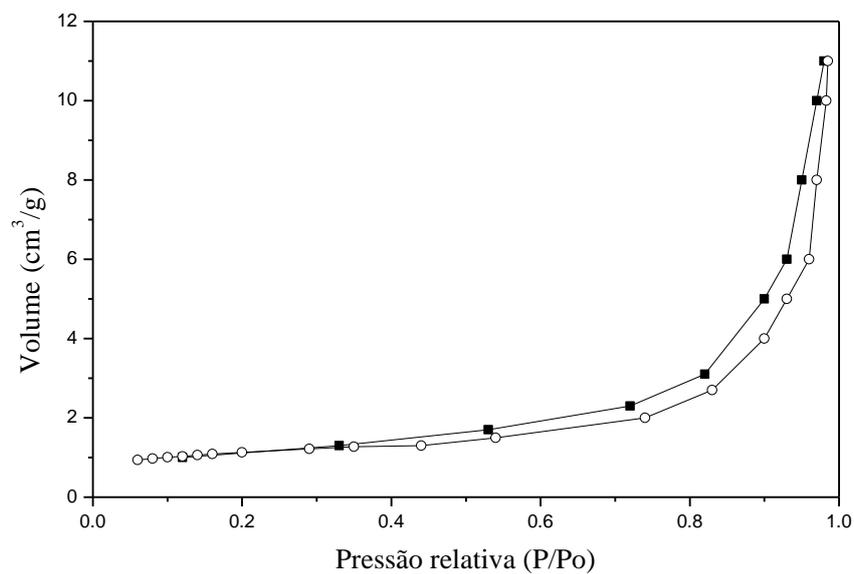


Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura das amostras $E_{3d}T_{180}C_{41}$ e $A_{6h}T_{180}C_{41}$.

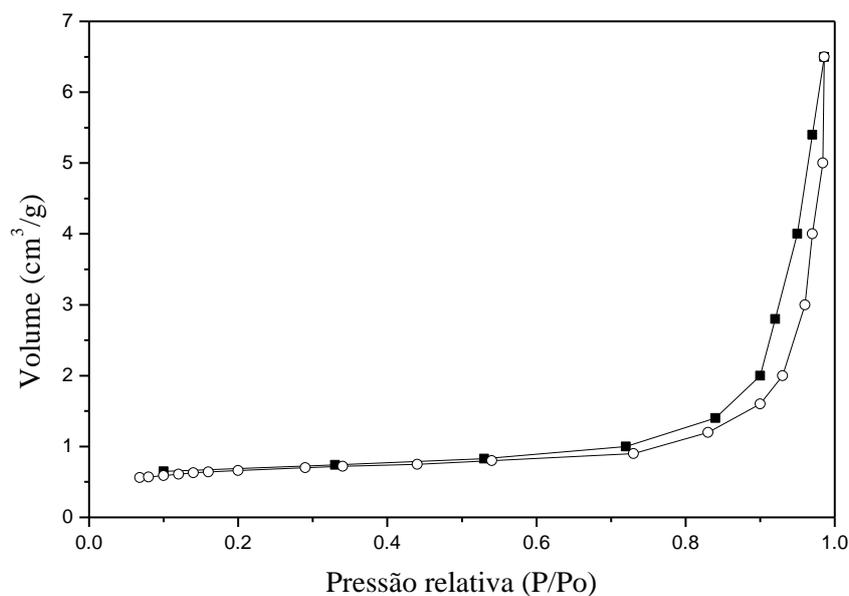
Este tipo de morfologia é característica para a zeólita A ^[164]. As mesmas amostras $E_{3d}T_{180}C_{41}$ e $A_{6h}T_{180}C_{41}$ foram analisadas por adsorção-dessorção de N_2 , utilizando o método BET, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 50.

Observa-se na Figura 50 que os materiais sintetizados apresentam uma isoterma de adsorção-dessorção de N_2 do tipo IV, conforme definições da IUPAC ^[165], obtém-se para a amostra $E_{3d}T_{180}C_{41}$ uma área específica de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e para a amostra $A_{6h}T_{180}C_{41}$ uma área de $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Os resultados obtidos estão de acordo para a zeólita A ^[166]. Estes baixos valores de área específica devem-se ao fato de não haver a acessibilidade da molécula de N_2 ao interior da zeólita devido ao fato desta zeólita ser formada por cavidades com pequenos valores de abertura de anéis, este fato é decorrente deste material apresentar como compensador de carga o cátion Na^+ , fazendo com que a abertura do anel seja inferior ao tamanho da molécula de N_2 . Este fato é determinante no que diz respeito ao tipo de isoterma encontrado, ou seja, mesmo este material zeolítico apresentando poros não é possível determinar os mesmos utilizando a molécula de N_2 ^[167].



(A)



(B)

Figura 50. Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras (A) $E_{3d}T_{180}C_{41}$ e (B) $A_{6h}T_{180}C_{41}$.

Os cátions ocupam posições específicas na estrutura zeolítica e o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. De acordo com a literatura^[167,168], se o cátion for K^+ , o diâmetro efetivo será de 3 Å; se for Na^+ , de 4 Å, resultando num baixo valor de área específica pela limitação de acessibilidade, enquanto que se o cátion compensador de carga for Ca^{+2} , que apresenta diâmetro efetivo de 5 Å, as zeólitas

passam a apresentar maior área específica.

Outra caracterização complementar foi fornecida pela análise elementar de CHN, empregada no sentido de determinar a quantidade de líquido iônico presente na estrutura da zeólita.

Antes de qualquer análise destes resultados deve ser colocado que existem duas possibilidades para a incorporação de líquido iônico na estrutura da fase zeolítica:

- o material é incorporado por troca iônica, isto é, tendo saído NaCl, sendo substituído o cátion original pelo cátion imidazólio; ou

- o material é incorporado como líquido iônico, mantendo-se na estrutura como cloreto de imidazólio.

Conforme o caso o cálculo de material incorporado leva a resultados diferentes, já que a massa determinada por CHN corresponde a distintas estruturas.

Assim sendo os valores percentuais calculados para as análises elementares serão apresentados com e sem a presença do íon cloreto. Os resultados para a amostra $E_{3d}T_{180}C_{41}$ foram 0,37% com o íon cloreto e 0,21% sem o íon cloreto, e para a amostra $A_{6h}T_{180}C_{41}$ foram 0,43% com o íon cloreto e 0,34% sem o íon cloreto.

Estas amostras foram analisadas termicamente através da análise de TGA, e os resultados obtidos estão descritos na Figura 51.

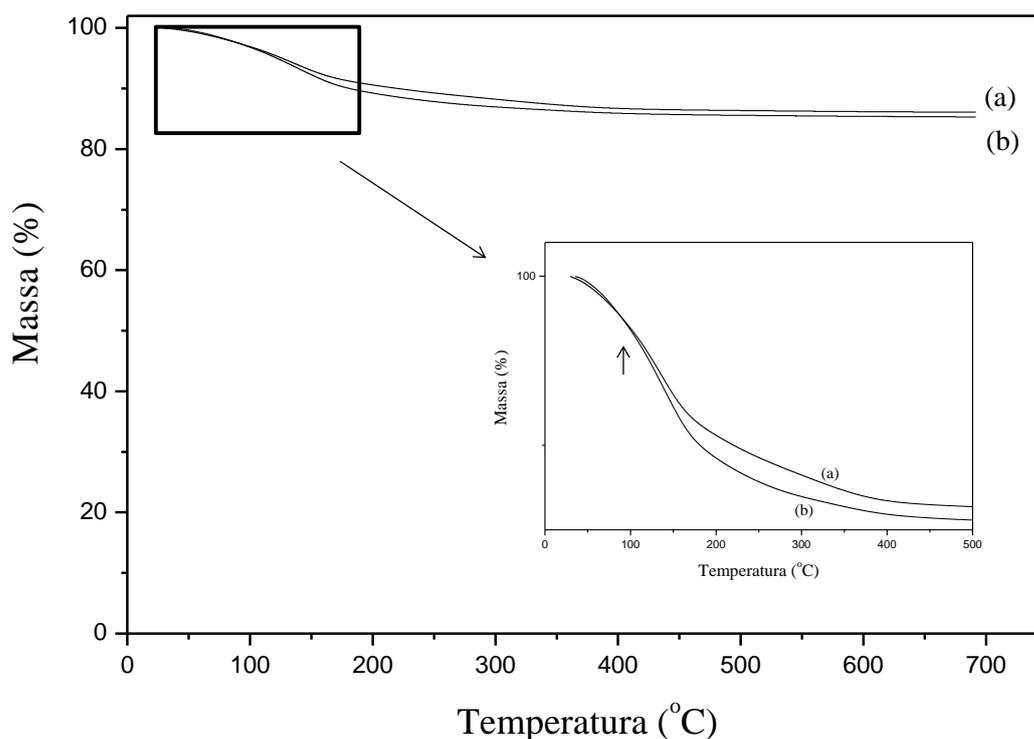


Figura 51. Análise termogravimétrica das amostras $E_{3d}T_{180}C_{41}$ e $A_{6h}T_{180}C_{41}$.

Na Figura 51 observa-se uma perda de massa referente a água, ocorrendo até 200 °C , mas não se observa perda de massa relativa ao líquido iônico utilizado, pois este apresenta uma temperatura de decomposição acima de 280 °C. Este resultado era esperado com base nos valores baixos de LI residual conforme determinado por CHN. Isto é, confirma-se que o líquido iônico está presente na estrutura da zeólita em baixa quantidade.

5.2 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C₄MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 8

Misturando 8,23 g de SiO₂ (137 mmol), 1,47 g de Na₂Al₂O₄ (9 mmmol), 2,44g de NaOH (61 mmol), 116g de H₂O (6,4x10³ mmol) e 8,16 g de C₄MICl (46,7 mmol), numa relação molar Si/Al igual a 8, mantendo-se as autoclaves a 150 °C durante 3, 7 ou 14 dias, obtém-se produtos com diferentes estruturas, como pode ser constatado pelos difratogramas de raios X apresentados na Figura 52.

Pode-se observar que os materiais obtidos em modo estático (Figura 52 a-c, esquerda) não apresentam picos característicos de materiais cristalinos e sim somente a presença halos indicando a formação de materiais amorfos. Em modo estático, independentemente do tempo de reação, o material se mostra amorfo, enquanto que o material obtido com agitação apresenta padrão de difração característico, pelo menos naqueles obtidos em 7 ou 14 dias de reação.

Observando-se a Figura 52 d-f, pode-se constatar no exemplo A_{3d}T₁₅₀C₄₈ que o tempo de síntese não é suficiente para ocorrer a cristalização do material zeolítico. No entanto quando o tempo de cristalização é maior, entre 7 dias e 14 dias amostras A_{7d}T₁₅₀C₄₈ e A_{14d}T₁₅₀C₄₈ pode-se observar que há o aparecimento de picos, indicando que o sólido possui regularidade estrutural, ou seja, é cristalino. Pode-se observar na Tabela VIII a comparação dos picos obtidos com os picos descritos na literatura. A comparação com a literatura é inequívoca^[163], concluindo-se que, nesta síntese em presença de maior relação Si/Al do que aquela descrita no item 5.1, forma-se ZSM-35 e não mais zeólita A.

Tabela VIII. Comparação entre os resultados de DRX da zeólita ZSM-35 sintetizada e o padrão IZA^[163].

Zeólita sintetizada		Padrão IZA		Índices de Miller (<i>h, k, l</i>)
Pico 2 theta (°)	Intensidade <i>Rel</i>	Pico 2 theta (°)	Intensidade <i>Rel</i>	
9,27	58,4	9,23	100	2, 0, 0
12,49	39,5	12,53	9,2	0, 2, 0
13,33	31,5	13,38	7,9	0, 1, 1
15,45	13,0	15,24	26,1	3, 1, 0
19,52	12,2	19,41	1,8	1, 3, 0
22,27	65,6	22,21	26,2	3, 2, 1
25,01	100	25,04	15,7	1, 1, 2
25,60	78,2	25,54	35,6	2, 0, 2
28,35	28,8	28,34	13,5	3, 1, 2
30,84	19,7	30,86	5,1	1, 3, 2
31,47	17,3	31,47	0,8	4, 4, 0

A cristalinidade calculada para o material foi de 58 %. A área específica, e o volume dos microporos da zeólita ZSM-35 foram obtidas utilizando o método BET e o *t-plot* respectivamente. A amostra A_{7d}T₁₅₀C₄₈, apresenta um valor de área específica de 285 m².g⁻¹ e um volume de microporos de 0,11 cm³.g⁻¹, valores estes compatíveis com outras zeólitas ZSM-35 descritas na literatura^[169]. A isoterma da amostra A_{14d}T₁₅₀C₄₈ apresenta-se como do tipo IV, caso em que os poros possuem formato de cunhas, cones ou placas paralelas conforme definido pela IUPAC^[165] (Figura 53).

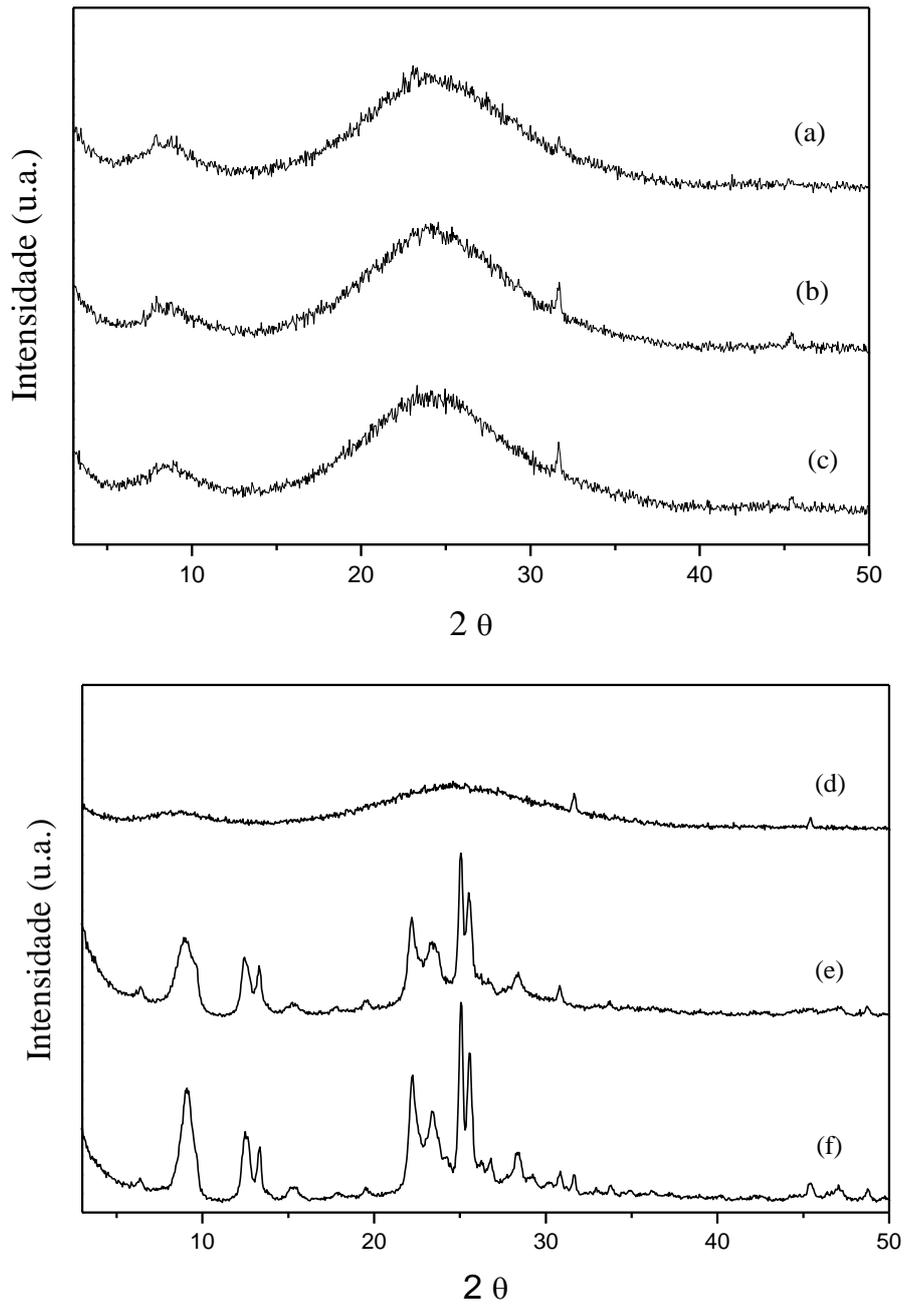


Figura 52. Difractogramas de raios X dos materiais obtidos em diferentes tempos de síntese em modo estático: (a) E_{3d}T₁₅₀C₄₈, (b) E_{7d}T₁₅₀C₄₈, (c) E_{14d}T₁₅₀C₄₈, e sob agitação: (d) A_{3d}T₁₅₀C₄₈, (e) A_{7d}T₁₅₀C₄₈ (f) A_{14d}T₁₅₀C₄₈.

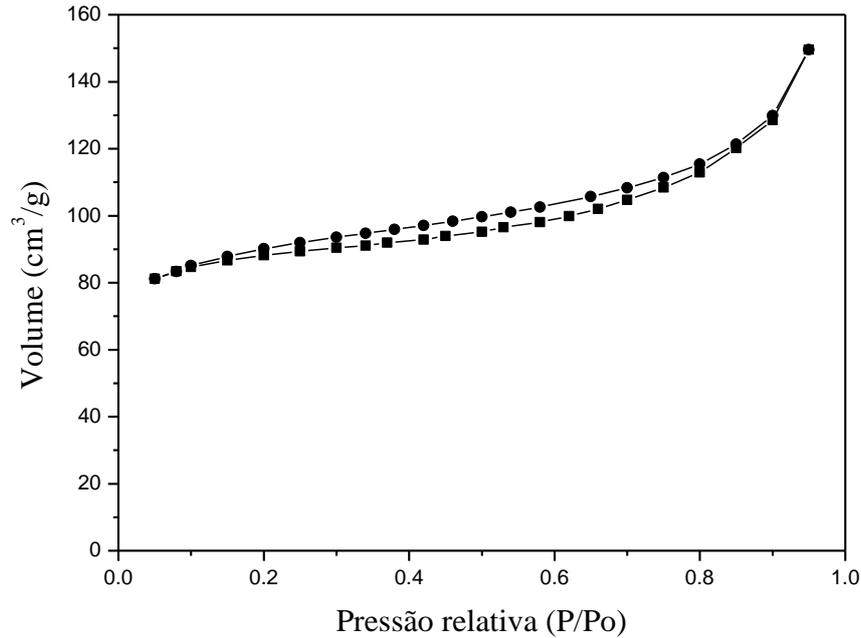


Figura 53. Isoterma de adsorção-desorção de N₂ da zeólita ZSM-35 para a amostra A_{7d}T₁₅₀C₄₈.

A análise termogravimétrica (TGA) da zeólita ZSM-35, representada na Figura 54, mostra a desidroxilação e a decomposição do líquido iônico presente na estrutura da zeólita, iniciando em 315°C e continuando até 520 °C.

O termo de comparação é o líquido iônico puro, que inicia sua decomposição em 280 °C. O aumento da temperatura de decomposição do líquido iônico quando este se encontra incluído na estrutura do material zeolítico é justificada pelo fato de que sua presença no interior das cavidades da zeólita lhe confere maior resistência à decomposição.

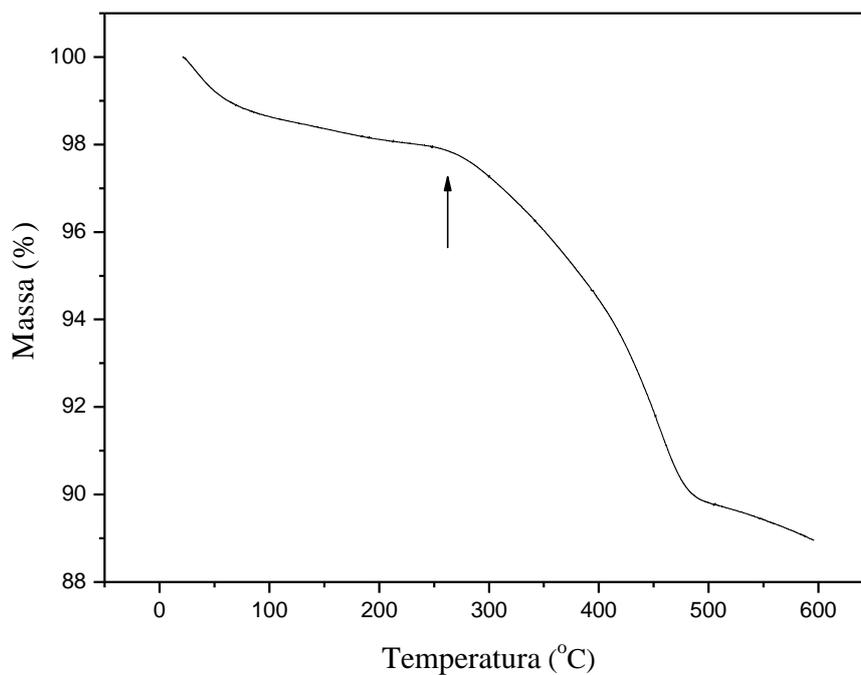


Figura 54. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-35, amostra A_{7d}T₁₅₀C₄₈.

A Figura 55 mostra as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde pode-se verificar que a zeólita ZSM-35 apresenta uma morfologia em forma de aglomerados arredondados, irregulares, com diâmetros na faixa de 30-60 μm . Observa-se também que estas esferas são compostas superficialmente de placas (Figura 55d), o que está de acordo com o tipo de histerese indicada pela análise por adsorção/dessorção de N_2 .

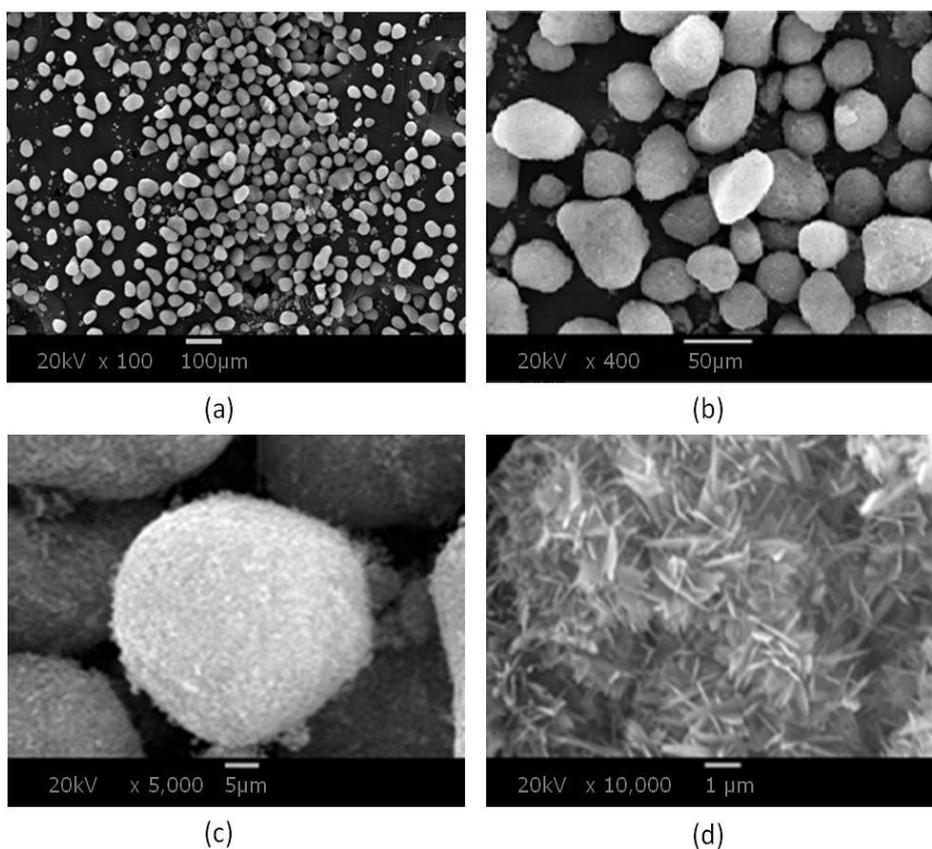


Figura 55. Micrografia da zeólita ZSM-35, amostra $A_{7d}T_{150}C_{48}$ obtida através da análise de MEV; (a) 100x, (b) 400x, (c) 5.000x e (d) 10.000x.

Merece novamente ser destacado o fato de que, nas condições de síntese aqui empregadas, a agitação tem um papel fundamental durante o processo de cristalização, pois somente houve a formação do material zeolítico quando foi utilizada a agitação mecânica.

5.3 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico $[C_4MI]Cl$ e uma relação Si/Al igual a 20

Ao serem misturados 7,23 g de SiO_2 (120,5 mmol), 0,50 g de $Na_2Al_2O_4$ (3 mmol), 2,44 g de NaOH (61 mmol), 116 g de H_2O ($6,4 \times 10^3$ mmol) e 8,16 g de $[C_4MI]Cl$ (46,7 mmol), o que corresponde a uma relação Si/Al igual a 20, formou-se um gel que é colocado em autoclaves a $150^\circ C$, durante 3, 7 ou 14 dias. Condições diferenciadas de operação foram empregadas para a realização destas sínteses, sendo estas o modo estático ou o modo agitação. Com elas foram possíveis a obtenção de diferentes materiais, quando em meio

estático uma espécie de zeólita é formada, enquanto que, quando empregada a agitação mecânica outra fase zeolítica é obtida. Os sólidos resultantes destas reações, em modo estático e em agitação foram analisados por difração de raios X, sendo que a Figura 56 apresenta os resultados obtidos.

Pode-se observar na Figura 56 amostras a-c (modo estático), que na amostra E_{3d}T₁₅₀C₄₂₀ já começam a aparecer picos indicando a presença de alguma fase com certo grau de cristalinidade em três dias, porém, estes picos ficam mais característicos de materiais cristalinos após sete ou quatorze dias de síntese. As amostras apresentam picos que, comparando-se com a literatura são característicos da zeólita ZSM-5^[24], estes estão descritos na Tabela IX.

Tabela IX. Comparação entre os resultados de DRX da zeólita ZSM-5 sintetizada e o padrão

IZA				
Zeólita sintetizada		Padrão IZA		Índices de Miller
Pico 2 theta (°)	Intensidade <i>Rel</i>	Pico 2 theta (°)	Intensidade <i>Rel</i>	(<i>h, k, l</i>)
7,89	58,9	7,94	100	0, 0, 1
8,92	41,3	8,90	51,6	2, 0, 0
12,72	18,2	12,52	5,4	2, 2, 0
13,92	16,3	13,95	17,4	0, 1, 2
14,79	17,5	14,79	13,7	0, 3, 1
20,41	52,3	20,40	7,1	0, 1, 3
23,10	100	23,10	44,7	0, 5, 1
23,81	72,4	23,84	10,4	5, 1, 1
24,40	60,4	24,35	7,6	-3, 1, 3
25,69	45,7	25,71	0,6	2, 3, 3
29,21	22,8	29,22	3,0	-5, 3, 2
29,92	24,5	29,93	2,9	0, 5, 3

Pode-se verificar que houve a formação da zeólita ZSM-5. A amostra E_{14d}T₁₅₀C₄₂₀ foi utilizada para calcular a sua cristalinidade devido ao seu difratograma de raios X demonstra que a fase é mais cristalina em relação às amostras E_{3d}T₁₅₀C₄₂₀ e E_{7d}T₁₅₀C₄₂₀. A cristalinidade calculada demonstrou que a mesma apresentou um grau de cristalização de

apenas 59 %. Quando houve a utilização da agitação mecânica nesta mesma reação com as mesmas quantidades dos reagentes a cristalização do material se deu de forma diferente, como testemunham os difratogramas de raios X da Figura 56, amostras (d), (e) e (f).

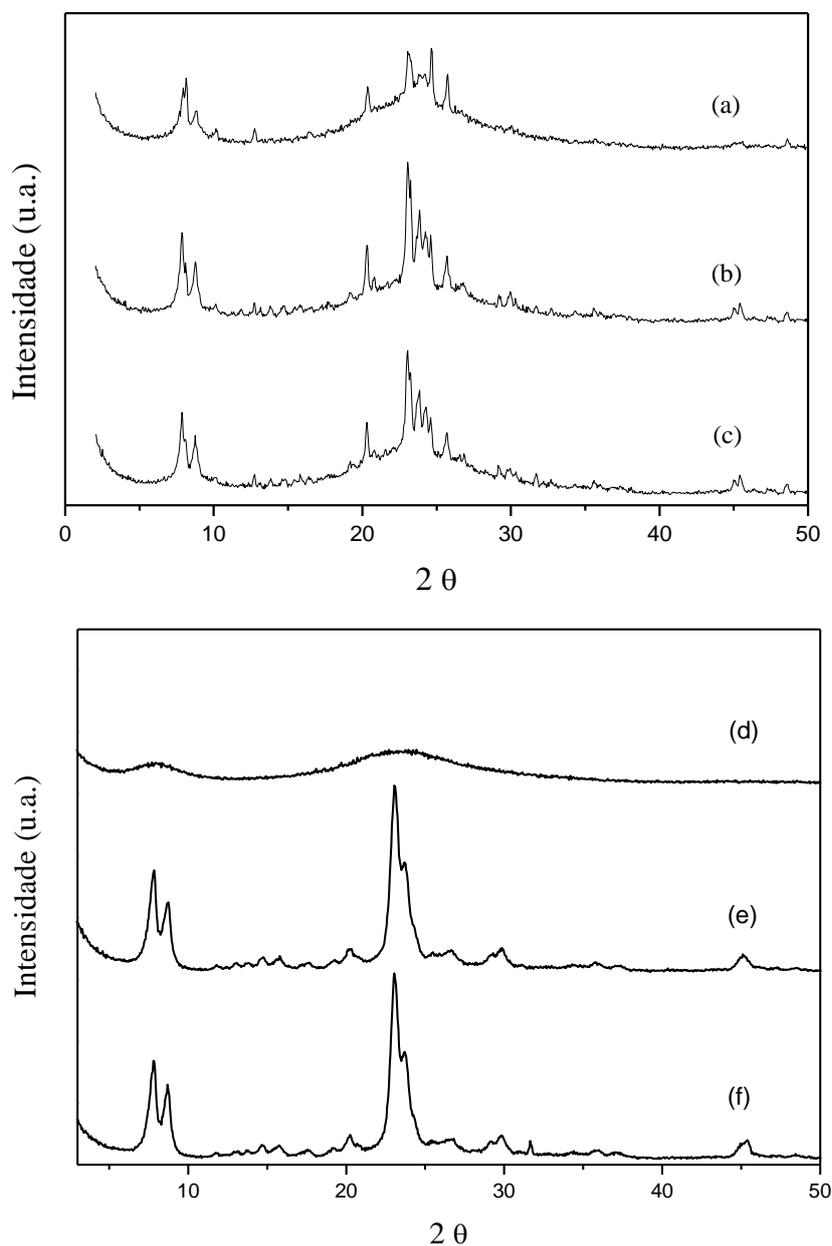


Figura 56. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos (A) sob modo estático e (B) sob agitação; (a) $E_{3d}T_{150}C_{420}$, (b) $E_{7d}T_{150}C_{420}$, (c) $E_{14d}T_{150}C_{420}$, (d) $A_{3d}T_{150}C_{420}$, (e) $A_{7d}T_{150}C_{420}$ e (f) $A_{14d}T_{150}C_{420}$.

Pode-se observa na Figura 56 que a análise de DRX da amostra $A_{3d}T_{150}C_{420}$ não apresenta picos que possam caracterizar a formação de alguma fase zeolítica cristalina. Porém, quando se observa as amostras $A_{7d}T_{150}C_{420}$ e $A_{14d}T_{150}C_{420}$, nota-se a presença de picos indicando a formação de materiais cristalinos. Constata-se então que o tempo de reação

necessário para a total cristalização da fase zeolítica é de 7 dias. Os picos $7,7^\circ$; $8,8^\circ$ e $23,0^\circ$ quando comparados com a literatura^[64] demonstram ser picos característicos da zeólita beta. Pode-se observar no difratograma de raios X que os picos são alargados, indicando que a zeólita sintetizada é composta por cristais pequenos. A cristalinidade calculada para o material foi de 99,5 %.

De mesmo modo, continuando analisando a Figura 56 d-f pode-se verificar que foi possível a obtenção da zeólita beta com características do polimorfo B. Este indicativo pode ser confirmado através das comparações dos padrões de raios X da amostra experimental, com padrões simulados de difração da zeólita beta contendo diferentes relações A/B obtidos utilizando o programa DIFFaX, descritos na literatura^[64].

Para verificar a propriedade textural do material, a amostra $A_{7d}T_{150}C_{420}$ foi analisada através da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 . Pode-se verificar que a isoterma obtida é característica do tipo II, e com aparecimento surpreendente de uma histerese do tipo H1 (definida pela IUPAC) a partir do volume de poro adsorvido acima de P/P_0 igual a 0,68, característica de materiais cujos os poros são regulares em formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas que é uma característica de materiais com mesoporos ordenados (Figura 57).

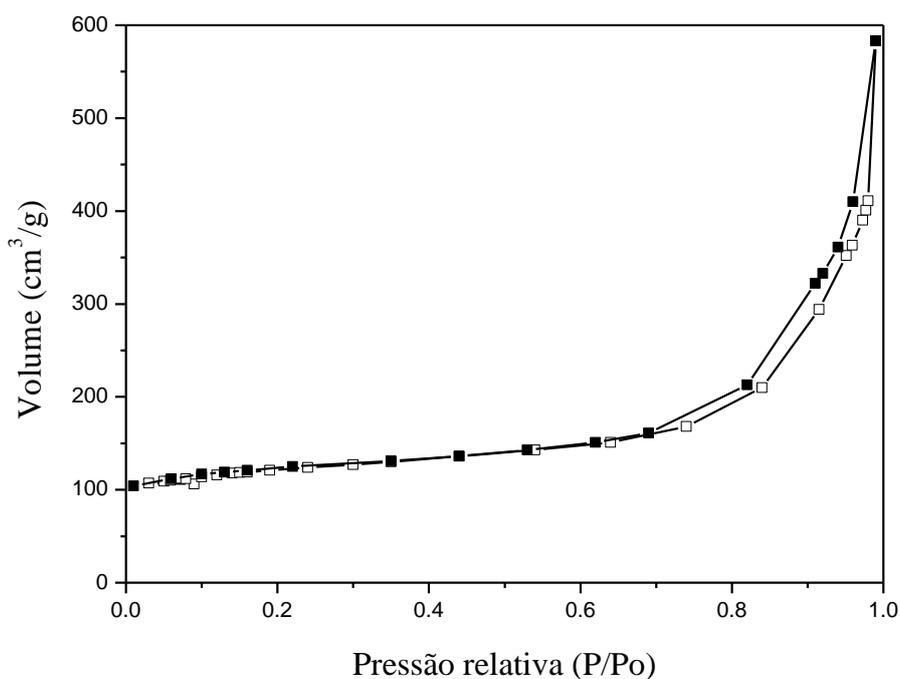


Figura 57. Isotherma de adsorção de N_2 da zeólita beta sintetizada amostra $A_{7d}T_{150}C_{420}$.

O aparecimento dos mesoporos no material pode ser explicado pela presença do líquido iônico durante a síntese desta zeólita. Para a amostra $A_{7d}T_{150}C_{420}$, os valores estão em boa concordância com os típicos valores correspondentes de uma zeólita beta, apresentando uma área específica de $418 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com um volume de microporos de $0,11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e com volume de mesoporos de $0,84 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [170,171].

As propriedades térmicas deste material foram investigadas através da análise termogravimétrica (TGA). Pode-se observar que a decomposição do líquido iônico presente na estrutura da zeólita ocorre entre $280\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 58).

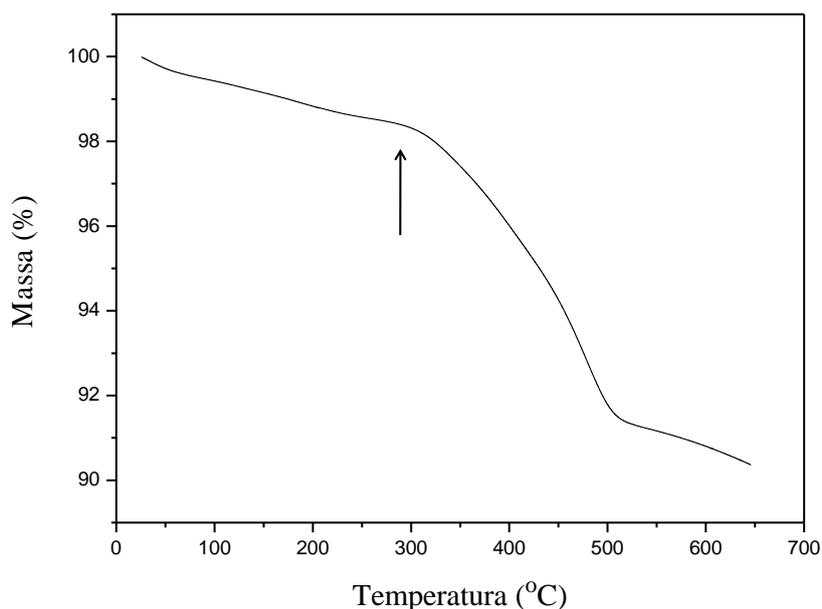


Figura 58. Análise termogravimétrica da zeólita beta da amostra $A_{7d}T_{150}C_{420}$.

Visando quantificar a incorporação de líquido iônico na estrutura da zeólita beta foi realizada análise elementar de CHN. Através desta análise a quantidade de líquido iônico incorporada na estrutura da zeólita beta da amostra $A_{7d}T_{150}C_{420}$ foi igual a 12,0 % (sem o íon cloreto) ou a 14 % (com o íon cloreto).

Seguindo o mesmo procedimento de síntese, com os mesmos reagentes e quantidades, elevou-se a temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para $180 \text{ }^\circ\text{C}$ para verificar a influência da mesma sobre a cristalização do material. O sólido resultante das reações, tanto em modo estático como sob agitação foi analisado por difração de raios X, sendo que a Figura 59 apresenta os resultados obtidos.

Visando quantificar a incorporação de líquido iônico na estrutura da zeólita beta foi

realizada análise elementar de CHN. Através desta análise a quantidade de líquido iônico incorporada na estrutura da zeólita beta da amostra $A_{7d}T_{150}C_{420}$ foi igual a 12,0 % (sem o íon cloreto) ou a 14 % (com o íon cloreto).

Seguindo o mesmo procedimento de síntese, com os mesmos reagentes e quantidades, elevou-se a temperatura de 150 °C para 180 °C para verificar a influência da mesma sobre a cristalização do material. O sólido resultante das reações, tanto em modo estático como sob agitação foi analisado por difração de raios X, sendo que a Figura 59 apresenta os resultados obtidos.

Pode-se observar na Figura 59 a-c, reações em meio estático, que não houve a formação de um material zeolítico cristalino em todo o decorrer do tempo de síntese. Em tempos menores de reação como no caso da amostra $E_{3d}T_{150}C_{420}$, observa-se dois halos, o primeiro entre 7° e 10° e o segundo entre 20° e 30°, caracterizando-se assim como um material amorfo. Este mesmo resultado pode ser expandido para as amostras $E_{7d}T_{150}C_{420}$ e $E_{14d}T_{150}C_{420}$.

Analizando-se a Figura 59 (d-f), amostras sintetizadas sob agitação, pode-se observar que o tempo de síntese de 3 dias, correspondente a amostra $A_{3d}T_{180}C_{420}$, não é suficiente para que haja a formação do material zeolítico cristalino. No entanto, observando-se as amostras $A_{7d}T_{180}C_{420}$ e $A_{14d}T_{180}C_{420}$, pode-se verificar a formação de um sólido cristalino devido ao aparecimento de picos característicos e que, não há mudança destes picos entre as amostras $A_{7d}T_{180}C_{420}$ e $A_{14d}T_{180}C_{420}$. Logo, como no caso anterior, quando utilizou-se temperatura de 150 °C observa-se que a agitação mecânica teve grande influência nos resultados finais. Como pode ser verificado, ambas as sínteses realizadas com a utilização da agitação mecânica levaram à obtenção da zeólita beta^[64], e que, quando utilizou-se o modo estático não foi possível a obtenção de uma fase zeolítica pura. A cristalinidade calculada para a amostra $A_{7d}T_{180}C_{420}$ foi de 99,1%.

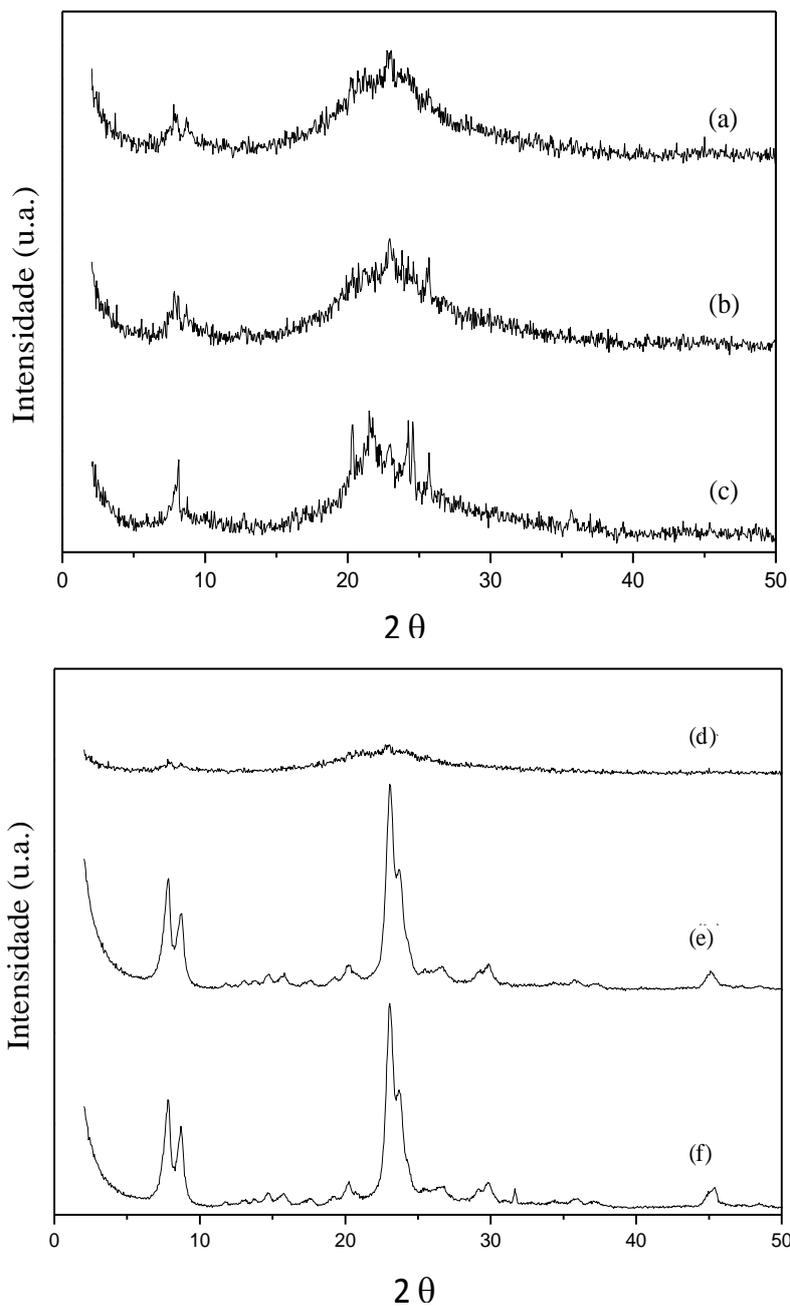


Figura 59. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos utilizando uma temperatura de 180 °C, (a) $E_{3d}T_{180}C_{420}$, (b) $E_{7d}T_{180}C_{420}$, (c) $E_{14d}T_{180}C_{420}$, (d) $A_{3d}T_{180}C_{420}$, (e) $A_{7d}T_{180}C_{420}$ e (f) $A_{14d}T_{180}C_{420}$.

A morfologia das zeólitas beta sintetizadas a 150 °C como também a 180 °C (amostras $A_{7d}T_{150}C_{420}$ e $A_{7d}T_{180}C_{420}$) foram analisadas por MEV. Os resultados destas análises estão representados na Figura 60. Pode-se observar que ambas as zeólitas apresentam grãos regulares com diâmetros inferiores a 1 μm .

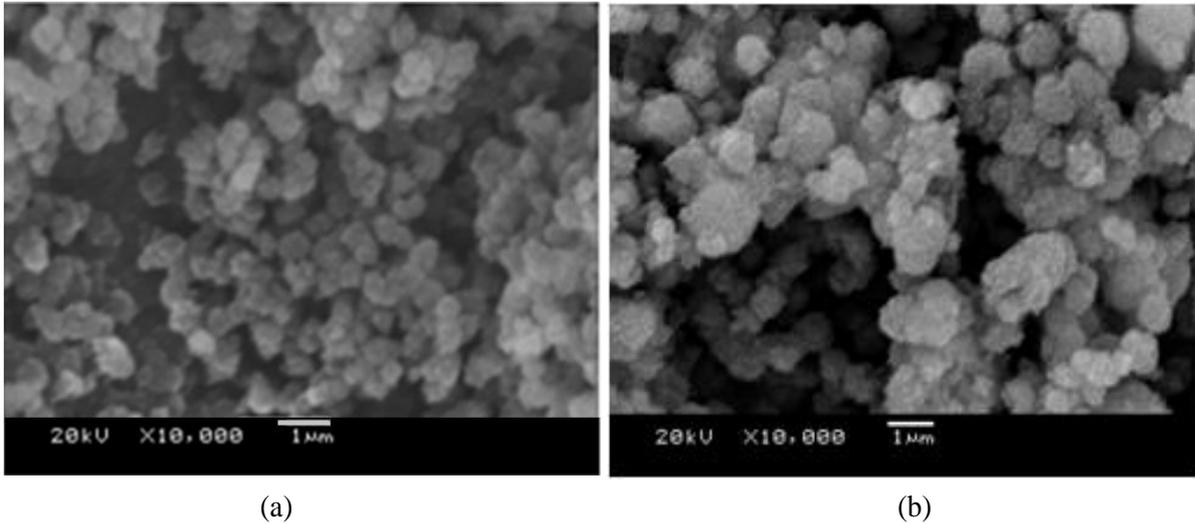


Figura 60. Microscopia eletrônica de varredura da zeólita beta, amostra (a) $A_{7d}T_{150}C_{420}$ e amostra (b) $A_{7d}T_{180}C_{420}$.

As superfícies dos materiais sintetizados foram avaliadas através de análises de adsorção-desorção de N_2 . Com os resultados destas análises pode-se verificar que a zeólita apresenta uma isoterma do tipo IV, e utilizando o método BET, determinou-se que esta zeólita apresenta uma área específica de $342 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e através do método BJH verificou-se que a mesma apresenta um volume de microporos e de mesoporos de $0,13$ e $0,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente (Figura 61).

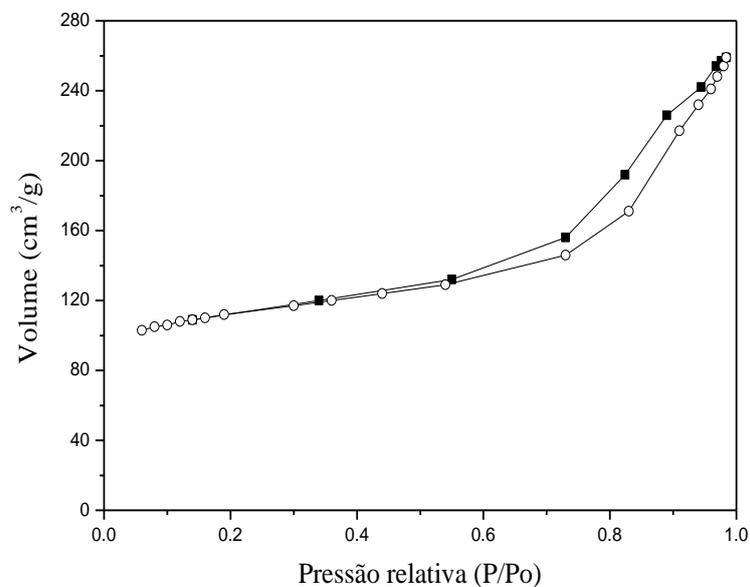


Figura 61. Isotherma de adsorção de N_2 da zeólita beta, amostra $A_{7d}T_{180}C_{420}$.

Seguindo os estudos com o líquido iônico $[C_4MI]Cl$, foi realizada uma síntese para a obtenção da zeólita beta com uma modificação nos parâmetros reacionais. Nesta síntese foi adicionada uma “semente” no gel de síntese no intuito de auxiliar e direcionar a cristalização da fase desejada. Entende-se por “semente” um cristal da fase desejada que auxilia na nucleação da fase que esta sendo formada. Assim, a fase formada cresce ao redor da semente, não sendo necessária uma nucleação e posterior crescimento da mesma, como resultado a fase final do material é a mesma fase da semente.

A reação foi realizada sob agitação mecânica, com uma temperatura de síntese de 180 °C, uma relação $Si/Al = 20$ e com o direcionador de estrutura o líquido iônico $[C_4MI]Cl$. Para esta reação foram utilizados de semente 0,02% da massa total do gel de síntese da zeólita beta. O sólido obtido foi caracterizado por DRX sendo o resultado mostrado na Figura 62.

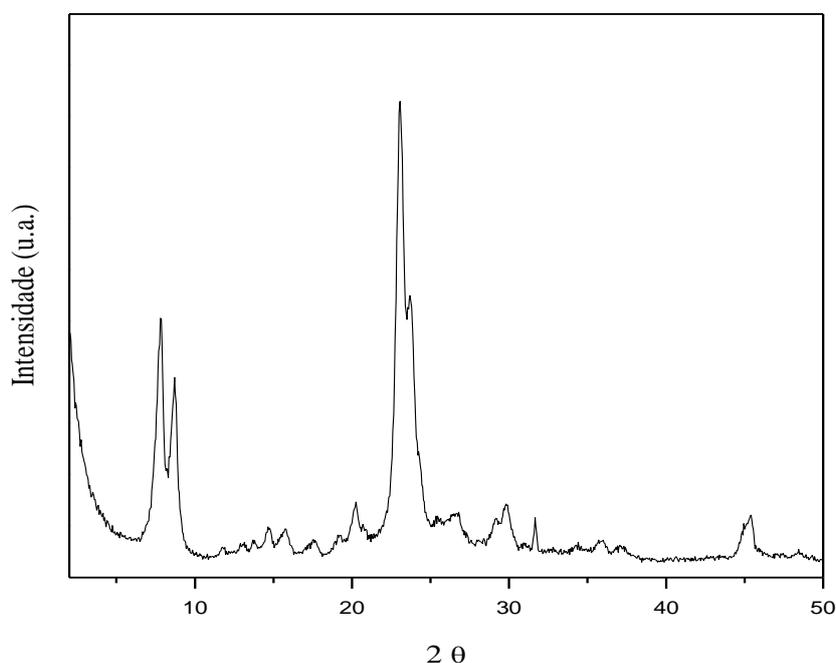


Figura 62. Difratograma de raios X da zeólita beta, amostra $A_{7d}T_{180}C_{420}$ sintetizada com a utilização de semente.

Pode-se observar na Figura 62 que, assim como já era esperado, devido à utilização de semente no meio reacional, agindo como fonte de nucleação da fase zeolítica, o material obtido foi a zeólita beta pura e cristalina. A cristalinidade calculada para o material foi de 99,7%.

A amostra ($A_{7d}T_{180}C_{420}$) sintetizada com a utilização de semente foi pré-tratada com

diferentes temperaturas antes de ser analisada pela análise de adsorção-dessorção de N_2 . Quando tratada com uma temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h a zeólita apresentou uma área específica, utilizando o método BET, de $77\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Quando tratada com uma temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h a área específica encontrada foi de $92\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e quando calcinada foi de $384\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. A Figura 63 representa a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra calcinada.

Pode-se verificar na Figura 63 que a zeólita obtida com a utilização de semente apresenta uma isoterma do tipo IV, característica de sólidos com poros razoavelmente grandes, apresentando também uma histerese do tipo H1 (definida pela IUPAC) a partir do volume de poro adsorvido acima de P/P_0 igual a 0,5, característica de materiais cujo os poros são regulares em formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas o que é uma característica de materiais com mesoporosos ordenados, cuja característica também foi observada na síntese da zeólita beta (Figura 57).

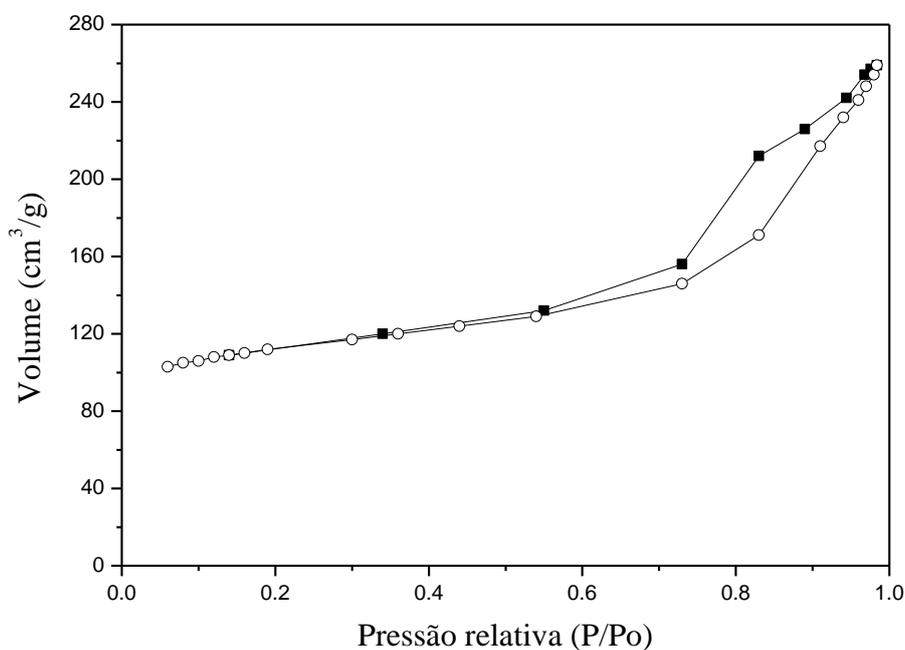


Figura 63. Isotherma de adsorção-dessorção da zeólita Beta sintetizada na presença de semente.

As análises de CHN permitiram a avaliação da quantidade de líquido iônico incorporada na estrutura da zeólita. Os resultados encontrados demonstram que sem considerar a presença de íon cloreto o percentual incorporado foi igual a 11,8 % e considerando o íon cloreto foi de 13,9 %, percentuais idênticos aos obtidos para a reação sem a utilização de semente na síntese da zeólita beta. Através da análise termogravimétrica

(Figura 64) também pode-se observar que o resultado obtido foi igual ao obtido para a zeólita beta sem semente, onde pode-se observar que a decomposição do líquido iônico presente na estrutura da zeólita ocorre entre 280-500 °C.

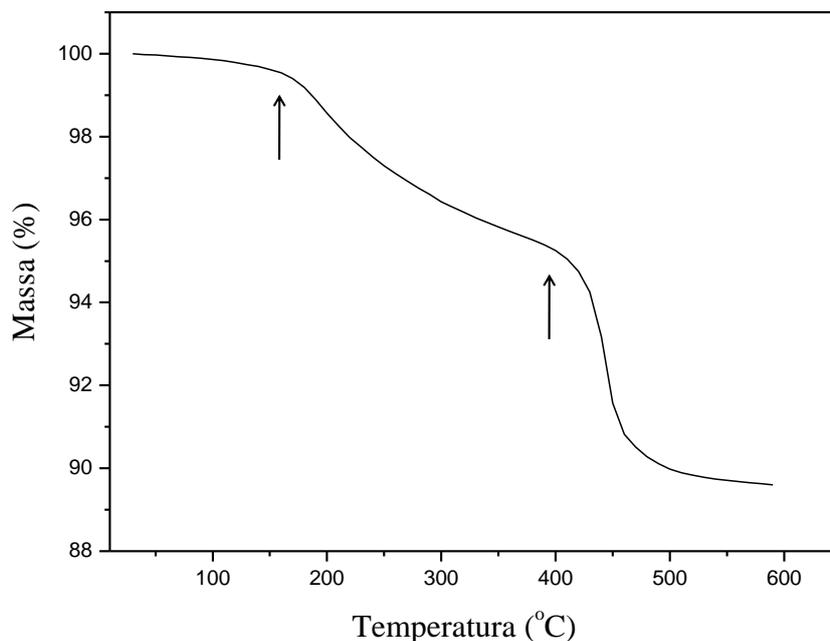


Figura 64. Análise termogravimétrica da zeólita beta sintetizada na presença de semente.

5.4 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C₄MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 50

Ao serem misturados 18,3 g de SiO₂ (308 mmol), 0,50 g de Na₂Al₂O₄ (3,0 mmol), 2,44 g de NaOH (61 mmol), 130 g de H₂O (7,2 x 10³ mmol) e 8,16 g de [C₄MI]Cl (46,7 mmol), obtém-se um gel de síntese com uma relação molar Si/Al igual a 50. Este gel foi posto em autoclaves que ficaram em modo estático e sob agitação a 180 °C durante 16 h a 14 dias. Na Figura 65 pode ser observado os difratogramas de raios X dos sólidos resultantes destas sínteses.

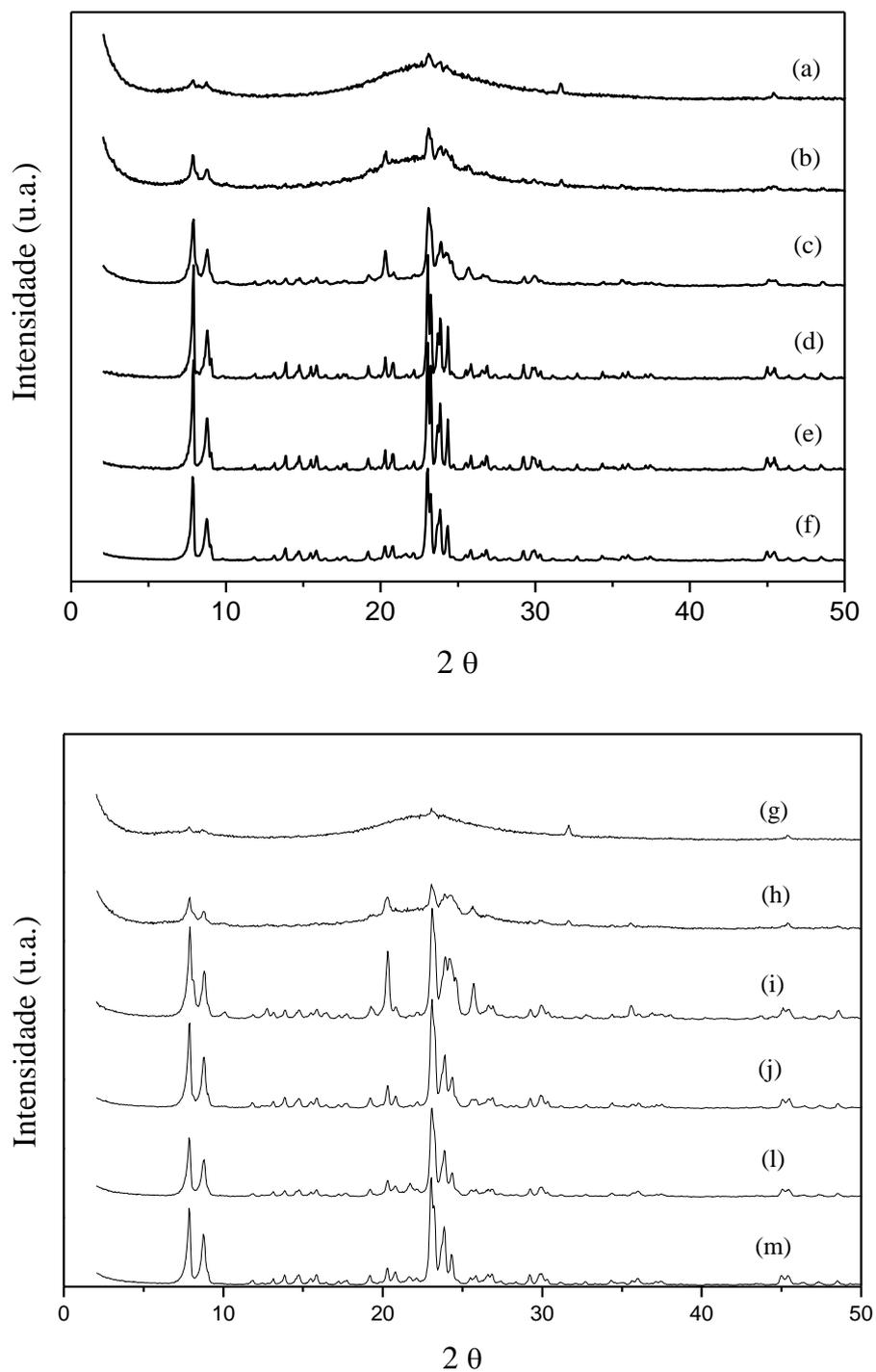


Figura 65. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos; (a) $E_{16h}T_{180}C_{450}$, (b) $E_{1d}T_{180}C_{450}$, (c) $E_{2d}T_{180}C_{450}$, (d) $E_{3d}T_{180}C_{450}$, (e) $E_{7d}T_{180}C_{450}$, (f) $E_{14h}T_{180}C_{450}$, (g) $A_{16h}T_{180}C_{450}$, (h) $A_{1d}T_{180}C_{450}$, (i) $A_{2d}T_{180}C_{450}$, (j) $A_{3d}T_{180}C_{450}$, (l) $A_{7d}T_{180}C_{450}$ e (m) $A_{14d}T_{180}C_{450}$.

Pode-se observar na Figura 65 (letras a-f) que os sólidos resultantes das reações apresentam picos característicos de materiais cristalinos. Os difratogramas mostram picos que

quando comparados com a literatura pode-se observar que os mesmos são característicos da zeólita ZSM-5^[163](ver Tabela IX). Observa-se também que o tempo necessário para a total formação do material cristalino é de três dias de síntese, amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₅₀. Importante ressaltar que independente do tempo de reação, a fase zeolítica formada sob estas condições de reação é a MFI, ou ZSM-5. Isto é um exemplo de reação onde o [C₄MI]Cl demonstrou-se muito eficiente como direcionador de estrutura para a cristalização da fase zeolítica ZSM-5.

Analisando a Figura 65 (letras g-m), pode-se observar que, o resultado obtido sem a utilização da agitação mecânica, foi repetido agora com a utilização da mesma, e que o tempo de síntese necessário para que haja a cristalização total do material zeolítico é de 3 dias (amostra A_{3d}T₁₈₀C₄₅₀). A cristalinidade dos materiais sintetizados no modo estático e utilizando agitação foram calculadas e o resultado é igual a 100 % para ambas as sínteses.

A temperatura de decomposição do líquido iônico incorporado na estrutura zeolítica foi determinada através da análise termogravimétrica. A Figura 66 apresenta a perda de massa da amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₅₀. Observa-se a dessorção da água a uma temperatura acima de 95 °C e a subsequente dehidroxilação e decomposição do líquido iônico presente na estrutura zeolítica ocorrendo entre 420-490 °C. Pode-se observar o acréscimo da temperatura de decomposição do [C₄MI]Cl, que quando puro decompõem-se em 280 °C. O enorme aumento na estabilidade térmica do líquido iônico usado como direcionador de estrutura pode ser justificado pela proteção que os canais da estrutura zeolítica oferecem ao mesmo, fato este observado também nas outras zeólitas sintetizadas.

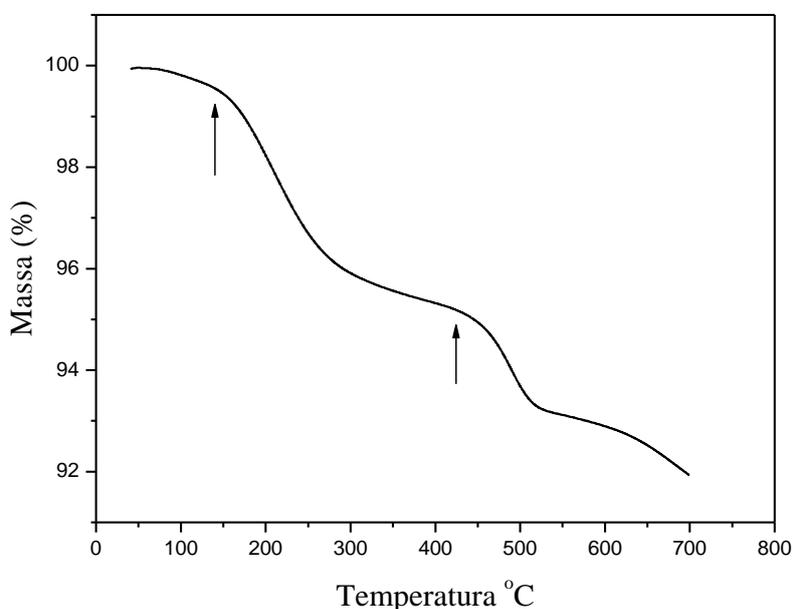


Figura 66. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₅₀.

Assim como para os demais materiais, no caso da zeólita ZSM-5 foi utilizada análise de CHN para quantificar o líquido iônico incorporado na estrutura da zeólita. Neste caso, os percentuais determinados foram: sem o íon cloreto 7,7 % ou com o íon cloreto 9,5 %.

As propriedades texturais da zeólita ZSM-5 obtida foram analisadas utilizando o método BET por adsorção de N₂ (Figura 67), pode-se verificar que a mesma apresenta uma área específica e um volume de microporos de 384 m².g⁻¹ e 0,10 cm³.g⁻¹ respectivamente e podendo-se observar que a isoterma desta é do tipo I, que é característica da zeólita ZSM-5 apresentando somente microporos^[172].

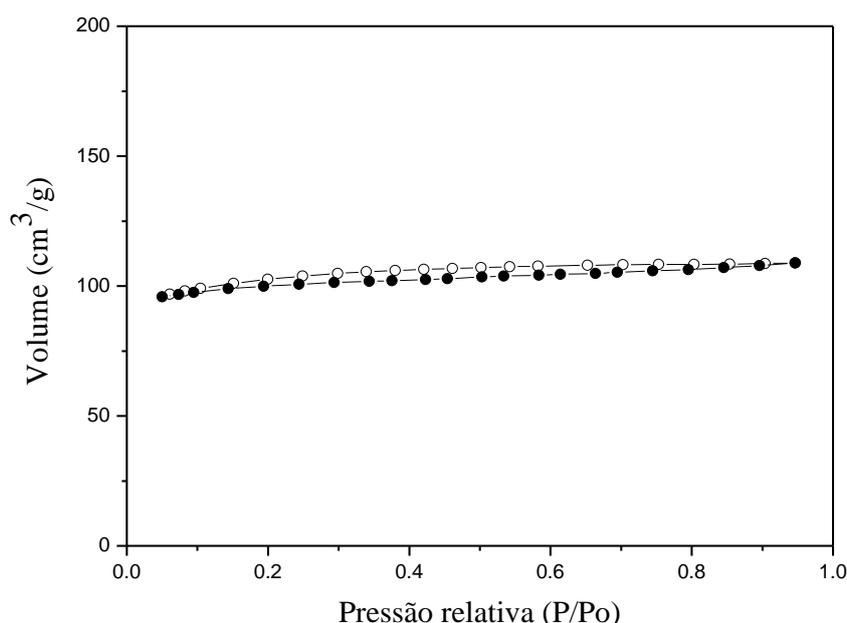


Figura 67. Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da zeólita ZSM-5, amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₅₀.

Para a avaliação da morfologia da zeólita ZSM-5 sintetizada foram realizadas análises de MEV. A morfologia apresentada por esta zeólita foi surpreendente. A Figura 68 demonstra a forma obtida para a amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₅₀ (3 dias), sendo que todas as amostras sintetizadas no modo estático apresentaram o mesmo padrão

Como pode ser visto na Figura 68, estes materiais são compostos de microesferas altamente regulares e uniformes, com diâmetros de cerca de 35 μm. Um olhar mais atento nas microesferas individuais da Figura 68b-d mostra que essas esferas são formadas por aglomerados de prismas hexagonais com dimensões de cerca de 3 μm. Este tipo de estrutura é observada independente do tempo de cristalização. É notável que o processo de síntese utilizado para obter a zeólita ZSM-5 gerou um modelo de duplo efeito: um primeiro, o

líquido iônico agiu como direcionador de estrutura da ZSM-5 e induziu a formação da estrutura pentasil, e, um segundo efeito, que o líquido iônico foi o responsável pela formação das esferas regulares. Este tipo de morfologia para a zeólita ZSM-5 até então não havia sido observado com a utilização de outros direcionadores de estrutura.

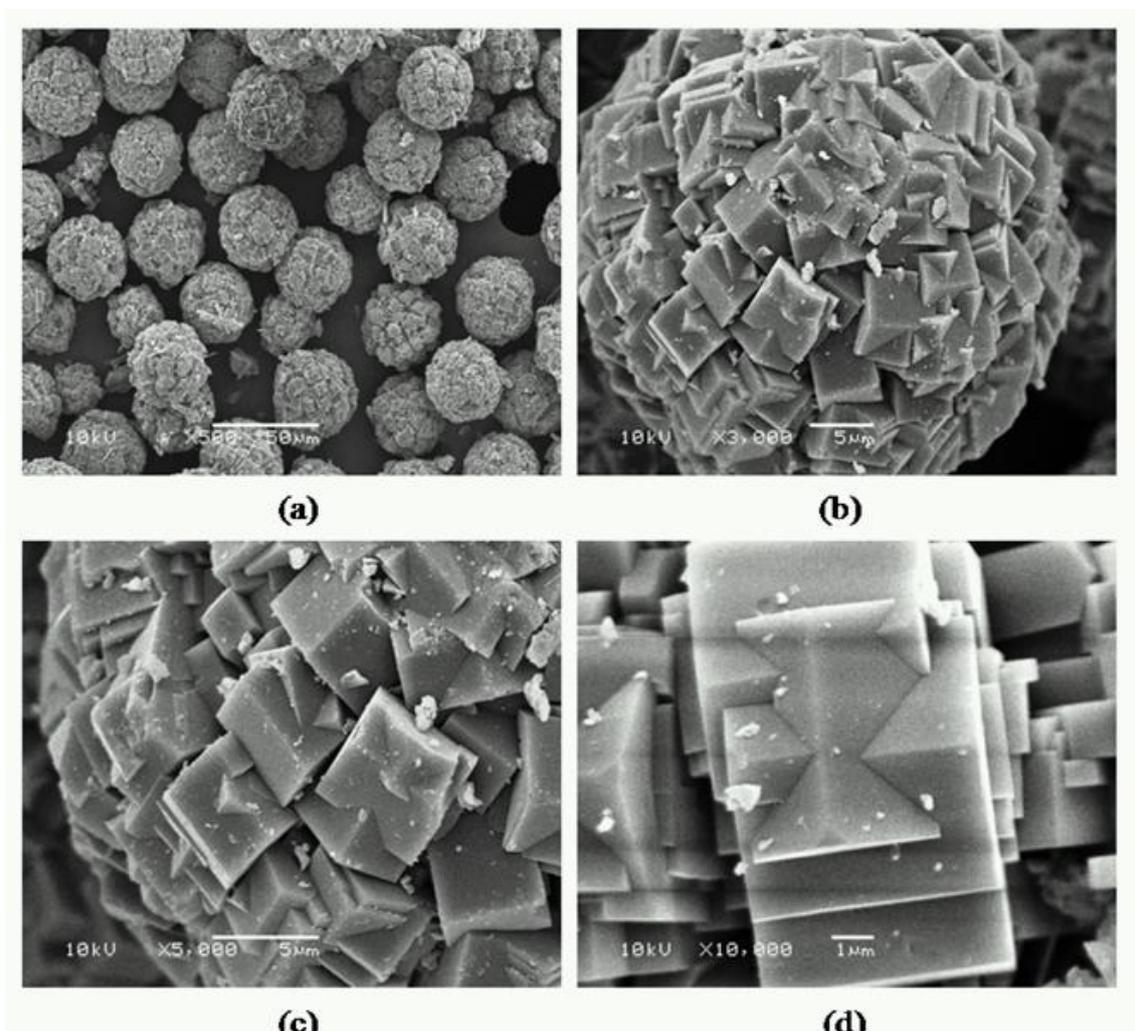


Figura 68. MEV da zeólita ZSM-5 obtida, amostra $E_{3d}T_{180}C_{450}$; a) 500x, b) 3.000x, c) 5.000x e d) 10.000x.

A análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra $E_{3d}T_{180}C_{450}$ está apresentada na Figura 69. Pode-se observar na Figura 69 que a agitação influenciou na formação do material, em específico na sua morfologia. Observa-se nas imagens (a) e (b) a formação de esferas regulares com diâmetro de aproximadamente 10 μm . Nas imagens (c) e (d) pode-se observar que estas esferas são constituídas por cristais alongados. Quando comparada com a síntese sem agitação, pode-se observar que a zeólita ZSM-5 obtida

apresentou modificação na forma dos cristais que constituem as esferas, contudo, as esferas se mantiveram bem regulares, porém com uma diminuição no tamanho do diâmetro.

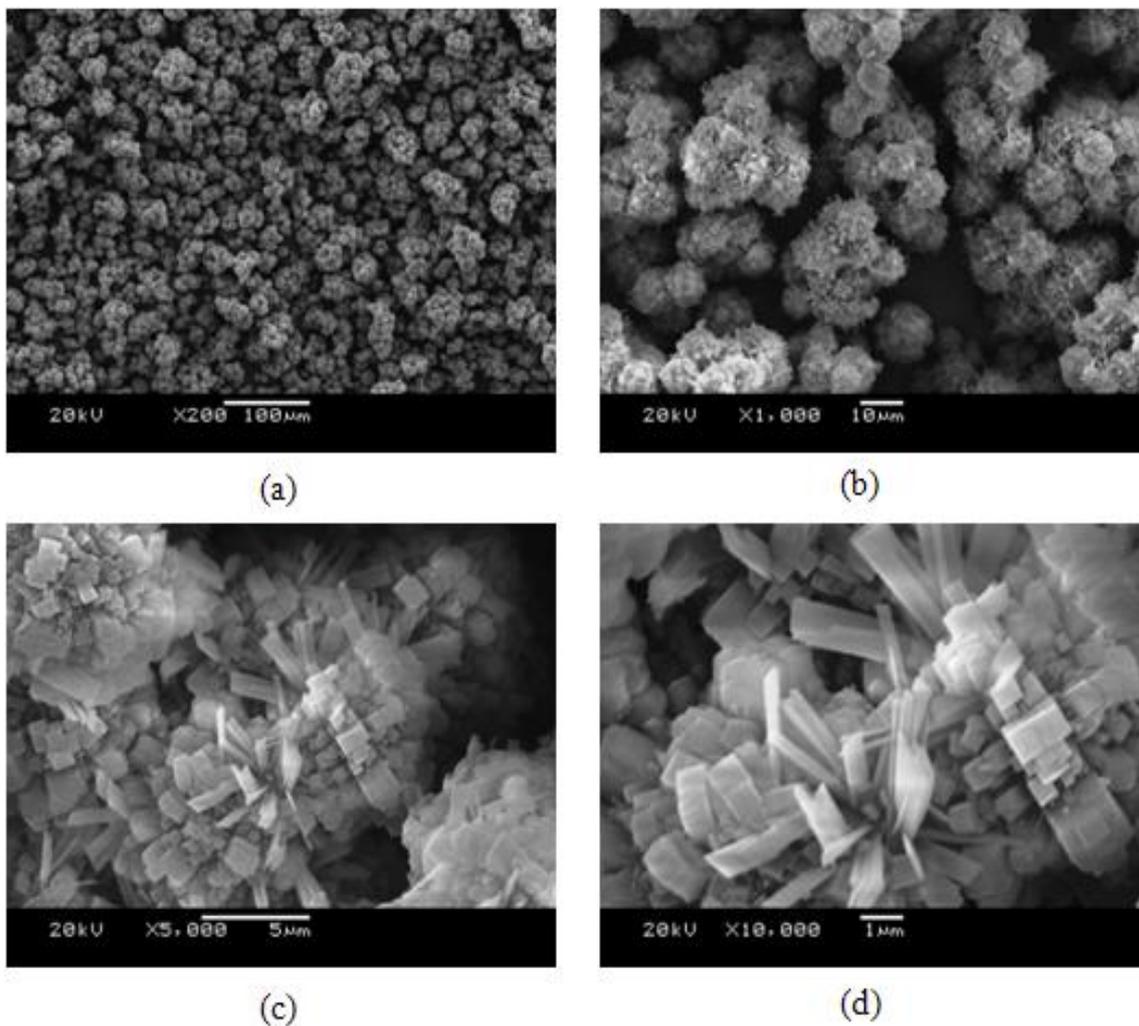


Figura 69. Microscopia eletrônica de varredura da amostra $A_{3d}T_{180}C_{450}$, (a) 200x, (b) 1.000x, (c) 5.000x e (d) 10.000x.

De acordo com o sistema de síntese utilizado, sendo, sem agitação ou com agitação a principal influência na forma dos cristais parece ser dada pela densidade do gel de síntese^[173]. Quando o gel é mais denso mais a forma alongada é reduzida e então a forma de prismas hexagonais como obtidos na síntese sem agitação é favorecida. Esta diferença de morfologia já foi observada em estudos com quantidades de SiO_2 diferentes, quando em altas concentrações de sílica (gel de síntese mais denso) os cristais obtidos foram prismas hexagonais bem definidos, porém, em concentrações de SiO_2 baixas (gel de síntese menos denso) os cristais obtidos foram idênticos aos da Figura 69.

Através da análise de adsorção-dessorção de N_2 pode-se determinar que a zeólita ZSM-5 (amostra $A_{3d}T_{180}C_{450}$) apresenta uma isoterma do tipo I e utilizando o método BET apresenta uma área específica de $312 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ apresentando um valor de microporos igual a $0,13 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ (Figura 70).

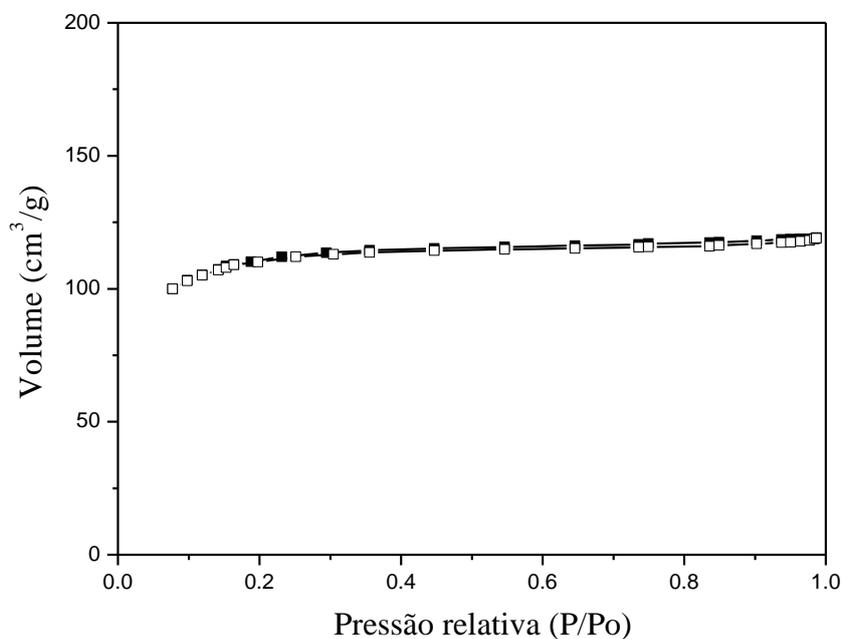


Figura 70. Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{450}$.

A análise de TGA da amostra $E_{3d}T_{180}C_{450}$ demonstra que o líquido iônico presente na estrutura da zeólita ZSM-5 apresenta uma temperatura de decomposição compreendida entre $290-510 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 71). Verifica-se um aumento significativo na resistência térmica apresentada quando comparada com a temperatura de decomposição do líquido iônico puro, assim como já observado nos exemplos anteriores.

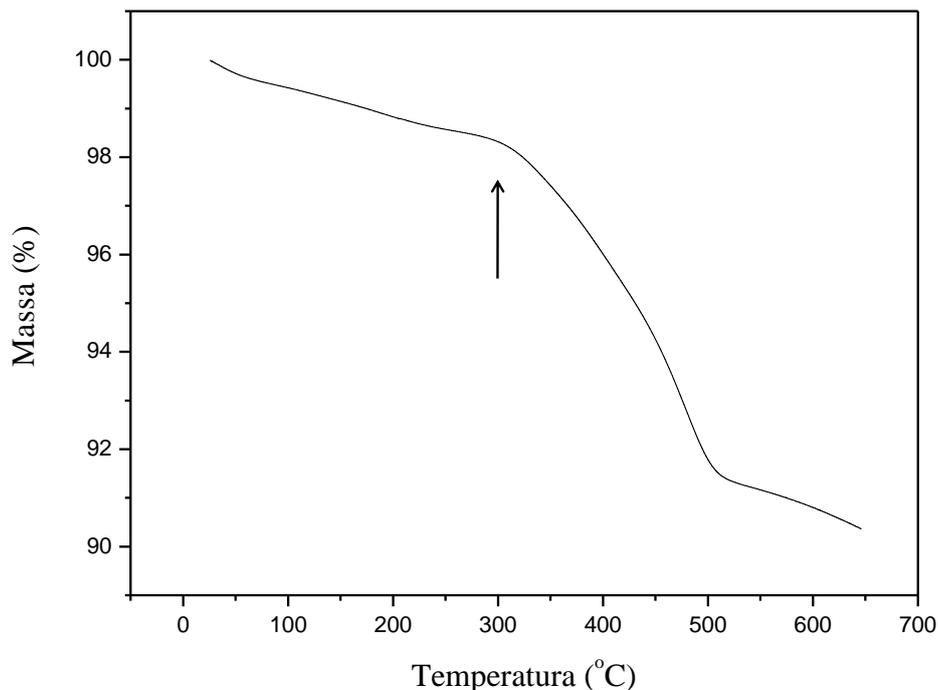


Figura 71. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra E_{3d}T₁₈₀C₄₅₀.

A quantidade de líquido iônico incorporado no material sintetizado foi determinada através das análises de CHN, sendo de 7,8 % levando em consideração o íon cloreto e 9,8 % não levando em consideração o íon cloreto.

5.5 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C₄MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 120

Para esta reação foram utilizados 8,3 g de SiO₂ (121 mmol), 0,10 g de Na₂Al₂O₄ (0, 61 mmol), 2,43 g de NaOH (61 mmol), 130 g de H₂O (7,2 x 10³ mmol) e 8,10 g de [C₄MI]Cl (46,4 mmol) de modo que o gel de síntese formado apresente uma relação Si/Al igual a 120. Este procedimento foi realizado por duas vezes. Esse gel então foi posto em autoclaves que ficaram em modo estático e sob agitação mecânica com temperatura de 180 °C. Amostras foram retiradas em tempos de síntese de 3, 7 ou 14 dias. Os sólidos resultantes destas reações, em modo estático e sob agitação foram analisados por difração de raios X, sendo que a Figura 15 apresenta os resultados obtidos.

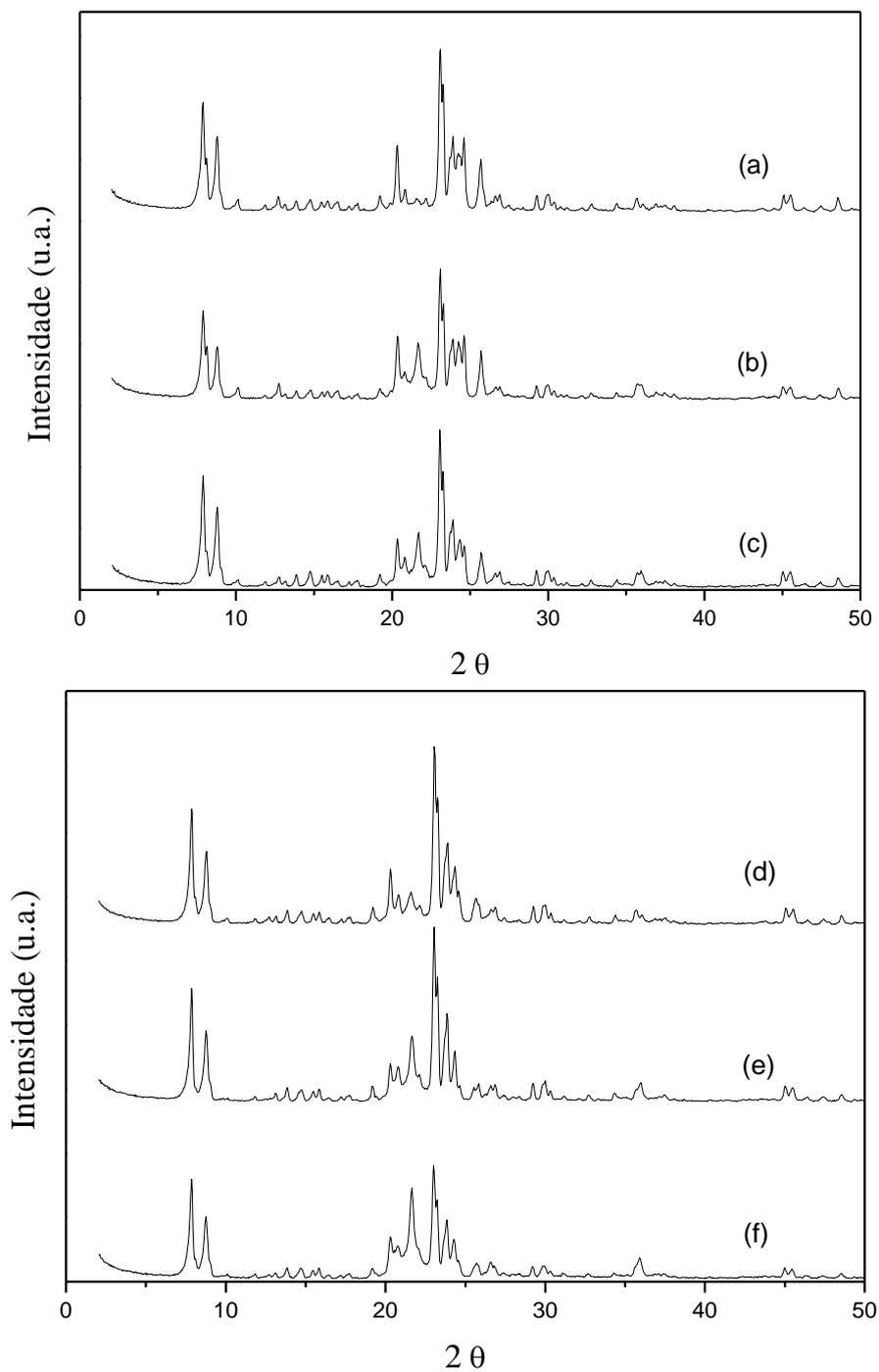


Figura 72. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos em modo estático: (a) $E_{3d}T_{180}C_4120$, (b) $E_{7d}T_{180}C_4120$, (c) $E_{14d}T_{180}C_4120$, e sob agitação: (d) $A_{3d}T_{180}C_4120$, (e) $A_{7d}T_{180}C_4120$ e (f) $A_{14d}T_{180}C_4120$.

Ao se analisar a Figura 72 pode-se observar que houve a formação de um material cristalino tanto no modo estático como também sob agitação. A cristalinidade dos materiais

foi calculada e ficou em torno dos 99 % para ambos os materiais. Analisando os picos da Figura 15A e comparando com dados descritos na literatura observa-se que o material obtido é a zeólita ZSM-5 já sintetizada anteriormente com diferente relação Si/Al. No entanto observa-se que nas amostras $E_{3d}T_{180}C_4120$ e $E_{7d}T_{180}C_4120$ a fase zeolítica obtida contém também a fase quartzo como impureza. Analisando a amostra $E_{14d}T_{180}C_4120$, pode-se observar que o material apresenta-se melhor cristalizado (picos mais bem definidos) e que houve também a diminuição da presença da fase quartzo, indicando que a fase zeolítica está mais pura.

Pode-se observar na Figura 15b que houve a formação de um material cristalino assim como também obtido na síntese sem agitação. Porém é possível observar que já em três dias de síntese, amostra $A_{3d}T_{180}C_4120$, evidencia-se a formação de um material zeolítico puro e cristalino. Analisando os picos verifica-se que se trata da fase zeolítica ZSM-5^[24]. Quando passamos a analisar as amostras $A_{7d}T_{180}C_4120$ e $A_{14d}T_{180}C_4120$, pode-se verificar que ambas podem também ser classificadas como pertencentes à família pentasil, ou seja, ZSM-5. Porém, apresentando outra fase caracterizada pelo pico em $23,2^\circ$, o qual é referente da fase quartzo, sendo esta fase mais evidenciada na amostra $A_{14d}T_{180}C_4120$.

Comparando as sínteses realizadas neste item, tanto em modo estático quanto sob agitação mecânica, pode-se verificar a influência que este parâmetro impõe sobre a cristalização da fase zeolítica. Observa-se claramente que a agitação auxilia positivamente na formação de um material mais cristalino. Com a utilização da agitação foi possível a obtenção de um material cristalino sem a presença de impurezas, o que na síntese em modo estático não foi possível de obter.

As análises de microscopia eletrônica de varredura da amostra $E_{3d}T_{180}C_4120$ estão apresentadas na Figura 75. Pode-se observar na Figura 75 cristais com duas morfologias diferentes: uma morfologia apresentada pela zeólita ZSM-5 em forma de prismas que está coerente com as tradicionais morfologias encontradas para este tipo de material, e uma segunda morfologia em forma de bastonetes característico da fase quartzo.

A superfície foi avaliada através da análise de adsorção-dessorção de N_2 , podendo-se observar que a zeólita ZSM-5 apresenta uma isoterma do tipo I, uma área específica de $253 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e apresentando um volume de microporos igual a $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 73).

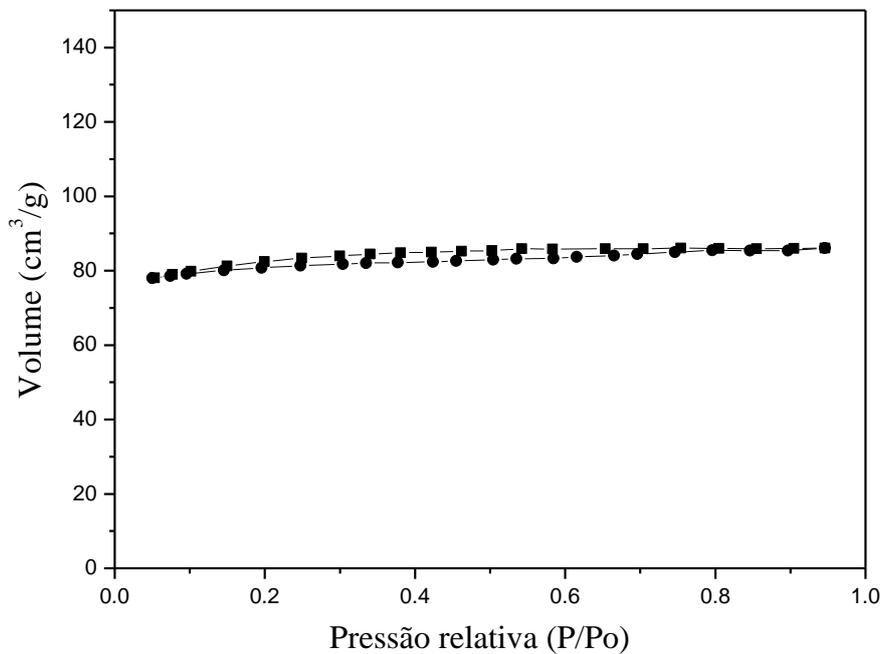


Figura 73. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da zeólita ZSM-5, amostra E_{3d}T₁₈₀C₄120.

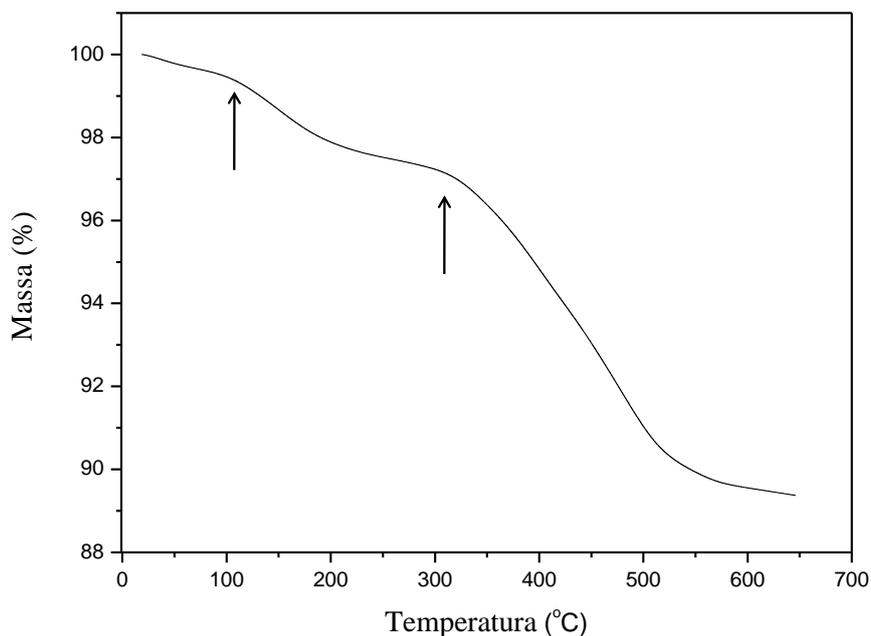


Figura 74. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra E_{3d}T₁₈₀C₄120.

A análise termogravimétrica da zeólita contendo o líquido iônico [C₄MI]Cl demonstra uma perda de água e a dehidroxilação da zeólita na temperatura compreendida entre 100-210 °C, e a temperatura de decomposição do líquido iônico compreendida entre 300-555 °C

(Figura 74), apresentando também um aumento na temperatura de decomposição do líquido iônico presente na zeólita quando comparado com a temperatura de decomposição do líquido iônico puro.

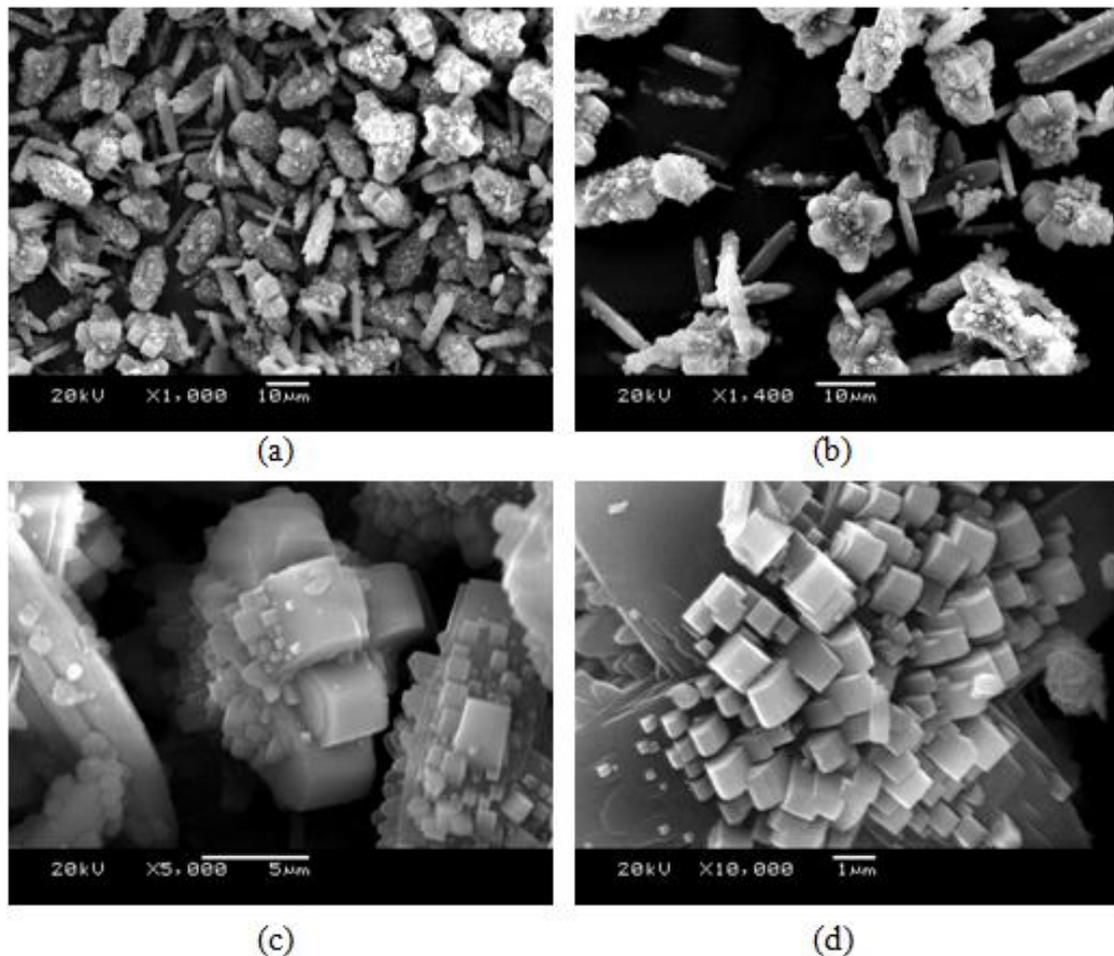


Figura 75. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita ZSM-5, amostra $E_{3d}T_{180}C_4120$; (a) 1.000x, (b) 1.400x (c) 5.000x e (d) 10.000x.

Para determinar quanto direcionador de estrutura incorporou no material zeolítico foi empregada a análise elementar de CHN. A quantidade de líquido iônico na estrutura do material foi igual a: 10,0 % não considerando o íon cloreto ou 13,3 % quando considerado o íon cloreto.

A morfologia da amostra $A_{3d}T_{180}C_4120$ foi observada através da análise de microscopia eletrônica de varredura que está apresentada na Figura 76.

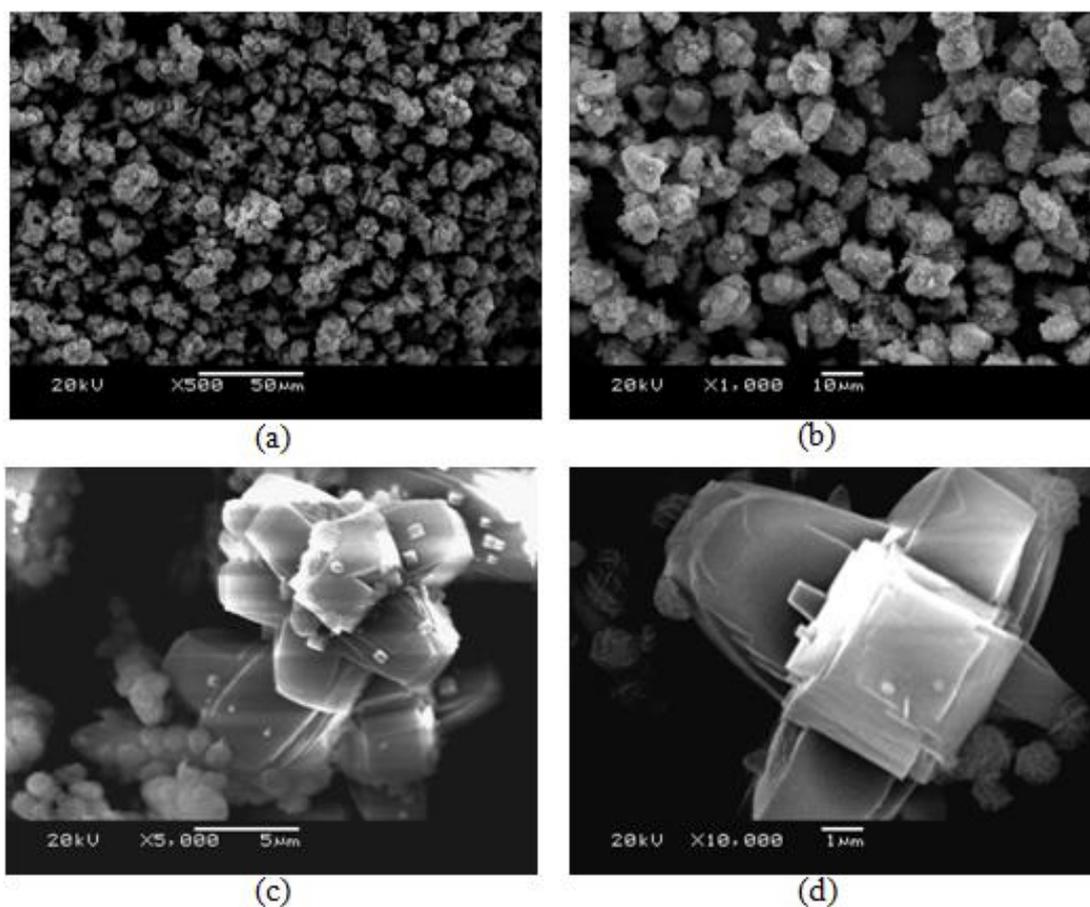


Figura 76. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{4120}$; (a) 500x, (b) 1.000x (c) 5.000x e (d) 10.000x.

A amostra $A_{3d}T_{180}C_{4120}$ também foi submetida a análise de adsorção-dessorção de N_2 que permitiu identificar que a zeólita ZSM-5 obtida apresenta uma isoterma do tipo I, contendo uma área específica de $248 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume de microporos igual a $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 77).

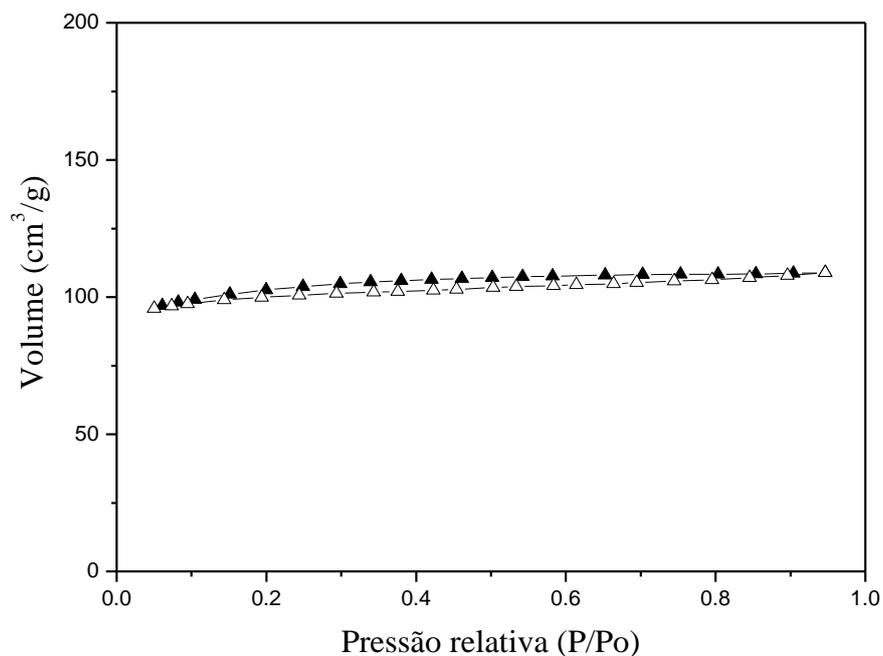


Figura 77. Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ da zeólita ZSM-5, amostra A_{3d}T₁₈₀C₄120.

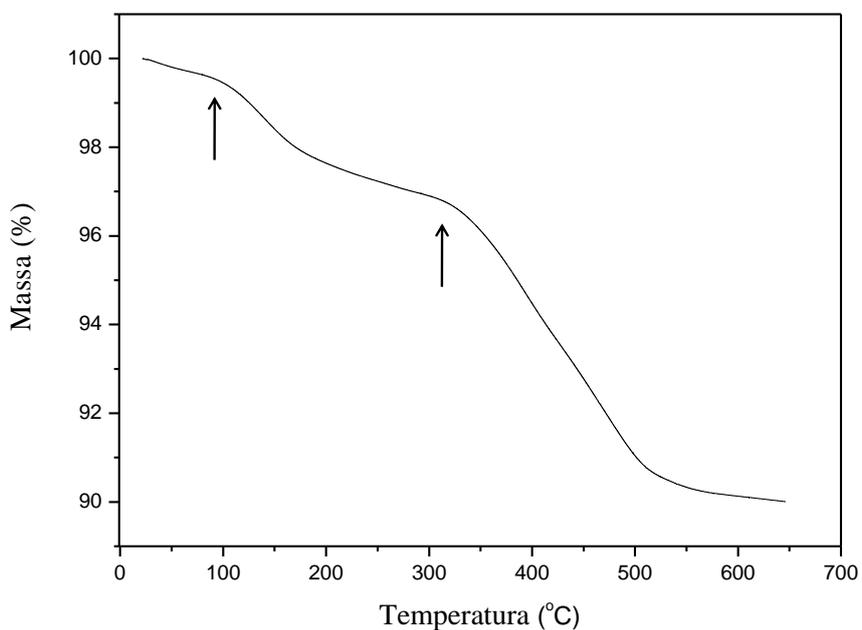


Figura 78. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra A_{3d}T₁₈₀C₄120.

A análise termogravimétrica desta zeólita, amostra A_{3d}T₁₈₀C₄120, demonstra uma perda de massa entre 90-200 °C referente a perda de água e a dehidroxilação da zeólita e a decomposição do líquido iônico entre 300-550 °C (Figura 78), o que demonstra, novamente, um aumento da estabilidade térmica do líquido iônico quando incorporado na estrutura

zeolítica. Visando determinar o percentual de líquido iônico presente no material foram realizadas análises de CHN. Quando não considerando o íon cloreto o percentual de líquido iônico foi de 10,5 % e considerando o íon cloreto foi de 13,8 %.

5.6 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico $[C_4MI]BF_4$ e uma relação Si/Al igual a 50

Até este momento do trabalho o líquido iônico utilizado como direcionador de estrutura foi o $[C_4MI]Cl$. Neste estudo o ânion Cl^- foi substituído pelo ânion BF_4^- . Para esta reação foram utilizados 18,3 g de SiO_2 (308 mmol), 0,50 g de $Na_2Al_2O_4$ (3,0 mmol), 2,44 g de NaOH (61 mmol), 130 g de H_2O ($7,2 \times 10^3$ mmol) e 8,16 g de $[C_4MI]BF_4$ (36,1 mmol) de modo que o gel de síntese apresentou uma relação molar Si/Al igual a 50. As autoclaves ficaram sob agitação mecânica com temperatura de 150 °C por 3, 7 ou 14 dias. A difração de raios X foi empregada para a caracterização dos sólidos resultantes. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 79.

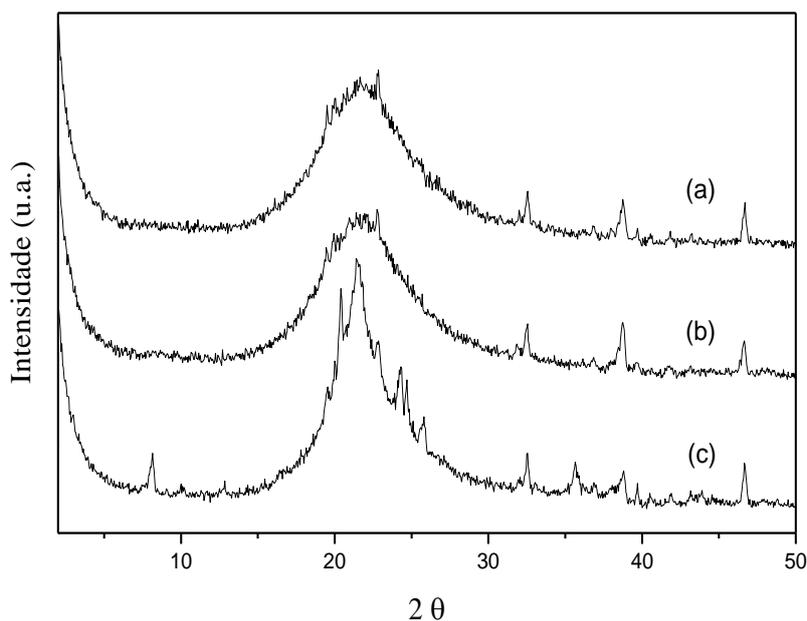


Figura 79. Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos utilizando o líquido iônico contendo o ânion $[BF_4]^-$, (a) $A_{3d}T_{150}C_{450}$, (b) $A_{7d}T_{150}C_{450}$ e (c) $A_{14d}T_{150}C_{450}$.

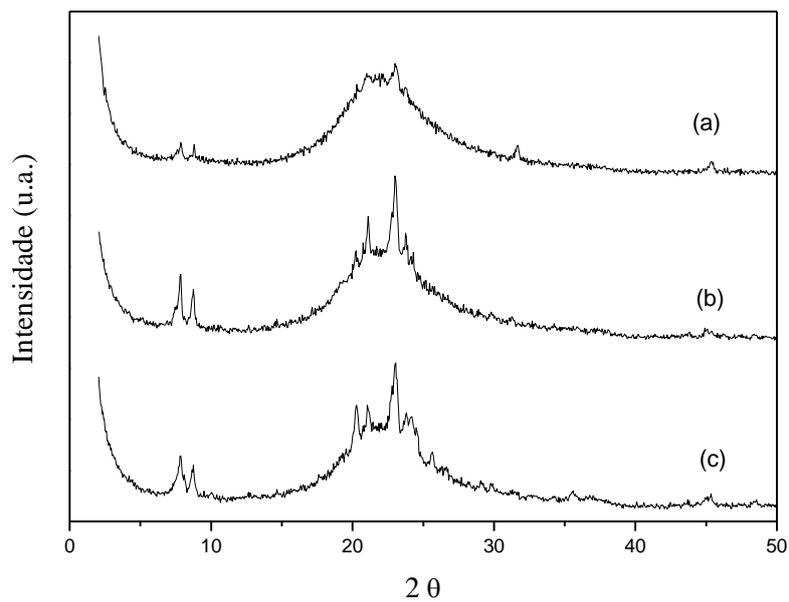
Pode-se observar na Figura 79 que quando o ânion Cl^- é trocado pelo BF_4^- , ou seja, quando é utilizado o líquido iônico $[C_4MI]BF_4$ ao invés do $[C_4MI]Cl$ não há a formação de um material cristalino. Pode-se observar que o tempo de síntese influenciou na cristalização,

pois é verificado que o difratograma do material $A_{3d}T_{150}C_{450}$ é característico de material amorfo. Na amostra $A_{14d}T_{150}C_{450}$ é observado o aparecimento de picos. Estes picos podem indicar o início da formação de uma fase cristalina, indicando a possibilidade de que seja necessário um maior tempo de síntese para este líquido iônico, ou ainda, a obtenção de um material parcialmente cristalino cuja seus cristais são muito pequenos, o que então dificultaria a obtenção de um difratograma de raios X bem definido, como no caso de outras sínteses já mencionadas.

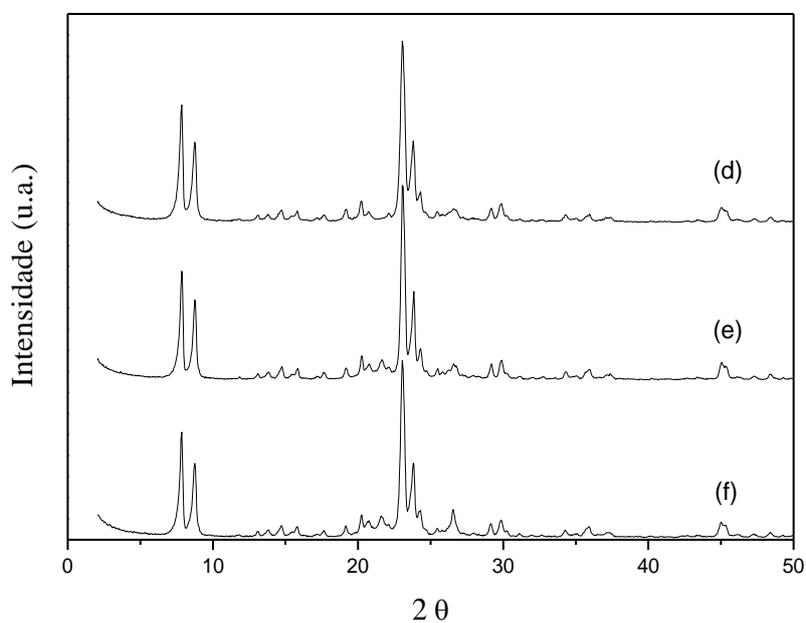
5.7 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico $[C_8MI]Cl$ e uma relação Si/Al igual a 50

Para a realização desta síntese a cadeia lateral do anel imidazólio foi aumentada de C4 para C8. Nesta reação foram misturados 14,0 g de SiO_2 (233 mmol), 0,46 g de $Na_2Al_2O_4$ (2,8 mmol), 2,44 g de NaOH (61 mmol), 130 g de H_2O ($7,2 \times 10^3$ mmol) e 8,0 g de $[C_8MI]Cl$ (34,7 mmol) obtendo-se um gel com uma relação Si/Al igual a 50. As autoclaves ficaram em modo estático e sob agitação mecânica com temperatura de 180 °C durante 3, 7 ou 14 dias. A Figura 79 apresenta os resultados obtidos por difração de raios X.

Pode-se observar nos difratogramas de raios X das amostras $E_{3d}T_{180}C_{850}$, $E_{7d}T_{180}C_{850}$ e $E_{14d}T_{180}C_{850}$. A presença do halo na região compreendida entre 20-25° (2 θ) indica a formação de um material com características de um sólido amorfo. Pode-se observar um pequeno aumento na intensidade dos picos do terceiro para o sétimo dia de síntese, no entanto, este se mantém até o décimo quarto dia. Ou seja, pode-se concluir que em modo estático não foi possível a obtenção de um material cristalino, ou que para este líquido iônico não chegou-se ao tempo necessário para a total formação do material zeolítico. Quando analisados os difratogramas das amostras $A_{3d}T_{180}C_{850}$, $A_{7d}T_{180}C_{850}$ e $A_{14d}T_{180}C_{850}$ é possível observar que já no terceiro dia de síntese é obtido um sólido cristalino, e esta fase se mantém até o décimo quarto dia de síntese. Quando comparados os picos obtidos com picos descritos na literatura é possível verificar a formação da zeólita ZSM-5 (ver Tabela IX). A cristalinidade calculada para estes materiais foi de 100 %.



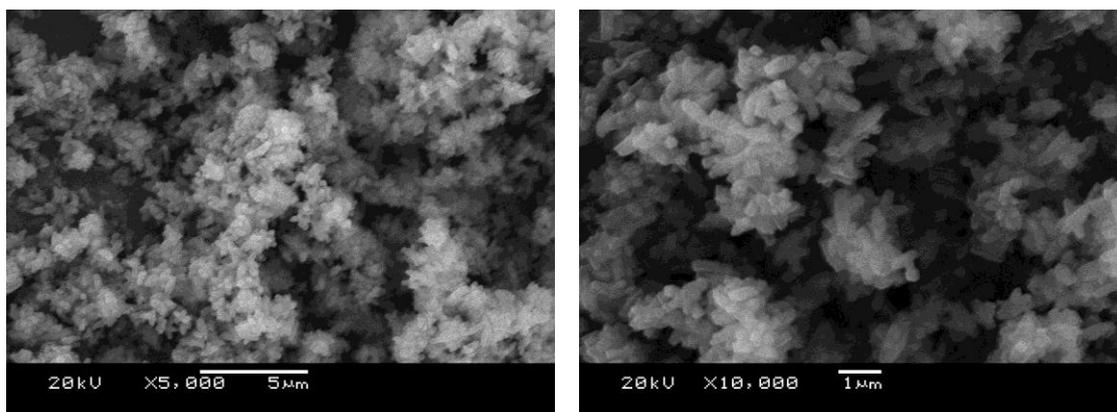
(a)



(b)

Figura 80. Difratomogramas de raios X dos sólidos obtidos no modo estático: (a) $E_{7d}T_{180}C_{850}$, (b) $E_{3d}T_{180}C_{850}$, (c) $E_{14d}T_{180}C_{850}$ e sob agitação; (d) $A_{3d}T_{180}C_{850}$, (e) $A_{7d}T_{180}C_{850}$ e (f) $A_{14d}T_{180}C_{850}$.

A amostra foi analisada por microscopia eletrônica de varredura visando avaliar a morfologia do material obtido e as imagens estão apresentadas na Figura 81.



(a)

(b)

Figura 81. Microscopia eletrônica de varredura da amostra $A_{3d}T_{180}C_{850}$, (a) 5.000x e (b) 10.000x.

Pode-se observar que a zeólita obtida apresenta uma morfologia de pequenos cristais de aproximadamente 1 μm . Através da análise termogravimétrica pode-se verificar a temperatura de degradação do líquido iônico presente na estrutura zeolítica e está compreendida na faixa de 330-525 $^{\circ}\text{C}$, como pode ser melhor observado na Figura 82.

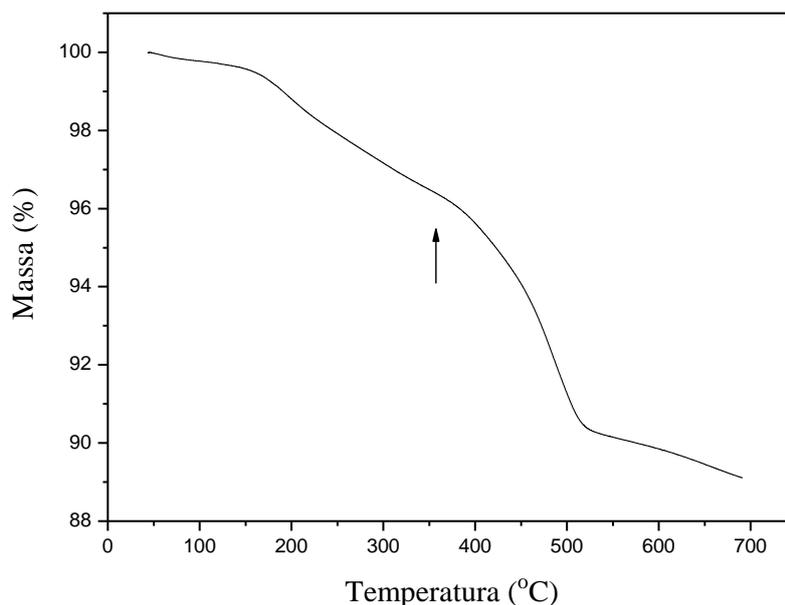


Figura 82. Análise termogravimétrica da amostra $A_{3d}T_{180}C_{850}$.

Como observado anteriormente para outras zeólitas, para o material sintetizado com o líquido iônico $[\text{C}_8\text{MI}]\text{Cl}$ também houve um acréscimo na temperatura de degradação do líquido iônico quando comparado com a temperatura de degradação do mesmo no seu estado puro.

A amostra A_{3d}T₁₈₀C₈50 também foi analisada pela técnica de adsorção-dessorção de N₂ (Análises de CHN permitiram determinar que a quantidade de líquido iônico incorporada na estrutura da zeólita foi igual a 10 % (sem o íon cloreto) ou a 12 % (com o íon cloreto).

Pode-se observar que a zeólita obtida apresenta uma isoterma do tipo II (definida pela IUPAC) apresentando uma área específica (utilizando o método BET) de 353 m².g⁻¹ e um volume de microporos de 0,12 cm³.g⁻¹.

Análises de CHN permitiram determinar que a quantidade de líquido iônico incorporada na estrutura da zeólita foi igual a 10 % (sem o íon cloreto) ou a 12 % (com o íon cloreto).

5.8 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C₁₀MI]Cl e uma relação Si/Al igual a 20

Neste estudo o líquido iônico [C₄MI]Cl foi substituído pelo [C₁₀MI]Cl a fim de avaliar a potencialidade do [C₁₀MI]Cl como agente direcionador de estrutura na síntese de zeólitas. Nesta reação foram utilizados 8,5 g de SiO₂ (121 mmol), 0,60 g de Na₂Al₂O₄ (3,65 mmol), 2,45 g de NaOH (61 mmol), 130 g de H₂O (7,2 x 10³ mmol) e 8,16 g de [C₁₀MI]Cl (31,5 mmol) obtendo-se um gel com uma relação Si/Al igual a 20. As autoclaves ficaram sob agitação mecânica com temperatura de 180 °C durante 3 e 7 dias. Os espectros de difração de raios X foram obtidos visando caracterizar os materiais. A Figura 83 apresenta os resultados obtidos por difração de raios X.

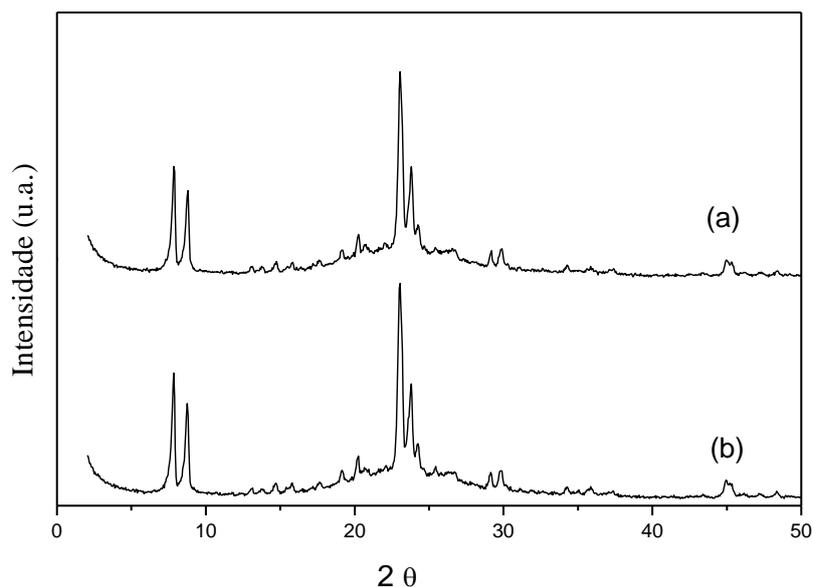


Figura 83. Difratomogramas de raios X do material cristalino obtido, (a) $A_{3d}T_{180}C_{10}20$ e (b) $A_{7d}T_{180}C_{10}20$.

Pode-se observar na Figura 83 que já no terceiro dia de síntese, na amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}20$, há o aparecimento de picos característicos de materiais cristalinos. Verificando a posição dos picos e comparando com os da literatura foi possível determinar que o material zeolítico obtido é a zeólita ZSM-5. A cristalinidade calculada para o material foi de 92 %.

Utilizando cartas padrões de identificação de raios X, utilizando-se a técnica de refinamento Rietvel, pode-se observar que os picos obtidos são condizentes com a zeólita ZSM-5 pura, confirmando a fase zeolítica obtida. Foi utilizado o programa *X'Pert HighScore* e carta *Identified Patterns List: 01-080-0922* e os difratogramas estão apresentados na (Figura 84).

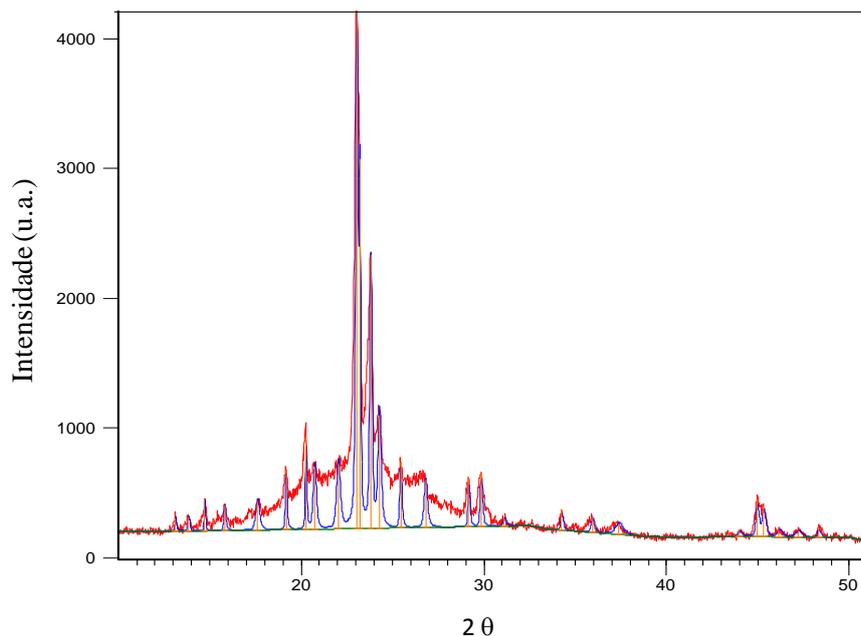


Figura 84. Difratoograma ajustado pelo método de Rietveld para a amostra $A_{3d}T_{180}C_{1020}$.

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 demonstra que a zeólita ZSM-5 apresenta uma isoterma do tipo I, característica de materiais com microporosidade^[174]. Utilizando o método BET verificou-se que a zeólita sintetizada apresenta uma área específica de $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ apresentando um valor de microporos igual a $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 85).

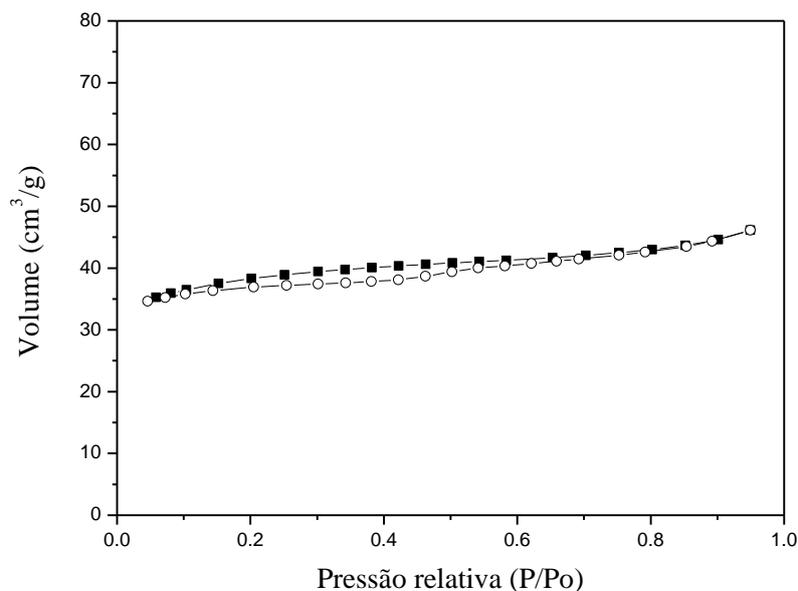


Figura 85. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{1020}$.

Quando comparada com a zeólita ZSM-5 sintetizada com o líquido iônico $[C_4MI]Cl$, a zeólita sintetizada com $[C_{10}MI]Cl$ apresentou menor área específica assim como menor volume de poros. Estes resultados podem ser creditados a morfologia mais compacta desta zeólita. Através das análises de MEV pode-se observar que o material apresenta uma morfologia diferente das demais encontradas para este tipo de zeólita. Este resultado pode ser visualizado na Figura 86.

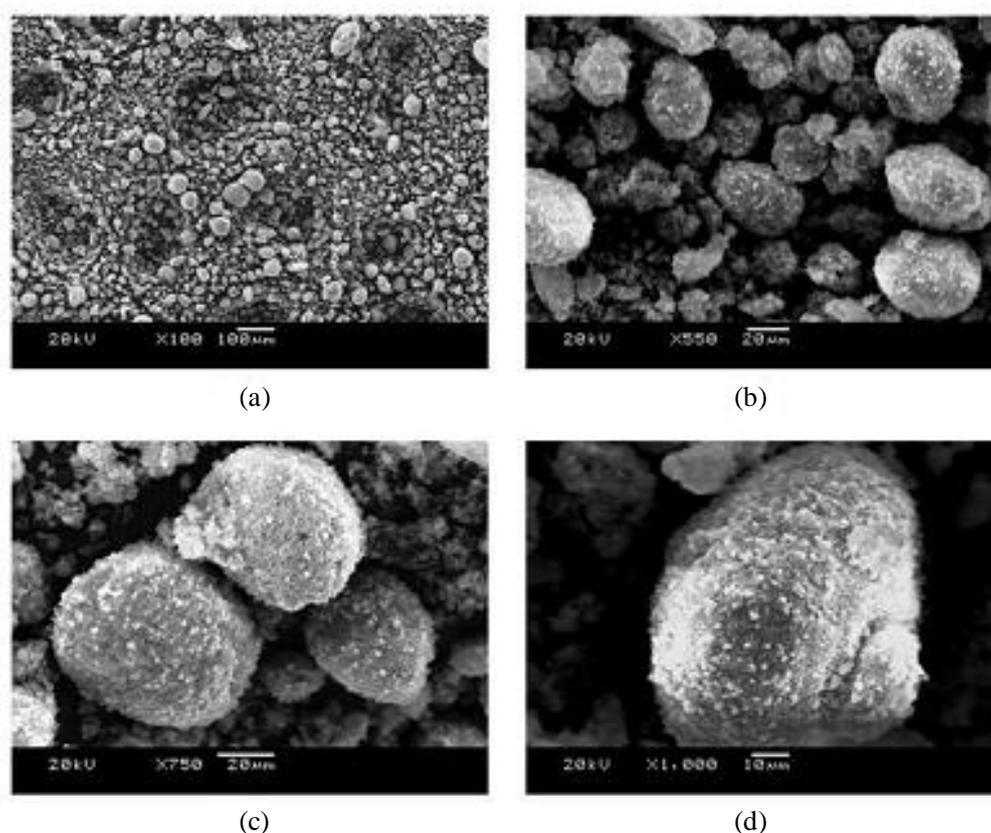


Figura 86. Representação da análise de MEV da zeólita ZSM-5 obtida, amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}20$, (a) 100x, (b) 550x, (c) 750x e (c) 1.000x.

Pode-se observar na Figura 86 que a zeólita ZSM-5 obtida apresenta uma morfologia em forma de esferas, semelhante à zeólita ZSM-5 obtida com o líquido iônico $[C_4MI]Cl$, porém não apresentando os prismas hexagonais e o tamanho das esferas regulares. Importante salientar que ambas foram realizadas com relações Si/Al diferentes e com direcionadores de estruturas diferentes. A zeólita sintetizada com $[C_{10}MI]Cl$ apresenta uma morfologia em forma de esferas irregulares, com diâmetros que variam de 10 a 100 μm .

O resultado da análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5 obtida com o líquido

iônico $[C_{10}MI]Cl$, amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}20$, demonstra que a temperatura de degradação do líquido iônico está compreendida entre 280-510 °C (Figura 87).

A determinação dos percentuais de líquido iônico nos materiais sintetizados foram, igualmente, obtidos por análise elementar de CHN. A quantidade de líquido iônico incorporada neste caso foi de 7,7 % quando não considerado o íon cloreto ou 9,0 % considerando o íon cloreto.

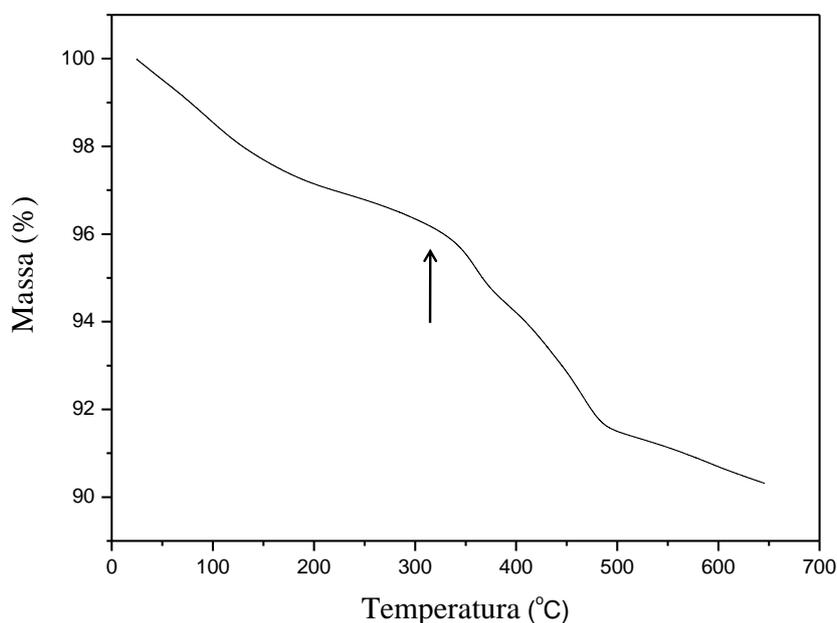


Figura 87. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}20$.

5.9 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico $[C_{10}MI]Cl$ e uma relação Si/Al igual a 50

Para a preparação do gel de síntese foram misturados 18,7 g de SiO_2 (311 mmol), 0,51 (3,1 mmol) g de $Na_2Al_2O_4$, 2,45 g de NaOH (61mmol), 130 g de H_2O ($7,2 \times 10^3$ mmol) e 8,17 g de $[C_{10}MI]Cl$ (31 mmol). O gel foi transferido para autoclaves que ficaram sob agitação mecânica na temperatura de 180 °C, e foram retiradas em tempos de síntese de 3, 7 ou 14 dias. Para a identificação dos materiais obtidos foram realizadas análises de difração de raios X. Os resultados estão apresentados na Figura 88.

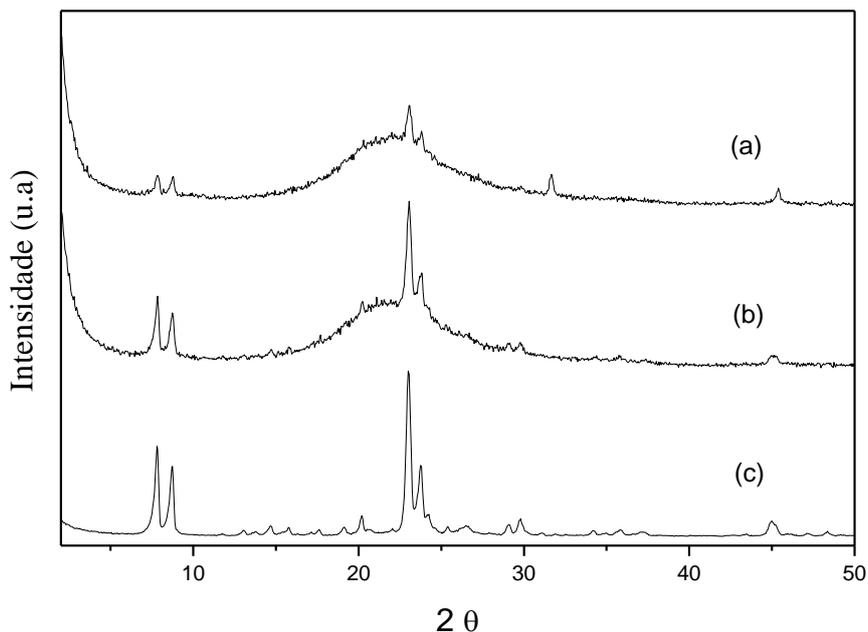


Figura 88. Difratomogramas de raios X dos materiais obtidos; (a) A_{3d}T₁₈₀C₁₀50, (b) A_{7d}T₁₈₀C₁₀50 e (c) A_{14d}T₁₈₀C₁₀50.

Pode-se observar na Figura 88 que o tempo de síntese relativo à amostra A_{3d}T₁₈₀C₁₀50, 3 dias, não é suficiente para que haja a obtenção de um material totalmente cristalino, pois verifica-se a presença de um halo característico de materiais amorfos. Porém, analisando as outras amostras, A_{7d}T₁₈₀C₁₀50 e A_{14d}T₁₈₀C₁₀50, já é possível identificar o aparecimento de picos indicando que em maiores tempos possa haver a formação de uma fase zeolítica. Sendo assim, pode-se afirmar que o tempo necessário para que ocorra a formação total do material zeolítico cristalino ocorre no décimo quarto dia (amostra A_{14d}T₁₈₀C₁₀50). A cristalinidade calculada para este material foi de 99,6%. Analisando esta amostra podemos observar a presença de picos característicos da zeólita ZSM-5 (ver Tabela 8). A amostra também foi submetida à análise de refinamento Rietveld. Utilizando cartas padrões de identificação de raios X pode-se observar que os picos obtidos são condizentes com a zeólita ZSM-5 pura, sendo utilizado o programa *X'Pert HighScore* e carta *Identified Patterns List: 01-080-0922*.

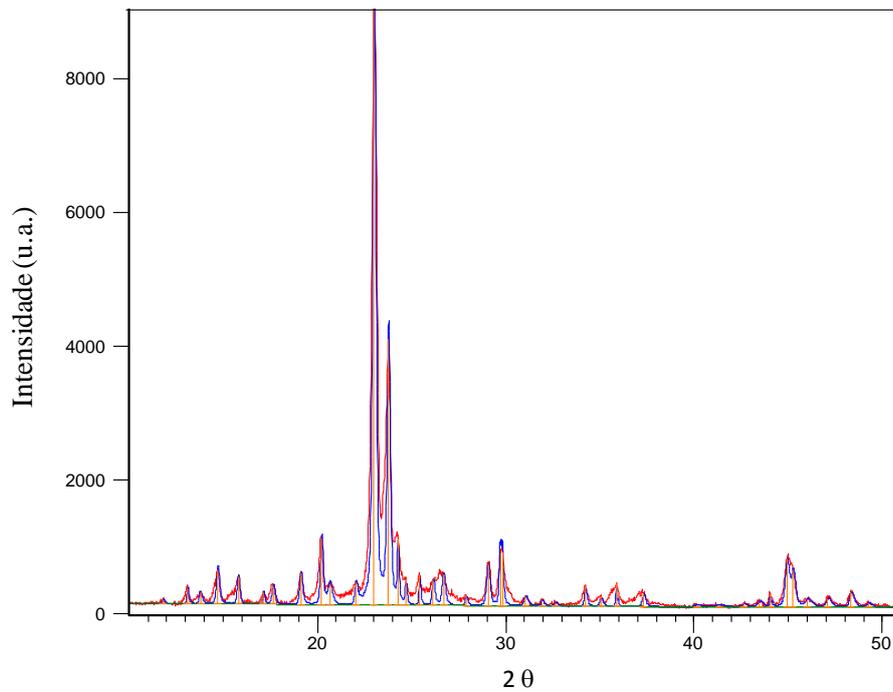


Figura 89. Difratoograma ajustado pelo método de Rietveld para a amostra $A_{14d}T_{180}C_{1050}$.

Para a amostra $A_{14d}T_{180}C_{1050}$, os valores de área específica calculados através do método BET (Figura 90) estão em boa concordância com os típicos valores correspondentes de uma zeólita ZSM-5, apresentando uma área específica de $328 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com um volume de microporos de $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e uma isoterma do tipo I.

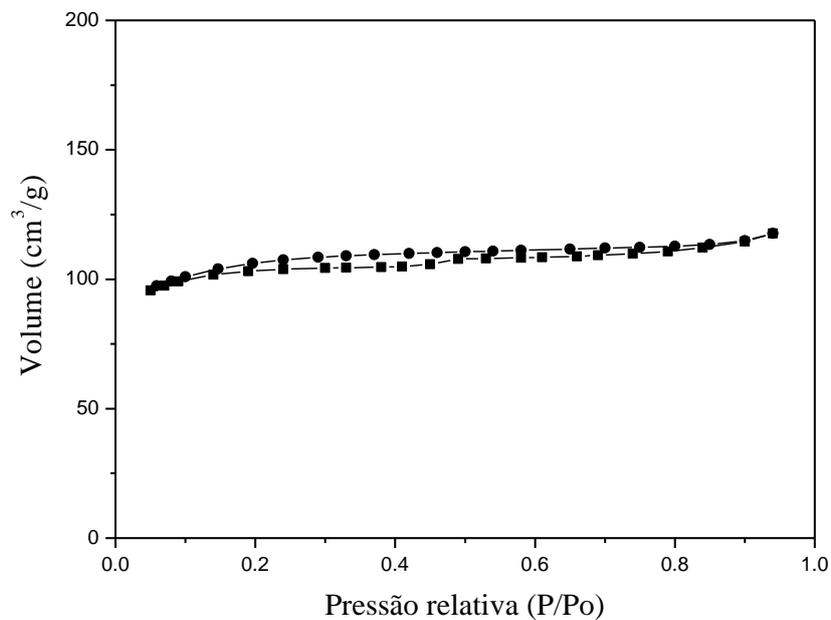


Figura 90. Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $A_{14d}T_{180}C_{1050}$.

Através da análise de TGA (Figura 91) pode ser observado, assim como anteriormente para as outras zeólitas obtidas, um aumento na temperatura de decomposição do líquido iônico. Observou-se que a dessorção e dehidroxilação ocorrem na faixa de temperatura de 80-240 °C, e a subsequente decomposição do líquido iônico presente na estrutura zeolítica entre 390-480 °C.

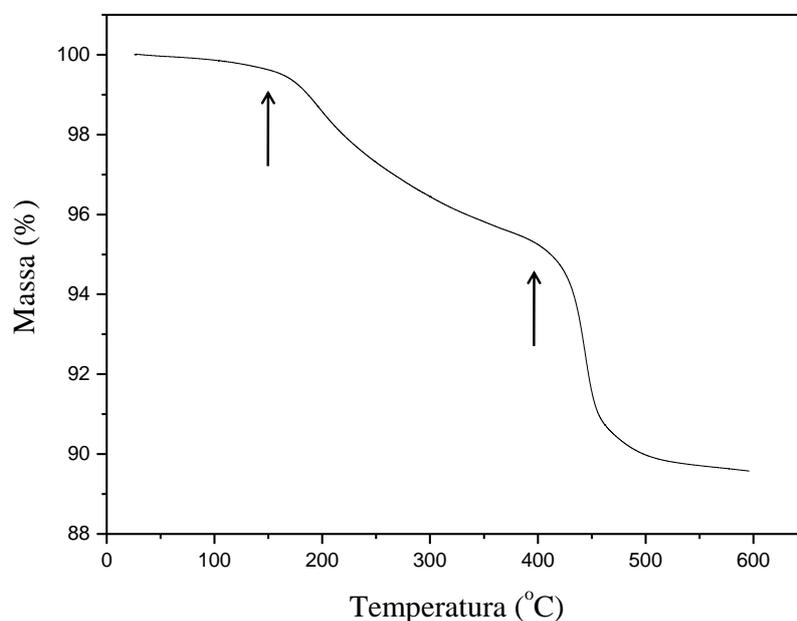


Figura 91. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra A_{14d}T₁₈₀C₁₀₅₀.

Para a amostra A_{14d}T₁₈₀C₁₀₅₀ obteve-se, a partir dos resultados da análise de CHN, que a quantidade de líquido iônico incorporado foi igual a 9,6 % não considerando o íon cloreto e 11,0 % considerando o íon cloreto.

A amostra A_{14d}T₁₈₀C₁₀₅₀ foi analisada por microscopia eletrônica de varredura onde observou-se uma morfologia surpreendente. Esta morfologia pode ser melhor observada na Figura 92.

Observa-se na Figura 92 que a zeólita ZSM-5 obtida com a utilização do líquido iônico [C₁₀MI]Cl apresenta uma morfologia ainda então não observada em trabalhos descritos na literatura. Esta zeólita sintetizada apresenta uma morfologia de aglomerados com estruturas semelhantes a grãos de arroz, com diâmetros inferiores 1 µm.

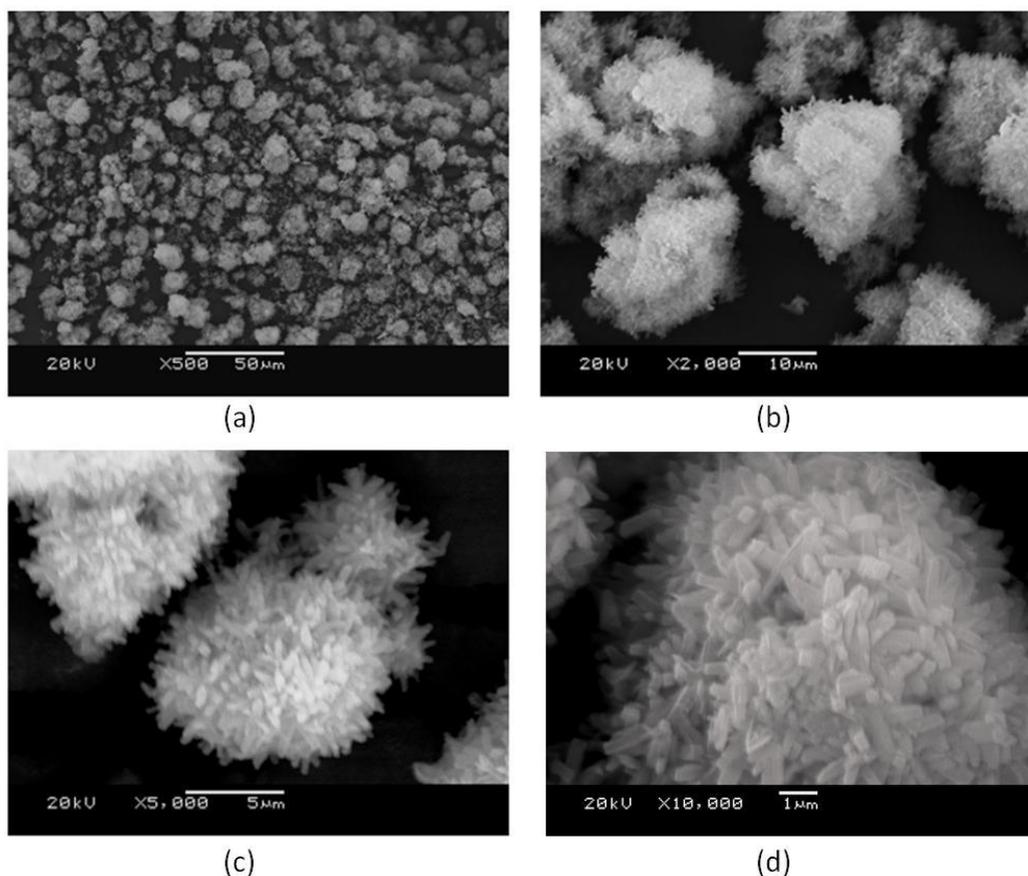


Figura 92. MEV representativo da zeólita beta amostra $A_{14d}T_{180}C_{10}50$, (a) 500x, (b) 2.000x (c) 5.000 e (d) 10.000x.

5.10 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico $[C_{12}MI]Cl$ e uma relação Si/Al igual a 50

Para esta reação foram utilizados 18,6 g de SiO_2 (310 mmol), 0,51 g de Na_2AlO_4 (3,1 mmol), 2,43 g de $NaOH$ (61 mmol), 130 g de H_2O ($7,2 \times 10^3$ mmol) e 8,19 g de $[C_{12}MI]Cl$ (28 mmol) de modo que o gel de síntese contenha uma relação Si/Al igual a 50. O gel foi transferido para autoclaves onde ficaram sob agitação mecânica com temperatura de 180 °C durante 3, 7 ou 14 dias. Para possibilitar a identificação dos aluminossilicatos sintetizados foram realizadas análises de difração de raios X. Sendo que os resultados obtidos estão apresentados na Figura 93.

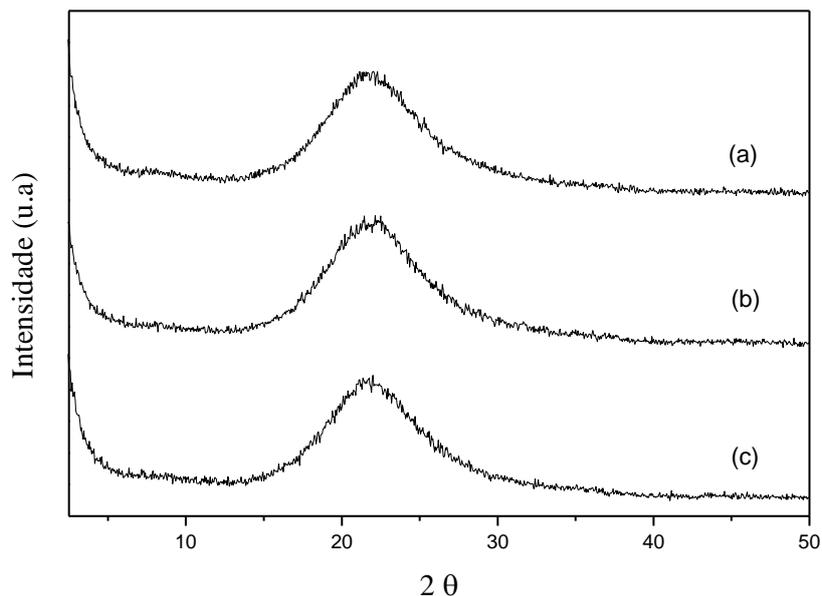


Figura 93. Difratomogramas de raios X dos materiais obtidos, (a) $A_{3d}T_{180}C_{12}50$,
(b) $A_{7d}T_{180}C_{12}50$ e (c) $A_{14d}T_{180}C_{12}50$.

Pode-se observar na Figura 93 que não houve a formação de um material zeolítico cristalino. Observa-se também que o tempo não influenciou na cristalização, pois nota-se que tanto na amostra $A_{3d}T_{180}C_{12}50$, como também nas amostras $A_{7d}T_{180}C_{12}50$ e $A_{14d}T_{180}C_{12}50$, os difratogramas de raios X apresentam características de materiais amorfos. Contudo, pode-se concluir que o líquido iônico $[C_{12}MI]Cl$, nestas condições de síntese, não mostrou-se como um bom agente direcionador de estrutura zeolítica.

5.11 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico $[C_{16}MI]Cl$ e uma relação Si/Al igual a 50

Para a realização destas sínteses a cadeia lateral do anel imidazólio foi aumentada de C4 para C16. De modo a obter-se um gel de síntese com uma relação Si/Al igual a 50 foram misturados 14,5 g de SiO_2 (237 mmol), 0,46 g de $Na_2Al_2O_4$ (2,8 mmol), 2,44 g de NaOH (61 mmol), 130 g de H_2O ($7,2 \times 10^3$ mmol) e 8,0 g de $[C_{16}MI]Cl$ (23 mmol). As autoclaves contendo o gel preparado ficaram em modo estático ou sob agitação mecânica na temperatura de 180 °C durante 3, 7 ou 14 dias. Para verificar se houve a formação de sólidos cristalinos foram realizadas análises de difração de raios X. A Figura 94 apresenta os resultados obtidos.

Ao analisar os difratogramas de raios X dos sólidos sintetizados utilizando o líquido iônico $[C_{16}MI]Cl$ pode-se observar que nas reações realizadas no modo estático o tempo necessário para haver a formação de um material cristalino é de sete dias (amostra $E_{7d}T_{180}C_{16}50$). A cristalinidade calculada para a amostra $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ foi de 99,4 %. No entanto, quando analisados os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos sob agitação pode-se verificar que já no terceiro dia de síntese (amostra $A_{3d}T_{180}C_{16}50$) obtêm-se um material cristalino. Para este caso a cristalinidade calculada para o material foi de 99,1 %. Ambas as amostras são zeólitas do tipo ZSM-5 (ver Tabela IX). Neste ponto cabe salientar que a agitação favoreceu a cristalização da fase ZSM-5 em um tempo de síntese menor do que aquele necessário para obter-se a mesma zeólita no modo estático, mesmo que a cristalinidade calculada para ambas as zeólitas sejam praticamente iguais.

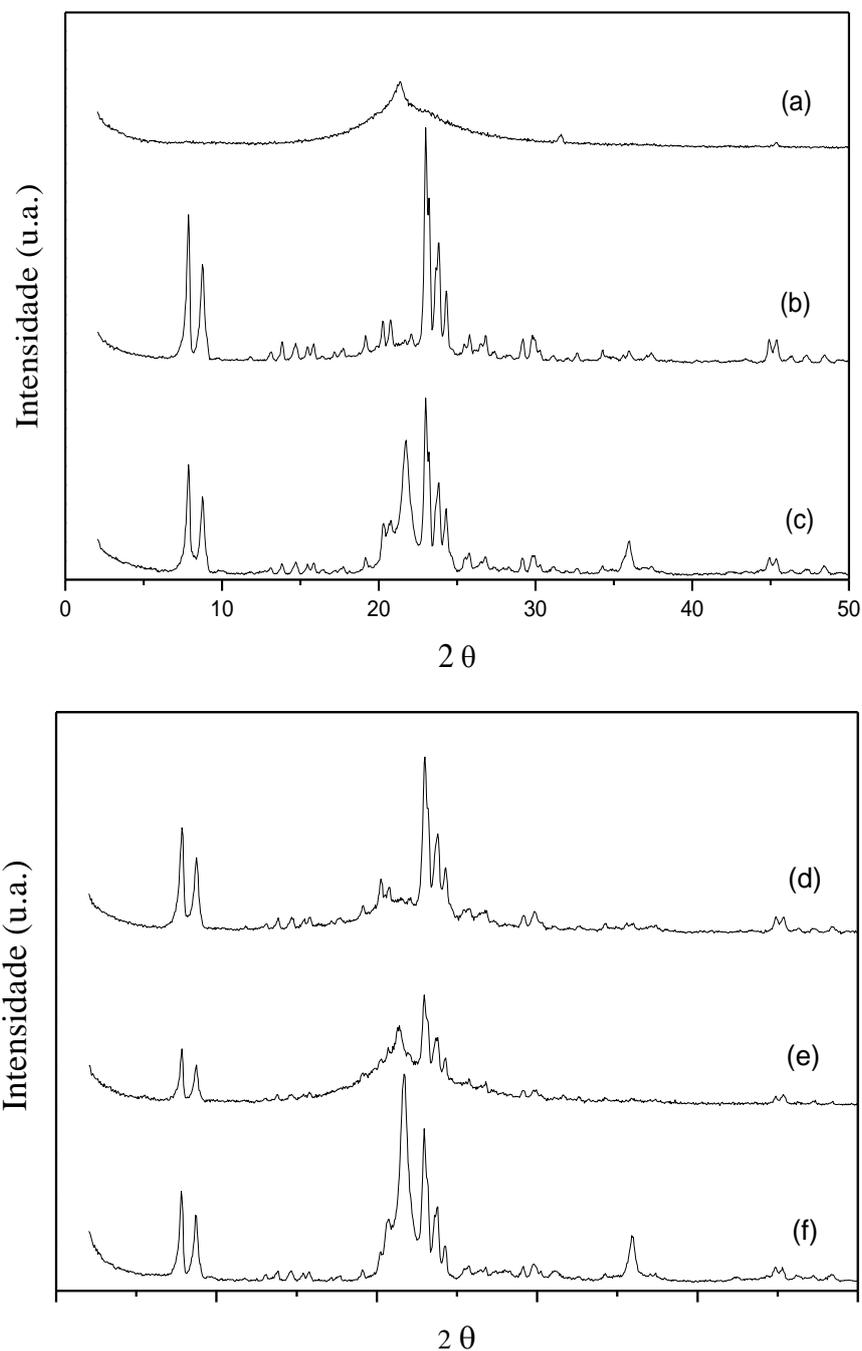


Figura 94. Difratogramas de raios X dos sólidos obtidos no modo estático: (a) $E_{3d}T_{180}C_{16}50$, (b) $E_{7d}T_{180}C_{16}50$, (c) $E_{14d}T_{180}C_{16}50$ e sob agitação; (d) $A_{3d}T_{180}C_{16}50$, (e) $A_{7d}T_{180}C_{16}50$ e (f) $A_{14d}T_{180}C_{16}50$.

Ambas as zeólitas obtidas, tanto no modo estático como sob agitação foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para averiguar possíveis diferenças na morfologia

das mesmas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 95. Observa-se que o material sintetizado em modo estático, amostra $E_{7d}T_{180}C_{16}50$, apresenta estruturas hexagonais características da zeólita ZSM-5. No entanto, a mesma morfologia, não foi observada quando a zeólita foi sintetizada sob agitação mecânica. Esta última apresentou uma morfologia não regular provavelmente devido aos fatores e/ou mudanças que o gel de síntese sofre durante o processo de cristalização quando sob agitação, não havendo um crescimento homogêneo dos cristais.

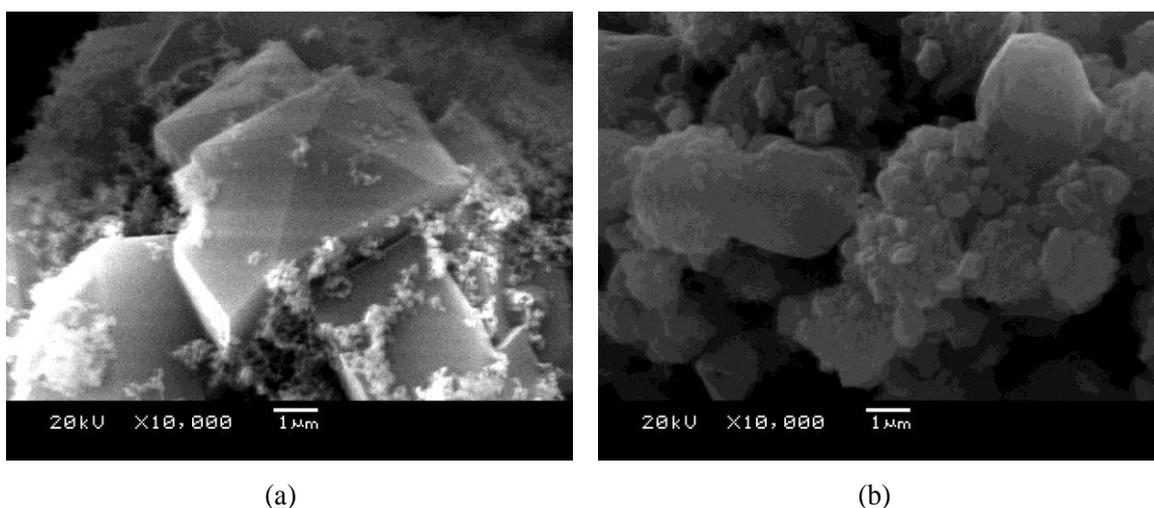


Figura 95. Microscopia eletrônica de varredura das amostras $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ e $A_{3d}T_{180}C_{16}50$.

As amostras $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ e $A_{3d}T_{180}C_{16}50$ foram também caracterizadas por TGA e os resultados obtidos estão representados na Figura 96. Pode-se observar na figura que a temperatura de degradação do líquido iônico presente na estrutura cristalina da zeólita aumentou em relação ao líquido iônico na sua forma pura, ficando compreendida na faixa de 395-495 °C.

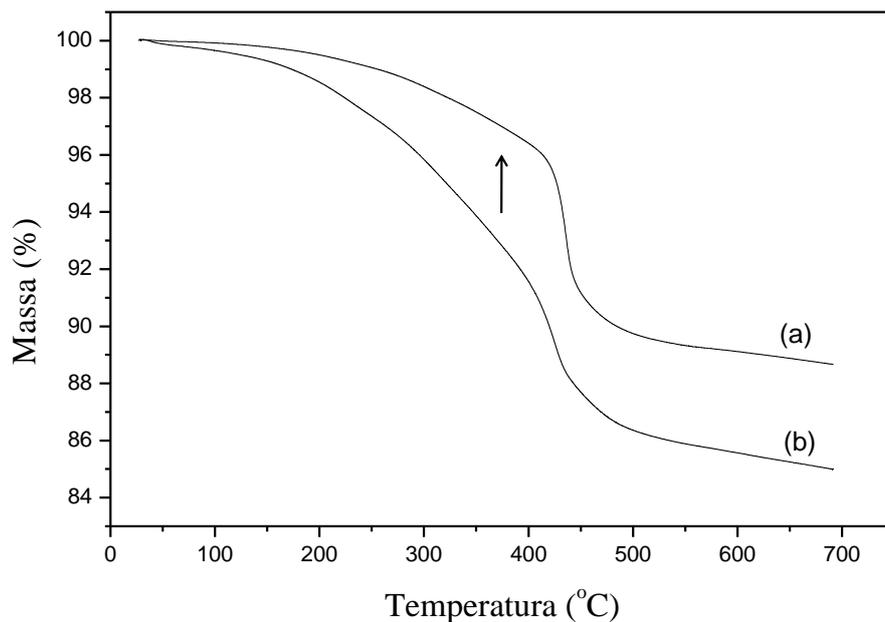
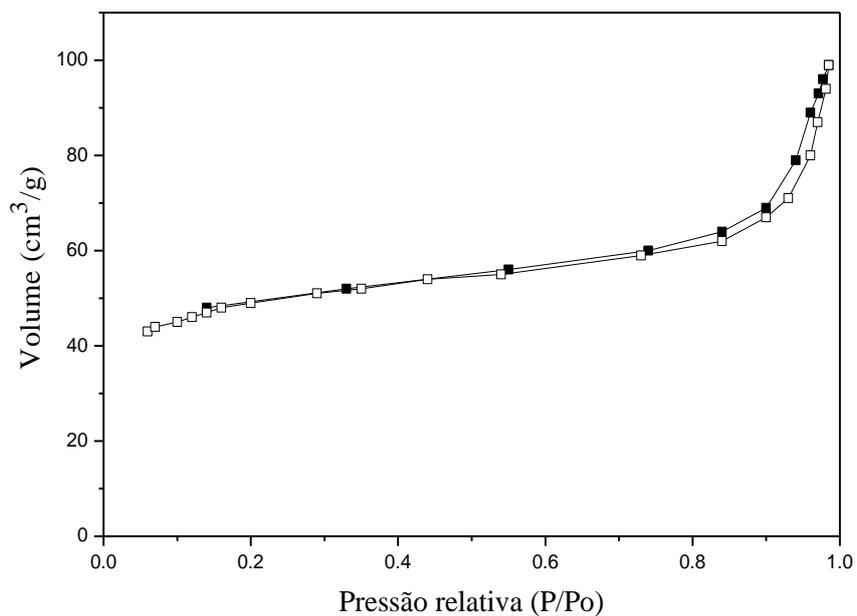
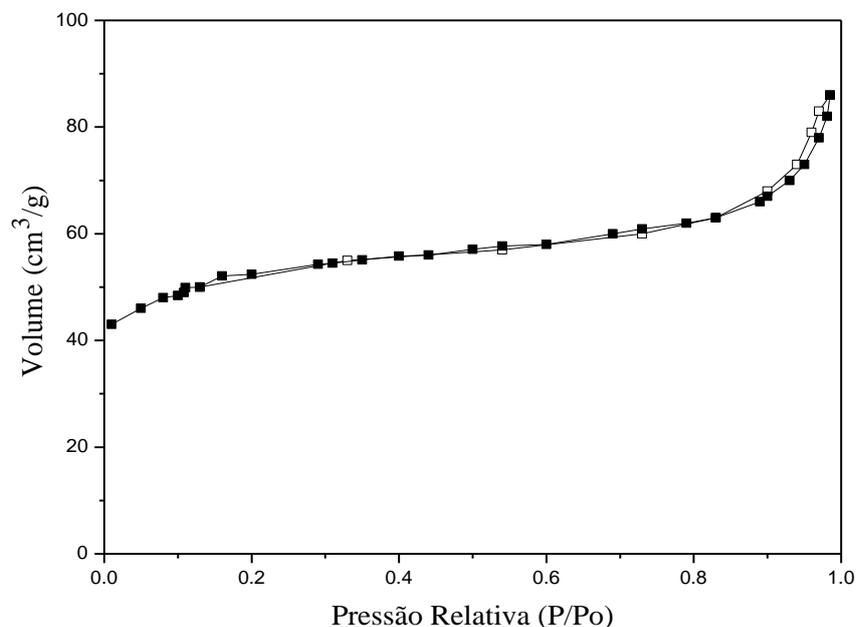


Figura 96. Análise termogravimétrica das amostras $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ e $A_{3d}T_{180}C_{16}50$.

As mesmas amostras, $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ e $A_{3d}T_{180}C_{16}50$ foram analisadas por adsorção-dessorção de N_2 . A Figura 97 demonstra os resultados obtidos. Para a amostra $E_{7d}T_{180}C_{16}50$ foi obtida uma área específica de $173 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume de microporos igual $0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Para a amostra $A_{3d}T_{180}C_{16}50$ foi obtida uma área específica de $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume de microporos de $0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, estes valores são muito semelhantes mesmo as zeólitas apresentando uma morfologia diferenciada. Pode-se observar que ambas as isotermas são do tipo IV.



(a)



(b)

Figura 97. Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras (a) E_{7d}T₁₈₀C₁₆50 e (b) A_{3d}T₁₈₀C₁₆50.

As incorporações de líquido iônico nos sólidos obtidos empregando [C₁₆MI]Cl foram quantificadas por análises de CHN. Nas amostras E_{7d}T₁₈₀C₁₆50 e A_{3d}T₁₈₀C₁₆50 sintetizadas em modo estático (7 dias) ou sob agitação (3 dias), respectivamente verificou-se que não houve variação significativa na incorporação do líquido iônico empregado, ficando esta entre 8 e 10 % desconsiderando o íon cloreto ou entre 9 e 11 % considerando o íon cloreto.

5.12 Síntese de Zeólitas *versus* concentração micelar crítica dos LI's

As reações sintetizadas até este ponto do trabalho levaram a materiais com diferentes morfologias. Estudos quanto aos efeitos da variação da concentração do líquido iônico foram realizados com o objetivo de tentar elucidar as diferentes morfologias observadas. Estudos descritos na literatura mostram que os líquidos iônicos quando misturados com água formam micelas^[175,159,176] e estas podem influenciar na formação dos materiais zeolíticos.

Os valores calculados para as concentrações dos líquidos iônicos utilizados nas reações de síntese das zeólitas estão descritos na Tabela X.

Tabela X. Concentração dos LI's nas reações de síntese de zeólitas.

Líquido iônico	Concentração micelar crítica (literatura) ^[177,178] mmol/L	Concentração (experimental) mmol/L
[C ₄ MI]Cl	>500*	357 mmol/L
[C ₄ MI]BF ₄	1070	257 mmol/L
[C ₁₀ MI]Cl	62	221 mmol/L
[C ₁₂ MI]Cl	14	200 mmol/L

* valor extrapolado^[173].

Pode-se observar na Tabela X que para os líquidos iônicos [C₄MI]Cl e [C₄MI]BF₄ a concentração já está abaixo da concentração micelar crítica, enquanto que para os líquidos iônicos [C₁₀MI]Cl e [C₁₂MI]Cl as concentrações estão acima da concentração micelar crítica. Tendo em vista estes resultados, decidiu-se realizar sínteses utilizando os líquidos iônicos [C₁₀MI]Cl e [C₁₂MI]Cl com uma concentração abaixo da concentração micelar crítica, para avaliar o comportamento destes líquidos na formação das estruturas zeolíticas.

5.13 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C₁₀MI]Cl em concentração abaixo da CMC e relação Si/Al igual a 50

Para a realização da síntese de zeólitas com o [C₁₀MI]Cl em concentração inferior a CMC foram misturados 18,6 g de SiO₂ (310 mmol), 0,51 g de Na₂AlO₄ (3,1 mmol), 2,43 g de

NaOH (61 mmol), 130 g de H₂O ($7,2 \times 10^3$ mmol) e 1,80 g de [C₁₀MI]Cl (6,96 mmol), resultando em uma concentração igual a 50 mmol/L, e relação Si/Al igual à 50. O gel assim obtido foi transferido para autoclaves onde ficaram sob agitação mecânica sob temperatura de 180 °C, em tempos de síntese de 3, 7 ou 14 dias. Para a identificação das possíveis fases zeolíticas formadas, os sólidos obtidos foram então analisados por difração de raios X. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 98.

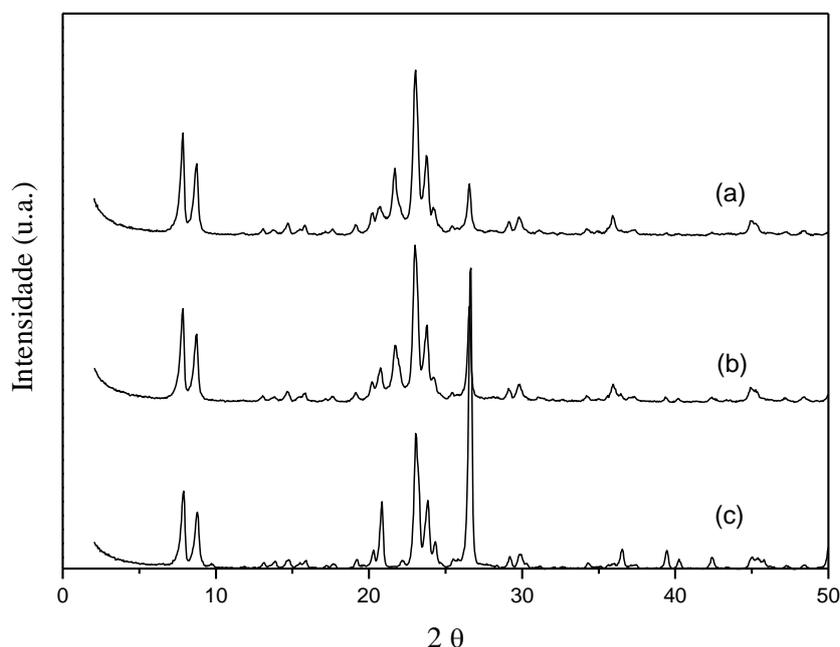


Figura 98. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados utilizando o líquido iônico em uma concentração abaixo da CMC, (a) A_{3d}T₁₈₀C₁₀50. (b) A_{7d}T₁₈₀C₁₀50 e (c) A_{14d}T₁₈₀C₁₀50.

Ao observar-se Figura 98 verifica-se que houve a formação de algum material zeolítico cristalino. Pode-se observar no difratograma da amostra A_{3d}T₁₈₀C₁₀50 que já há a presença de picos característicos de materiais cristalinos, e estes picos continuam até o décimo quarto dia de síntese, no entanto modificando suas intensidades, como pode ser observado na amostra A_{14d}T₁₈₀C₁₀50.

Analisando os difratogramas verifica-se que os picos 7,97°, 8,82°, 23,10°, 23,35° e 24,35°, são característicos da zeólita ZSM-5 (ver Tabela VIII). Porém a fase ZSM-5 obtida apresenta impurezas. Estas impurezas podem ser visualizadas nos picos 20,8° e 26,6° (2θ) que são picos característicos da fase quartzo, observa-se também que a fase quartzo é mais presente na amostra A_{14d}T₁₈₀C₁₀50. Para confirmar que se trata das fases ZSM-5 e quartzo foi realizado também para a amostra A_{14d}T₁₈₀C₁₀50 o refinamento Rietveld. O difratograma

obtido pode ser observado na Figura 99, na qual se confirmaram a presença da fase zeolítica ZSM-5 juntamente com a fase quartzo inequivocamente.

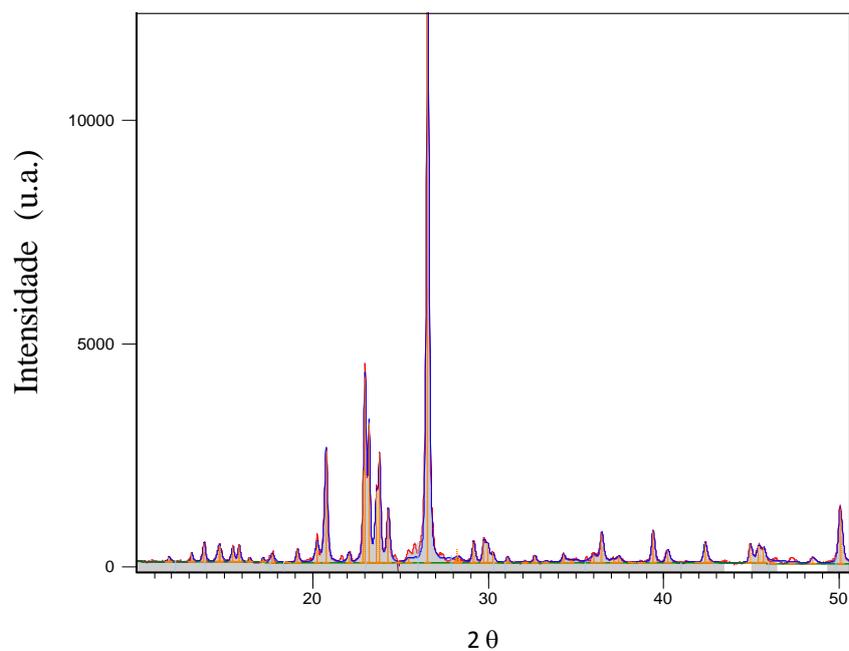


Figura 99. Difratoograma ajustado pelo método de Rietveld para a amostra $A_{14d}T_{180}C_{1050}$.

Ambas as fases, ZSM-5 e quartzo foram identificadas utilizando cartas padrões de identificação de raios X. Pode-se observar que os picos obtidos são condizentes para a zeólita ZSM-5, sendo utilizado o programa *X'Pert HighScore* e carta (*Identified Patterns List*) 01-080-0922 e para a fase quartzo a carta de identificação é: 01-083-0539. O resultado obtido está apresentado na Figura 100.

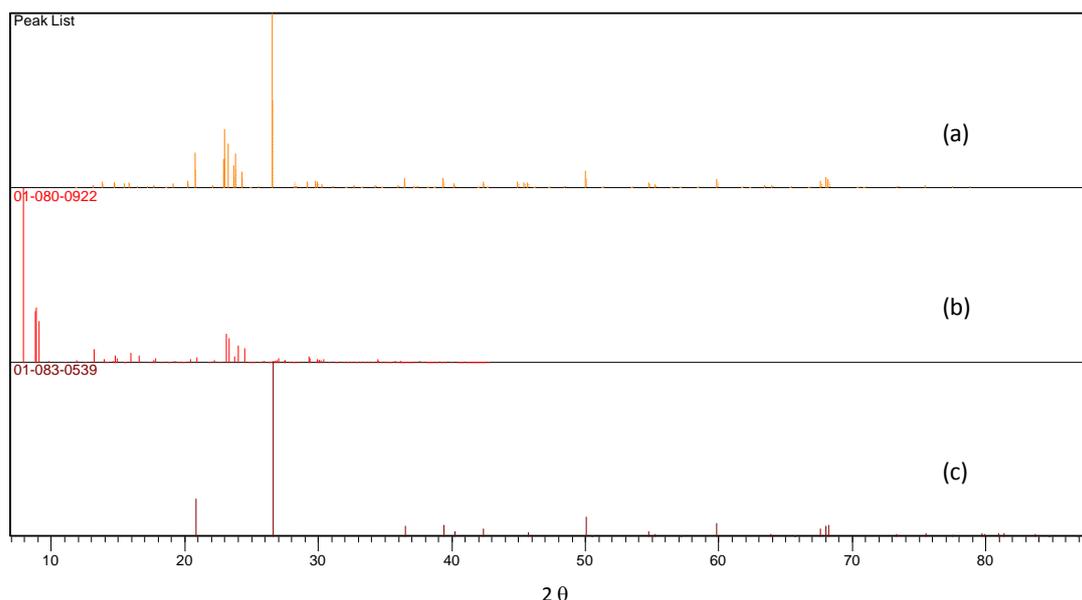


Figura 100. Difratomogramas (a) da amostra de ZSM-5/quartzo, (b) do padrão de ZSM-5 e (c) do padrão de quartzo.

A morfologia do material obtido em três dias foi verificada através da análise de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 101 apresenta o MEV da amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}50$ sintetizada utilizando o $[C_{10}MI]Cl$ em uma concentração abaixo da concentração micelar crítica. Pode-se observar que o material apresenta cristais com formas totalmente aleatórias, muito provavelmente pelo efeito da agitação.

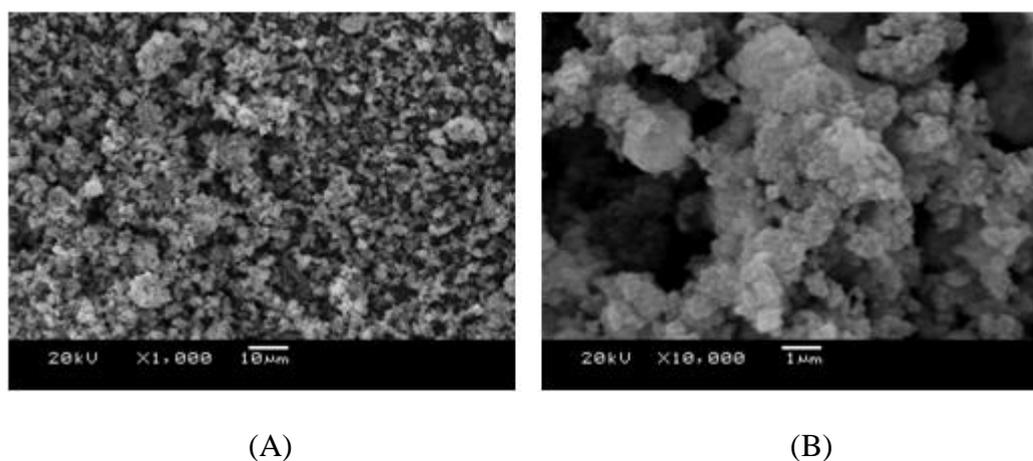


Figura 101. Microscopia eletrônica de varredura da zeólitas ZSM-5, amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}50$.

Analisando-se a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 obtida para a amostra $A_{3d}T_{180}C_{10}50$ observa-se que esta é do tipo IV e que o material analisado possui uma área

específica igual a $243 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um volume de microporos igual a $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 102).

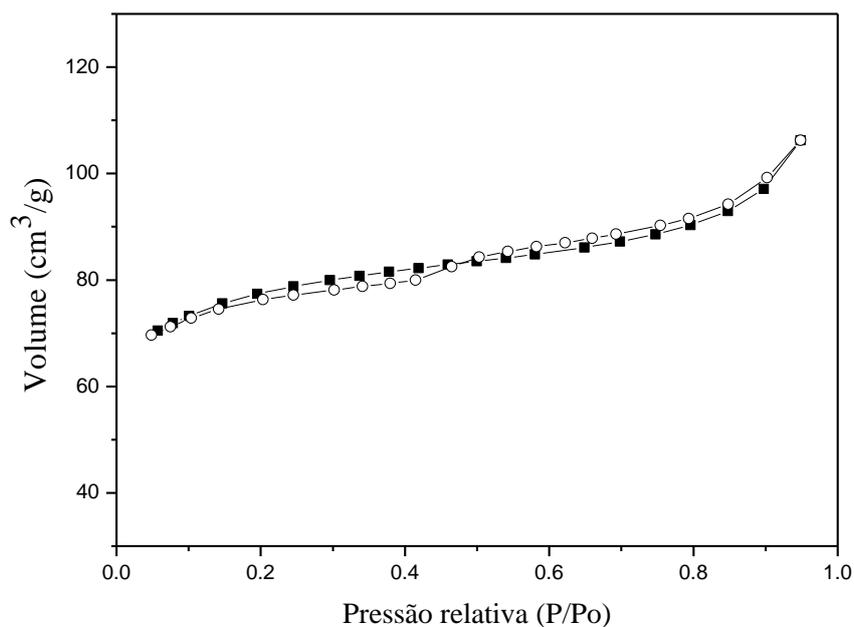


Figura 102. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5, amostra $\text{A}_{3\text{d}}\text{T}_{180}\text{C}_{1050}$.

A análise termogravimétrica da zeólita da amostra $\text{A}_{3\text{d}}\text{T}_{180}\text{C}_{1050}$ demonstra que a faixa de temperatura de decomposição do líquido iônico esta compreendida entre $290\text{-}520 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 103). Já a quantificação deste líquido iônico foi realizada por CHN apresentando uma quantidade de líquido iônico incorporada na estrutura da zeólita igual $7,0 \%$ desconsiderando o íon cloreto ou igual a $8,0 \%$ considerando o íon cloreto.

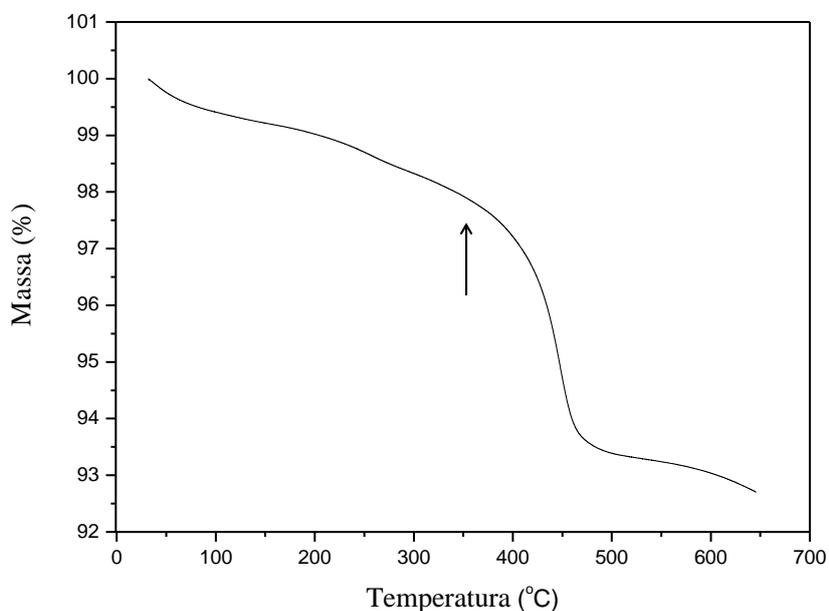


Figura 103. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra $\text{A}_{3\text{d}}\text{T}_{180}\text{C}_{1050}$.

5.14 Síntese de Zeólitas utilizando o Líquido Iônico [C₁₂MI]Cl em concentração abaixo da CMC e uma relação Si/Al igual a 50

O gel de síntese obtido foi preparado misturando-se 18,6 g de SiO₂ (310 mmol), 0,51 g de Na₂Al₂O₄ (3,1 mmol), 2,43 g de NaOH (61 mmol), 130 g de H₂O (7,2 x 10³ mmol) e 0,4 g de [C₁₂MIm]Cl (1,39 mmol), resultando em uma concentração igual a 10 mmol/L e relação Si/Al igual à 50. As autoclaves contendo o gel foram submetidas à agitação mecânica e temperatura de 180 °C, em tempos de síntese de 3, 7 ou 14 dias. Os materiais resultantes foram identificados por difração de raios X e os resultados estão representados na Figura 104.

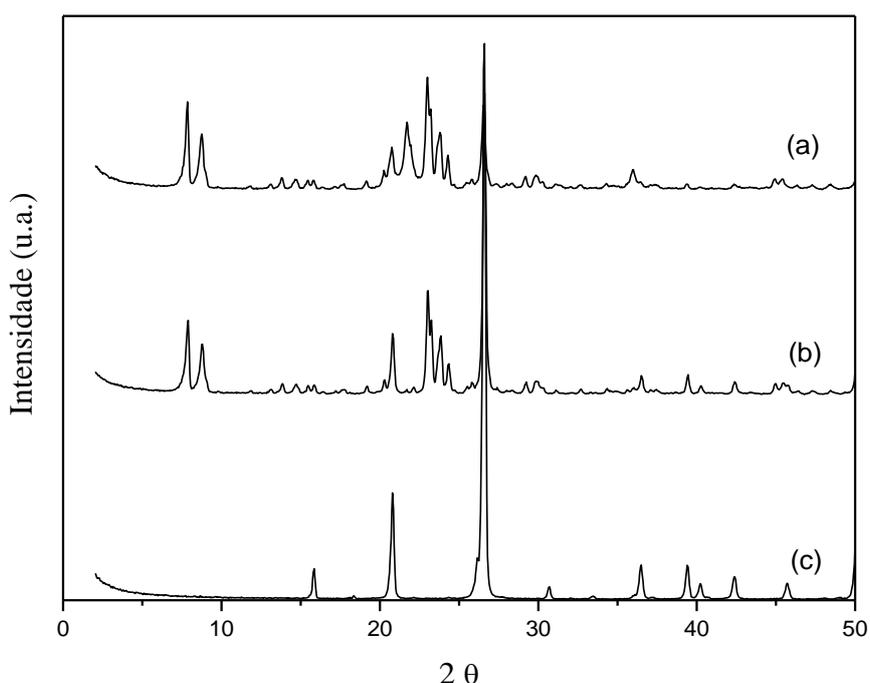


Figura 104. Difratogramas de raios X dos materiais obtidos com uma concentração abaixo da CMC, (a) A_{3d}T₁₈₀C₁₂50, (b) A_{7d}T₁₈₀C₁₂50 e (c) A_{14d}T₁₈₀C₁₂50.

Pode-se observar na Figura 104 que em 3 dias de síntese, amostra A_{3d}T₁₈₀C₁₂50, ocorre a formação de um material cristalino. Analisando-se os picos identificou-se que se trata da zeólita ZSM-5, porém observa-se que, do mesmo modo que ocorreu na síntese com o líquido iônico [C₁₀MI]Cl a fase zeolítica presente não está pura, e a impureza presente é o quartzo. Cabe ainda salientar que a fase ZSM-5 obtida nas amostras A_{3d}T₁₈₀C₁₂50 e A_{7d}T₁₈₀C₁₂50 não está mais presente na amostra A_{14d}T₁₈₀C₁₂50, e sim somente há a formação da fase quartzo.

A morfologia da zeólita ZSM-5/quartzo obtida foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e este resultado está apresentado na Figura 105, onde observa-se que o material tem a forma de aglomerados irregulares.

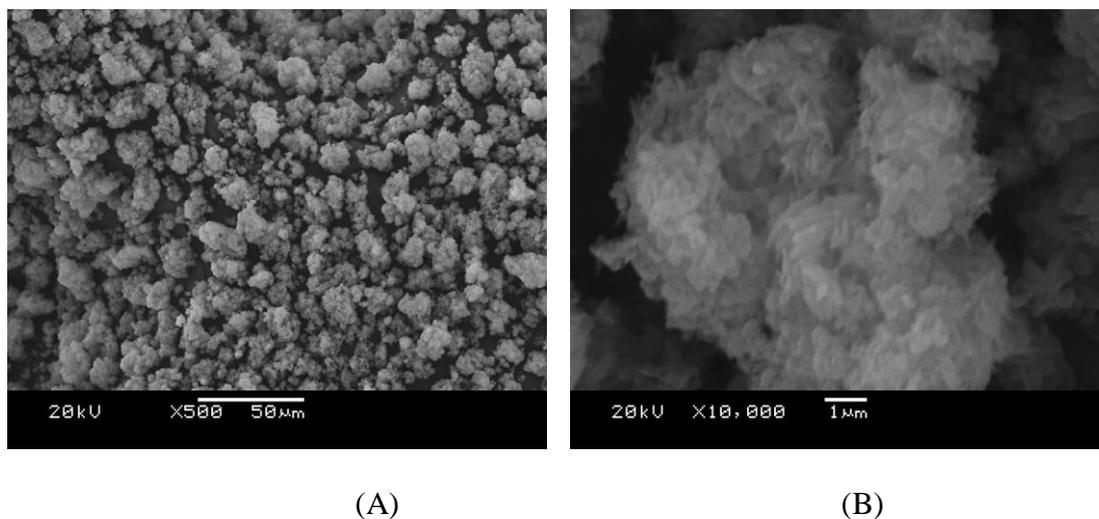


Figura 105. Microscopia eletrônica de varredura da zeólitas ZSM-5/quartzo, amostra $A_{3d}T_{180}C_{1250}$, (A) 500x e (B) 10.000x.

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 observada para este material (Figura 106) foi identificada como sendo do tipo II (definido pela IUPAC) e através do método BET pode-se determinar a área específica do material igual a $190 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ com um volume de microporos igual a $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

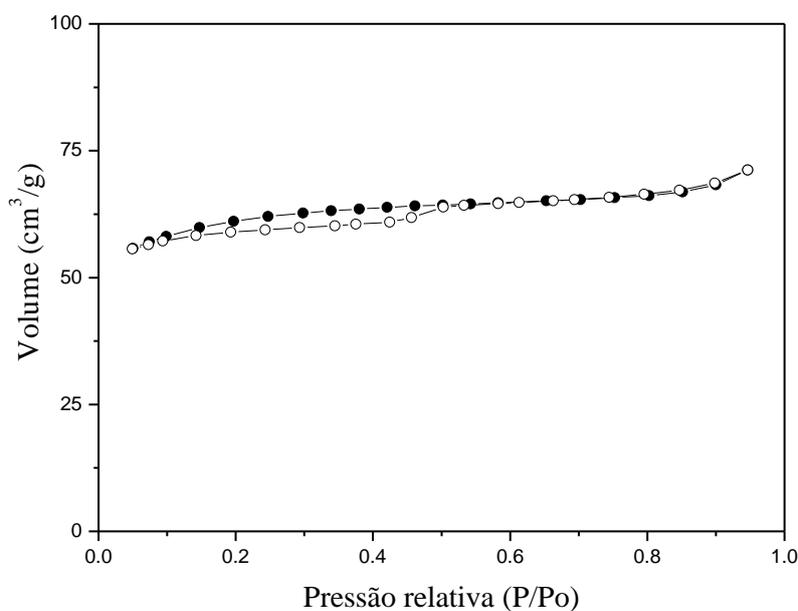


Figura 106. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5/quartzo, amostra $A_{3d}T_{180}C_{1250}$.

Para verificar as propriedades térmicas do líquido iônico presente na estrutura cristalina da zeólita utilizou-se a análise de TGA (Figura 107), e, pode-se observar que a temperatura de decomposição do líquido iônico está compreendida entre 300-530 °C.

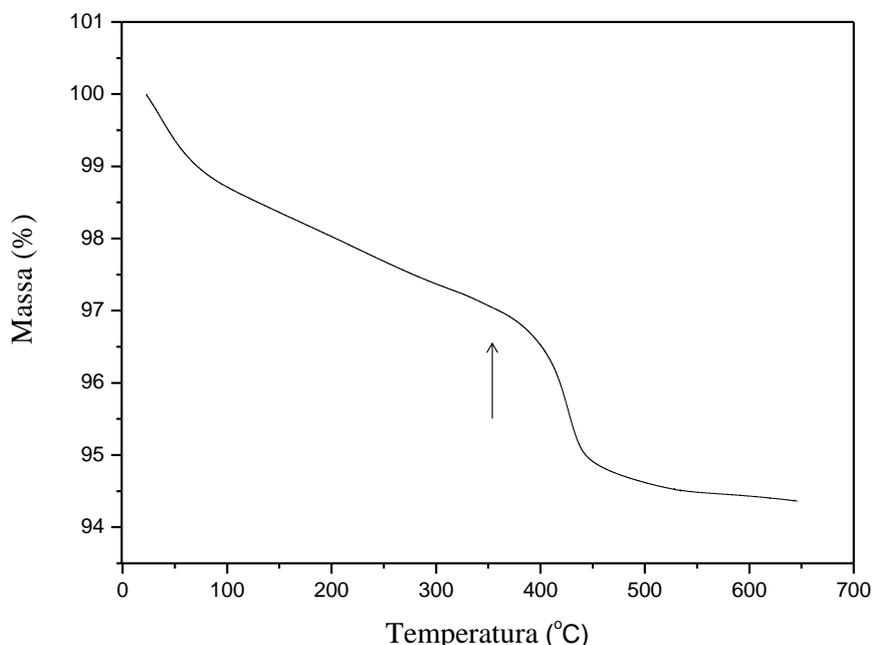


Figura 107. Análise termogravimétrica da zeólita ZSM-5, amostra A_{3d}T₁₈₀C₁₂50.

O líquido iônico [C₁₂MI]Cl incorporado na estrutura zeolítica, calculado através dos resultados obtidos por CHN, foi igual a 2,3 % não considerando o íon cloreto ou igual a 2,6 % considerando o íon cloreto.

Com base no que foi apresentado durante os resultados e discussões até este momento, um diagrama ternário foi conseqüentemente esquematizado para melhor entendimento da influência das condições sobre a espécie de zeólita formada. Foram utilizados os resultados obtidos empregando diferentes relações Si/Al e o líquido iônico [C₄MI]Cl, apresentando separadamente o modo estático e o modo agitação. Inicialmente serão demonstrados os resultados obtidos sem utilizar agitação. Pode-se observar na Figura 108, que diferentes zeólitas foram obtidas com diferentes composições molares de relação Si/Al. Em elevados percentuais de silício, Si/Al igual a 120 foram obtidas as fases zeólita ZSM-5/quartzo, com Si/Al igual a 50 foi obtida a zeólita ZSM-5 pura, com Si/Al igual a 20 e 8 não foi possível a obtenção de um material cristalino. Quando a relação Si/Al utilizada foi igual a 1, as fases zeólita A/sodalita foram obtidas. Assim, pode-se verificar que a relação Si/Al foi um fator determinante para a obtenção de uma ou outra zeólita. Assim como, que o líquido iônico

[C₄MI]Cl agiu como direcionador de estrutura e não como *template*, por razões já apresentadas anteriormente.

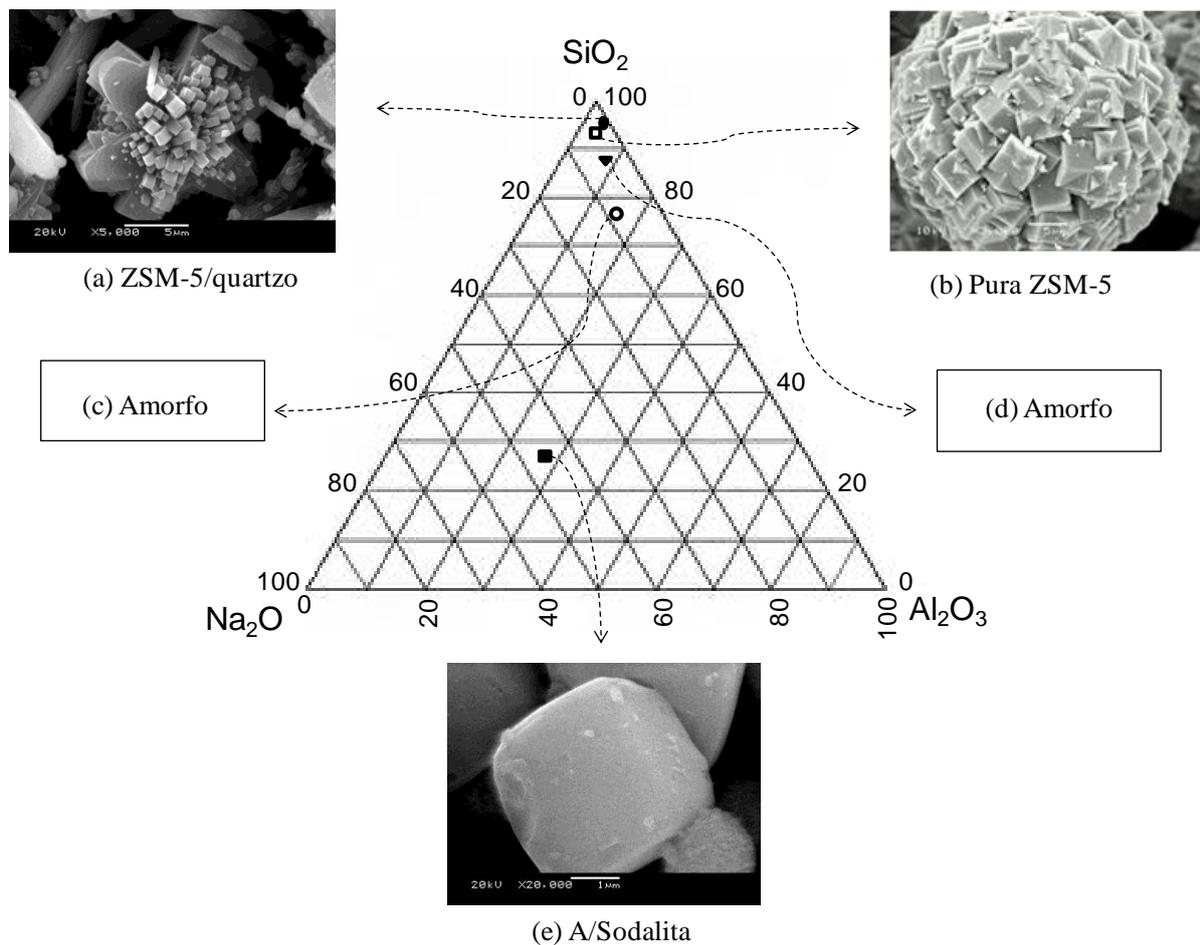


Figura 108. Diagrama ternário de diferentes zeólitas obtidas, em modo estático com diferentes relações molares Si/Al: (a) 120, (b) 50, (c) 20, (d) 8 e (e) 1.

Os resultados encontrados para as reações realizadas sob agitação estão descritos no diagrama ternário da Figura 109. Pode-se verificar que além dos fatores responsáveis pela obtenção das zeólitas nas reações feitas no modo estático, relação Si/Al e o líquido iônico, aqui também a agitação foi um fator determinante. Pois nas reações com altas relações Si/Al foram obtidas as mesmas zeólitas que no modo estático, que foi a fase ZSM-5. No entanto para a relação Si/Al igual a 120 a fase formada foi a ZSM-5 pura, sem a presença da fase quartzo. O fato de não ter sido possível a obtenção de fases cristalinas nas relações intermediárias de Si/Al igual a 20 e 8 no modo estático, não se repetiu quando a utilização da agitação foi empregada, sendo obtidas as fases beta e ZSM-35, respectivamente. E na relação mais baixa, Si/Al igual a 1, assim como no modo estático, foi obtida as fases zeólita A/sodalita.

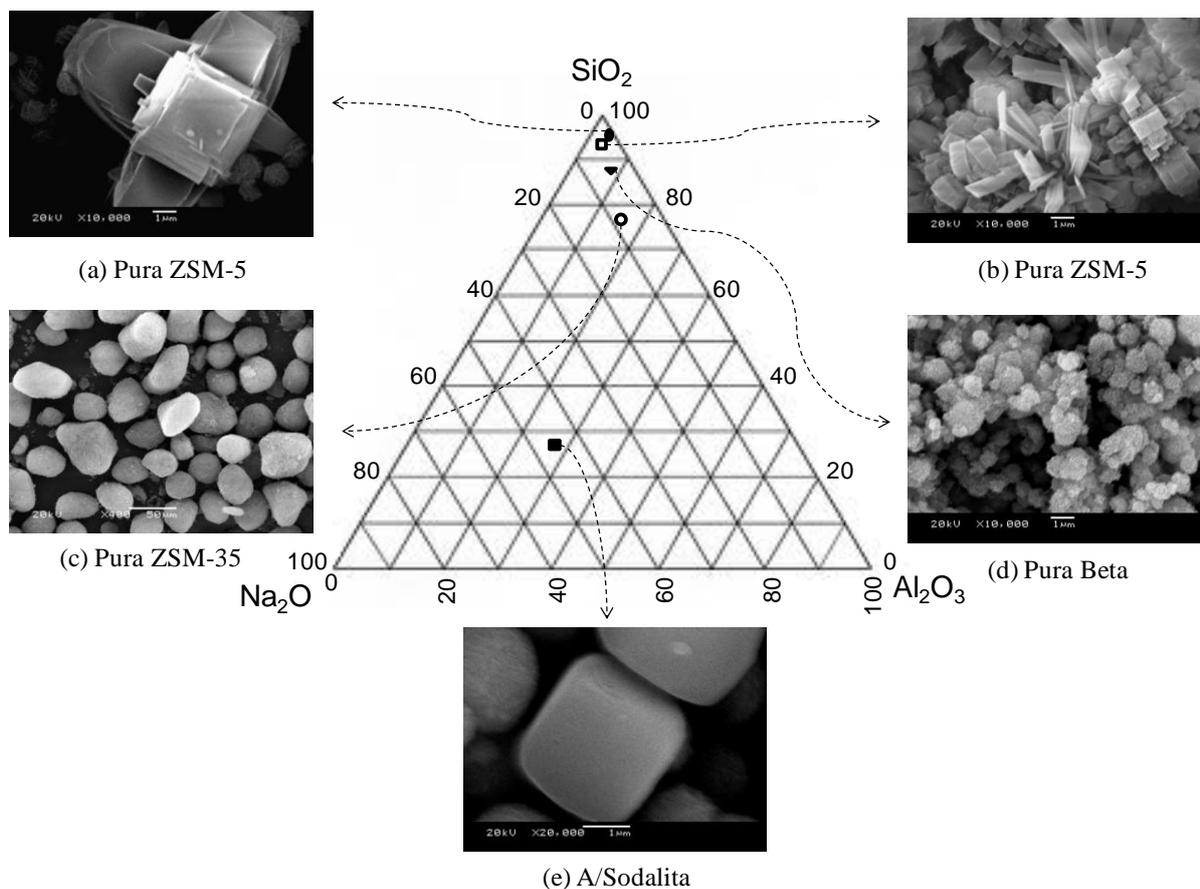


Figura 109. Diagrama ternário de diferentes zeólitas obtidas, sob agitação com diferentes relações molares Si/Al: (a) 120, (b) 50, (c) 20, (d) 8 e (e) 1.

5.15 Aplicação das Zeólitas sintetizadas em reações de oligomerização

Dentre as zeólitas sintetizadas neste trabalho algumas foram escolhidas visando avaliar suas aplicações como suportes para catalisadores a base de metais de transição ativos em oligomerização de olefinas leves.

Numa primeira escolha utilizou-se a zeólita beta (não calcinada), devido a esta apresentar uma maior abertura de anel que as zeólitas ZSM-5 e ZSM-35. As reações de oligomerização foram realizadas com diferentes relações Al/Ni. O co-catalisador utilizado foi o metil-aluminoxano (MAO) e as reações heterogêneas foram comparadas com a homogênea. Os resultados estão apresentados na Tabela XI, onde (1) representa a reação realizada em condição homogênea e (2) em condições heterogêneas.

Tabela XI. Reações de oligomerização do eteno com o complexo de níquel dibromo-*bis*-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II) sendo (1) condição homogênea e (2) condições heterogêneas.

Reação	Complexo	[Al]/[Ni]	FR ^a / h ⁻¹	S _{C4} % (α % ^b)	S _{C6} % (α %)	S _{>C8} %
1	1	50	7x10 ²	44,3 (55,2)	33,7 (29,6)	17,9 (n.d.)
2	2	25	1,4x10 ³	93,0 (86,5)	7,0 (n.d.)	-
3	2	50	1,3x10 ³	93,8 (87,1)	6,2 (n.d.)	-
4	2	100	1,5x10 ³	91,3 (85,7)	8,7 (n.d.)	-
5	2	200	1,6x10 ³	93,3 (85,7)	6,7 (n.d.)	-
*6	2	25	1,8x10 ³	93,2 (86,0)	6,8 (n.d.)	-

Condições reacionais: reator de vidro de 200 mL, pressão constante de eteno de 5 bar, 10 μmol de complexo, 30 mL de iso-octano, 23°C, co-catalisador MAO e agitação magnética durante 0,5h.

^aFR = frequência de rotação = mol de eteno convertido por mol de Ni por hora.

^bα = alfa olefina contida na fração C₄, i.e., 1-buteno.

* Reação realizada com zeólita beta comercial.

Pode-se observar na Tabela XI que em condições brandas, o complexo em meio homogêneo e heterogeneizado exibiu alta atividade catalítica. O complexo em meio homogêneo (entrada 1) apresentou menor atividade do que quando comparado ao sistema heterogêneo análogo (entrada 3) para a oligomerização de eteno. Além disso, o complexo de níquel incorporado na zeólita beta apresentou, nas mesmas condições de reação, uma maior seletividade na fração C₄ (de até 93,8%) e alta seletividade em 1-buteno (87,1% da fração C₄). Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 110. Outro fato muito interessante pode ser observado na entrada 6, onde foi utilizada uma zeólita beta comercial como comparação, e verificou-se que os resultados obtidos com a zeólita sintetizada e com a zeólita comercial foram praticamente iguais.

Estes dados sugerem que a estrutura da zeólita beta funciona como um suporte para a forma seletiva, inibindo re-coordenação do 1-buteno, impedindo a isomerização e crescimento da cadeia. Este é um caso em que o suporte zeolítico contribui fortemente para o desempenho do complexo de níquel, dando origem a maior atividade e seletividade. A Figura 110. Comparação das atividades e seletividades das reações realizadas em (HOM) homogênea e (HET) heterogênea com uma relação Al/Ni = 50. Figura 110 representa graficamente os resultados obtidos nas reações heterogêneas.

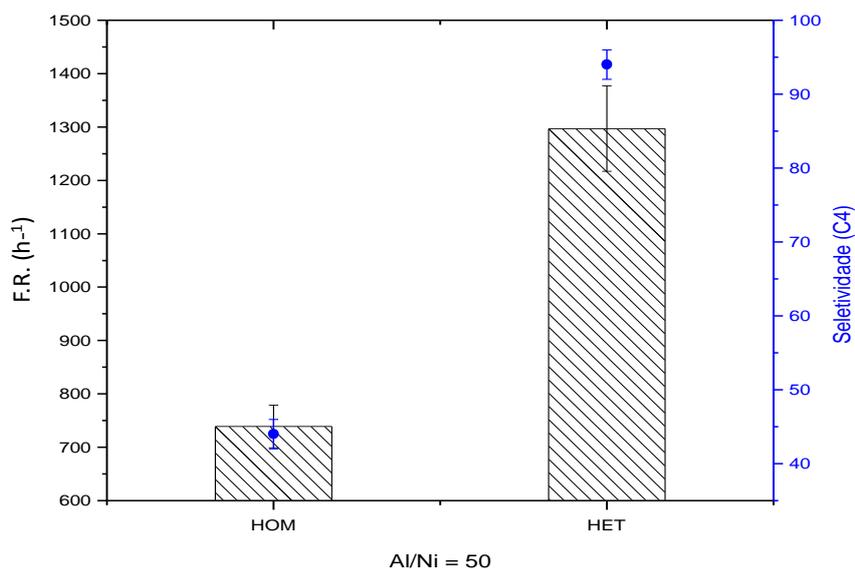


Figura 110. Comparação das atividades e seletividades das reações realizadas em (HOM) homogênea e (HET) heterogênea com uma relação Al/Ni = 50.

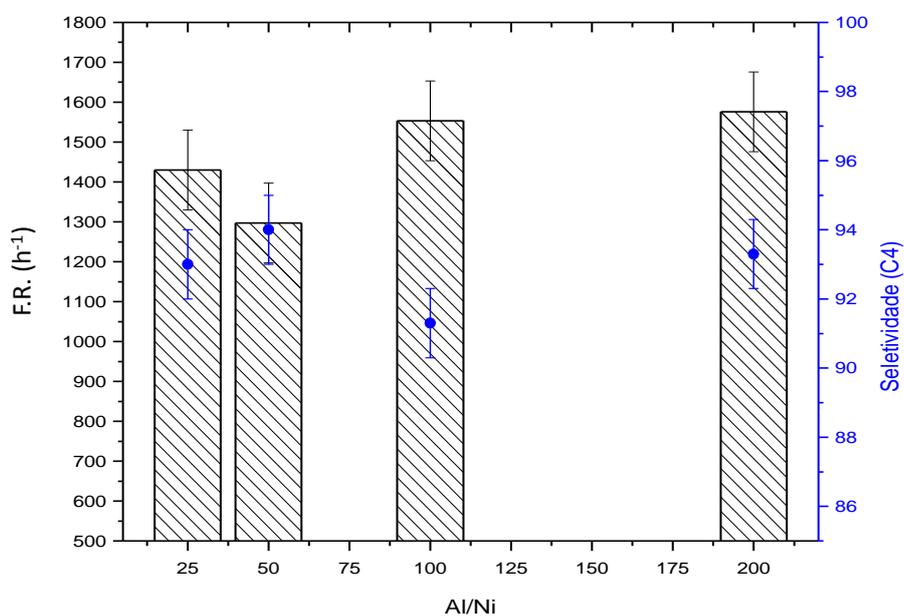


Figura 111. Representação dos resultados obtidos nas reações de oligomerização em meio heterogêneo.

Analisando a Figura 111 constata-se que não se faz necessário trabalhar com uma relação Al/Ni elevada. Observa-se que já há uma boa atividade e seletividade com uma relação Al/Ni igual a 25. Quando se observa a relação Al/Ni igual a 50 ou superior, pode-se verificar que tanto a atividade quanto a seletividade não apresentaram variações significativas.

5.16 Reações de polimerização do eteno utilizando a zeólita ZSM-5 como suporte

Estas reações de polimerização foram realizadas em colaboração com o aluno Cristiano Favero, as quais resultaram em seu trabalho de conclusão de curso intitulado “POLIMERIZAÇÃO DO ETENO UTILIZANDO PRECURSOR CATALÍTICO ZIRCONOCENO SUPORTADO EM ZEÓLITA ZSM-5 COM MORFOLOGIA ESFÉRICA”.

Para avaliar as zeólitas como suporte catalítico para reações de polimerização do eteno foi utilizada a zeólita ZSM-5, amostra E_{3d}C₄T₁₈₀50, não calcinada, devido a está apresentar morfologia esférica, com a qual pudesse haver replicação da morfologia no produto final. As reações de polimerização foram realizadas com diferentes relações Al/Zr. O co-catalisador utilizado foi o metil-aluminoxano (MAO) e as reações em meio heterogêneo foram comparadas a em meio homogêneo. Os resultados estão apresentados na Tabela XII, onde (1) são as condições homogêneas e (2) as condições heterogêneas.

Pode-se observar na Tabela XII que nas reações em condições homogêneas com diferentes relações Al/Zr, 500 (entrada 6) e 1000 (entrada 8), que o valor da produtividade praticamente dobra quando se duplica a quantidade de co-catalisador. Este efeito também foi observado quando se duplica a quantidade de catalisador na mesma relação Al/Zr (entradas 6 e 7).

Quando reações em meio homogêneo (entrada 8) e reações em meio heterogêneo (entrada 9) são comparadas, constata-se que ambas apresentaram altas atividades catalíticas, podendo observar-se que os valores de produtividade são praticamente iguais para os mesmos parâmetros reacionais, ficando em torno de $5,0 \times 10^3 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Pode-se observar também que aumentando a relação Al/Zr para 5000 (entrada 10) há uma diminuição no valor da produtividade, este ficando em torno de $1,7 \times 10^3 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Outro resultado interessante foi obtido utilizando a zeólita sintetizada pelo sistema padrão IZA (entrada 11). Para realizar estas reações foi necessário utilizar uma relação Al/Zr igual a 2000, pois com um valor inferior não foi possível a obtenção de polímero.

Tabela XII. Reações de polimerização do eteno com o complexo zirconoceno, (1) em condições homogêneas e (2) em condições heterogêneas.

Reação	Complexo	Al/Zr	Zircônio (μmol)	Produtividade ($\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	FR ^a (s^{-1})
6	1	500	2	$2,5 \times 10^3$	25
7	1	500	4	$4,8 \times 10^3$	47
8	1	1000	2	$5,1 \times 10^3$	50
9	2	1000	2	$4,6 \times 10^3$	45
10	2	5000	2	$1,7 \times 10^3$	25
11*	2	2000	2	$2,9 \times 10^3$	29

Condições reacionais: reator de vidro de 200 mL, pressão constante de eteno de 4 bar, 2 μmol de complexo, 30 mL de tolueno, 60 °C, co-catalisador MAO e agitação magnética durante 10 minutos.

^aFR = frequência de rotação = mol de eteno convertido por mol de Zr por hora.

* Reação realizada com zeólita ZSM-5 padrão IZA.

As morfologias dos polímeros obtidos foram analisadas por microscopia óptica, e as imagens estão apresentadas na Figura 112. As amostras (a) e (b) obtidas utilizando o sistema homogêneo não apresentam morfologia regular. Por outro lado, as amostras (c) e (d) obtidas utilizando o sistema onde o complexo zirconoceno foi heterogeneizado na zeólita ZSM-5, que apresenta morfologia bem definida, o produto apresenta formato arredondado e/ou esférico, o que indica estar havendo a replicação da morfologia do suporte no polímero.

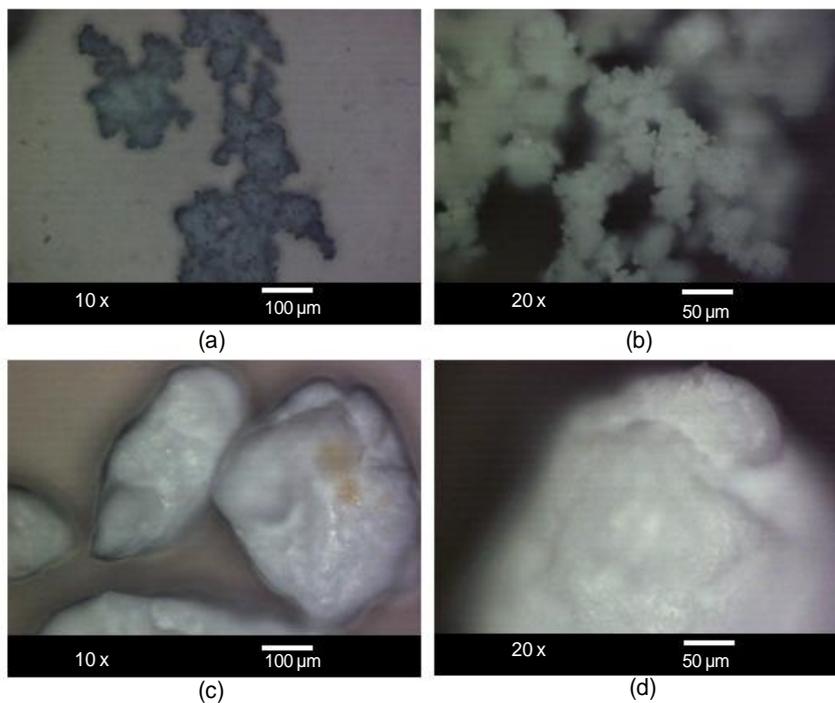


Figura 112. Imagens dos polímeros obtidos (a) 10x e (b) 20x em sistemas homogêneos, e (c) 10x e (d) 20x em sistemas heterogêneos.

Para a reação de polimerização utilizando a zeólita padrão IZA (entrada 11) a morfologia também foi analisada por microscopia óptica e a Figura 113 apresenta o resultado obtido.

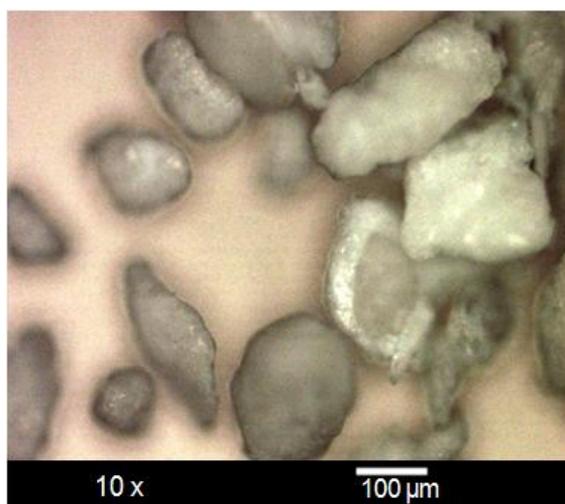


Figura 113. Representação dos polímeros obtidos sistemas heterogêneos utilizando a zeólita ZSM-5 padrão IZA.

Pode-se observar na Figura 113 que o polímero obtido apresenta uma morfologia diferente da encontrada quando sintetizado em meio homogêneo, que não apresentava qualquer tipo de regularidade. Verifica-se uma morfologia não muito regular, mas mais compacta que a em meio homogênea, indicando também a influência do suporte zeolítico.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi demonstrado que os líquidos iônicos podem promover a formação de diferentes materiais zeolíticos. Estes líquidos iônicos demonstraram-se excelentes direcionadores de estrutura na síntese de zeólitas. Estes desempenharam a função de direcionar a construção dos materiais para uma ou outra estrutura como agentes direcionadores e não como *template*, pois diferentes materiais zeolíticos foram obtidos com a utilização de um mesmo líquido iônico.

Este trabalho possibilitou a obtenção de aluminos-silicatos do tipo ZSM-5, beta, ZSM-35 e zeólita A utilizando líquidos iônicos como direcionadores de estrutura, fato este até então não descritas na literatura.

Verificou-se que as diferentes estruturas zeolíticas obtidas apresentaram em sua grande maioria morfologias até então não relatadas.

Durante a síntese dos materiais pode-se verificar que os parâmetros reacionais influenciaram fortemente no tipo de estrutura final obtida. Por exemplo, a relação Si/Al é um parâmetro muito importante, pois, com o mesmo direcionador de estrutura, e com diferentes relações Si/Al foi possível a obtenção de diferentes zeólitas.

Quando utilizada uma relação molar Si/Al baixa, igual a 1, foi possível a obtenção da zeólita A contendo algumas impurezas da zeólita sodalita. Aumentando-se a relação Si/Al para 8 foi possível a obtenção da zeólita ZSM-35 pura e cristalina. Com uma relação Si/Al igual a 20 foi possível obter a zeólita beta, e em relações mais elevadas de silício foi possível obter a zeólita ZSM-5.

A utilização de “semente” também foi um item estudado neste trabalho, e os resultados demonstraram que o emprego desta prática foi de grande sucesso para a síntese da zeólita beta com elevada cristalinidade.

Outro ponto muito importante observado foi à influência da agitação na formação da fase cristalina. Várias zeólitas somente foram obtidas quando a agitação foi utilizada, caso das zeólitas ZSM-35 e beta. Quando não empregada à agitação, várias sínteses apresentaram sólidos amorfos, entretanto foi possível obter-se a zeólita ZSM-5 e zeólita A tanto com a

utilização de agitação como também no modo estático. A agitação também influencia na morfologia do material final, pois as mesmas zeólitas obtidas com e sem agitação apresentaram morfologias diferenciadas.

As zeólitas sintetizadas neste trabalho foram utilizadas em diferentes reações catalíticas com grande eficiência. A zeólita beta foi utilizada em reações de oligomerização de eteno sendo que os resultados demonstraram uma maior atividade e seletividade de produtos quando fora utilizado o complexo heterogeneizado na zeólita, quando comparado com o complexo em meio homogêneo.

Por sua vez a zeólita ZSM-5 foi utilizada como suporte para reações de polimerização sendo que também foi de grande sucesso. A obtenção de polímeros com a mesma forma esférica da matriz (zeólita + Cp_2ZrCl_2) demonstra tal eficiência, pois o polímero obtido sem a presença da zeólita apresenta uma morfologia irregular, assim pode ser evidenciado o efeito da replicação da matriz no produto final.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gianeto, G, *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- [2] Dupont, J.; Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza R.F.; *Org. Synth.* **2002**, 79, 236.
- [3] Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3773.
- [4] Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- [5] Goledzinowski, M.; Birss, V. I.; Galuszka, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1795.
- [6] Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5277.
- [7] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
- [8] Earle, M.J.; McCormac, P.B.; Seddon, K.R.; *Chem. Commun.* **1998**, 2245.
- [9] Goledzinowski, M.; Birss, V.I.; Galuska, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1795.
- [10] Chauvin, Y.; Einloft, S.; Oliver, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1149.
- [11] (a) Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; *Chemtech.* **1995**, 9, 26. (b) Keim, W.; Behr, A.; Limbäcker, B.; Krüger, C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 503. (c) Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- [12] (a) Carlin, R. T.; Wilkes, J. S., *In Advances in Nonaqueous Chemistry*; Eds.; VCH Publishing, New York, 1994. (b) Seddon, K.R.; *Kinet. Catal.* **1996**, 37, 693, (c) Olivier-Bourbigou, H. *In Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [13] Cooper, E.R.; Andrews, C.D.; Wheatley, P.S.; Weeb, P.B.;Wormald, P.; Morris, R.E.; *Nature*, **2004**, 430, 1012.
- [14] Galli E.; *Acta Crystallogr. B.* **1971**, 27, 833.
- [15] Slaughter, M.; *Am. Mineral.* **1970**, 55, 387.
- [16] Colella, C.; Gualtieri, A.F.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, 105, 213.
- [17] van Bekkum, H.; Flanigem, E.M.; Jansen, J.C. ; *Introduction to zeolite science and*

practice, Elsevier, Oxford, 1991.

[18] Barrer, R.M.; *J. Soc. Chem. Ind.* **1945**, *64*, 130.

[19] Barrer, R.M.; *J. Chem. Soc.* **1948**, 2158.

[20] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; *Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.

[21] Imhof, A. e Pine, D. J., *Nature* **1997**, *389*, 948.

[22] Holland, B. T.; Blanford, C. F. Stein, A., *Science* **1998**, *281*, 538.

[23] Sen, T.; Tiddy, G. J. T.; Casci, J. L.; *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 2044.

[24] Meier, W.M.; Olson, D.H.; Baerlocher C.; *Atlas of Zeolites Structure Types*, Elsevier, Amsterdam, 2001.

[23] Szostak. R.; *Molecular sieves, Principles of Synthesis and identification*. Elsevier, Nova Yorque, 1989.

[26] Dyer, A.; *In Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, Chichester, 1988.

[27] Davis, M.E. ; Lobo, R.F.; *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 156.

[28] Zhao, X.S. ; Lu, G.Q. ; Millar, G.J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075.

[29] Raatz, F.; Roussel, J.C.; Cantiani, R.; Ferre, G.; Nagy, J.B.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *37*, 301.

[30] Fyfe, C.A.; Gies, H.; Kokotailo, G.T.; Feng, Y.; Strobl, H.; Marler, B.; Cox, D.E.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49*, 545.

[31] Nagy, J.B.; Bodart, P.; Hannus, I.; Kiricsi, I.; *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*, 1st ed., Ed. DecaGen Ltd.: Szeged, Hungria, 1998.

[32] Abdmeziem, K.E.; Siffert, B.; *Appl. Clay Sci.* **1994**, *8*, 437.

[33] Akolekar, D.; Chaffee, A.; Howe, R.F., *Zeolites*, **1997**, *19*, 359.

[34] Lu, B.; Tsuda.; T. Sasaki. H.; Oumi. Y.; Itabashi.K.; Teranashi. T.; Sano. T., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 286.

[35] Bugaev, A.L.; Bokhoven, J.A.; Sokolenko, P.A.; Latokha, Y.V.; Avakayan, L.A.; *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 10771.

[36] Antonic, T.; Subotic, B.E.; Stubicar, N.; *Zeolites*, **1997**, *18*, 291.

-
- [37] Ferreira, J.M.M.; Cinética e mecanismo de síntese de faujasita. Tese M.Sc. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/RJ), Rio de Janeiro, 1991.
- [38] Chatterjee, A.; Iwavaki, T.; *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 6187.
- [39] Eur. Pat. 87017 (1983).
- [40] Ding, L.; Zheng, Y.; Zhang, Z.; Ring, Z.; Chen, J.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *94*, 1.
- [41] Lowe, B.M.; *Zeolites*, **1983**, *3*, 300.
- [42] Lee, Y.J.; Kim, S.D.; Byun, S.C.; Park, J.W.; Jeong, Y.J.; Kwon, Y.J.; Song, H.O.; Kim, W.J.; *J. Cryst. Growth.* **2006**, *297*, 138.
- [43] Liu, X.; Sun, H.; Yang, Y.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *319*, 377.
- [44] Karlsson, A.; Stocker, M.; Schmidt, R.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 181.
- [45] Rigo, T.R.; Pergher, S.B.C.; Petkowicz, D.I.; dos Santos, J.H.Z., *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 21
- [46] Araújo, A.S de.; Costa, M. J. F.; PI0900047-5A2 (2010).
- [47] Lam, L.Y.; Patente BR 8606367-7 (1986).
- [48] Calvert, R.B.; Rollmann, L.D.; Patente U.S. 4.495.166 (1985).
- [49] Dwyer, F.G.; Chu, P.; Cormier, W.E.; Patente U.S. 5.182.090 (1993).
- [50] Rolmman, L.D.; Princeton, N.J.; Valyocsik, E.W.; Yardley, P.; Patente U.S. 41.39.600 (1979).
- [51] Kuhl G.H.; Cherry, H.; Patente U.S. 45.65.638 (1976).
- [52] Chang, C.D.; Hellring, S.D.; Striebel, R.F.; Patente U.S. 5.174.977 (1992).
- [53] Verduij, J.P.; Martens, L.R.M.; Martens, J.A.; Patente U.S. 5.783.321 (1998).
- [54] Dwyer, F.G.; Chester, W.; Chu, P.; Patente U.S. 45.26.879 (1985).
- [55] Hellring, S.D.; Striebel, R.F.; Patente U.S. 5.174.981 (1992).
- [56] Valyocsik, E.W.; Patente U.S. 4.439.360 (1987).
- [57] Rubin, M.K.; Patente U.S. 4.554.145 (1985).

-
- [58] Shamshoum, E.S.; Patente U.S. 5.256.392 (1993).
- [59] Rubin, M.K.; Patente U.S. 5.164.169 (1992).
- [60] Rubin, M.K.; Patente U.S. 5.164.170 (1992).
- [61] Torres, J.C.; Cardoso, D.; Pereir, R.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *136*, 97.
- [62] Torres, J.C.; Cardoso, D.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *116*, 204.
- [63] Cannan, T.R.; Hinchey, R.J.; Patente U.S. 5.139.759 (1992).
- [64] Corma, A.; Moliner, M.; Cantin, A.; Diaz-Cabanãs, M.J.; Jorda J.L.; Zhang, D.; Sun, J.; Jansson, K.; Hovmoller, S.; Zou, X.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3218.
- [65] Rollmann, L.D.; Patente U.S. 4.107.195 (1978).
- [66] Valyocsik, E.W.; Patente U.S. 4.584.286 (1986).
- [67] Fan, W.; Gao, L.; Dong, J.; *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 386.
- [68] Benazzi, E.; Guth, J.L.; Rouleau, L.; Patente U.S. 6.136.290 (2000).
- [69] Lee, S.H.; Lee, D.K.; Shin, C.H.; Park, Y.K.; Wright, P.A.; Lee, W.M.; Hong, S.B.; *J. Catal.* **2003**, *215*, 151.
- [70] Zones, S.I.; Nakagawa, Y.; Patente US 5.785.947 (1998).
- [71] Parnham, E.R.; Morris, R.E.; *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3682.
- [72] Adams, C.J.; Bradley, A.E.; Seddon, K.R.; *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 679.
- [73] Zilkova, N.; Zukal, A.; Cejka, J.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *95*, 176.
- [74] Zhu, K.; Pozgan, F.; D'Souza, L.; Richards, R.M.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *91*, 40.
- [75] Dong, W.S.; Li, M.Y.; Liu, C.; Lin, F.; Liu, Z.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *319*, 115.
- [76] Sun, X.; King, J.; Anthony, J.L.; *Chem. Eng. J.* **2009**, *147*, 2.
- [77] Mignoni, M.L.; de Souza, M.O.; Pergher, S.B.C.; de Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *374*, 26.
- [78] Comin, E.; Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2010.
- [79] Snad, L.B.; *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 398.

-
- [80] Mullin, J.W.; *Crystallisation*, Butterworth, Oxford, 4a. ed., 2001.
- [81] Cundy, C.S.; Cox, P.A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *82*, 1.
- [82] Casci, J.L.; Lowe, B.M.; *Zeolites*, **1983**, *3*, 187.
- [83] Cundy, C.S.; Cox, P.A.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- [84] Corma, A.; Davis, M.E.; *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 304.
- [85] Barrer, R.M.; *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).
- [86] Davis, M. E.; Katz, A.; e Ahmad, W. R.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1820.
- [87] Robson, H.; *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Elsevier, Amsterdam (2001).
- [88] Morris, R.E.; Weigel, S.J.; *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 309.
- [89] Luo, H.M.; Baker, G.A. ; Dai, S.J.; *Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 10077.
- [90] Lobo, R.F.; Zones, S.I.; Davis, M.E.; *J. Mol. Incl. Phen. Mol. Rec. Chem.* **1995**, *21*, 47.
- [91] Cooper, E.R.; Andrews, C.D.; Wheatley, P.S.; Webb, P.B.; Wormald, P.; Morris, R.E.; *Nature*, **2004**, *430*, 1012.
- [92] Xing, H.Z.; Li, J.Y.; Yan, W.F.; Chen, P.; Jin, Z.; Yu, J.H.; Dai, S.; Xu, R.R.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4179.
- [93] Parnham, E.R.; Morris, R.E.; *Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005.
- [94] Ma, Y.C.; Xu, Y.P.; Wang, S.J.; Wang, B.C.; Tian, Z.J.; Yu, J.Y.; Lin, L.W.; *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 739.
- [95] Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S.; *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, 2010.
- [96] Lin, Z.; Slawin, A.M.Z.; Morris, R.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4880.
- [97] Hulvey, Z.; Wragg, D.S.; Lin, Z.; Morris, R.E.; Cheetham, A.K.; *Dalton Trans.* **2009**, 1131.
- [98] Liu, L.; Kong, Y.; Xu, H.; Li, J.P.; Dong, J.X.; Lin, Z.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *115*, 624.
- [99] Ma, H.; Tian, Z.; Xu, R.; Wang, B.; Wei, Y.; Wang, L.; Xu, Y.; Zhang, W.; Lin, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8120.

-
- [100] <http://www.iza-online.org/> consulta efetuada em 29/03/2010.
- [101] Newsam, J.M.; *Science*, **1986**, *231*, 1093.
- [102] Szyja, B.M, Hensen E.J.M. ; van Santen, R.A.; *Catal. Today*, **2010**, *169*, 156.
- [103] Feng, H.; Li, C.; Shan, H.; *Appl. Clay Sci.*, **2009**, *42*, 439.
- [104] Wadlinger, R.L.; Kerry, G.T.; Rosinski, E.J.; Patente U.S. 3.308.069 (1967).
- [105] Pergher, S.B.C.; Oliveira, L.C.A.; Smaniotto, A.; Petkowicz, D.I.; *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 751.
- [106] Botella, P.; Corma, A.; Navarro, M.T.; Rey, F.; Sastr, G.; *J. Catal.* **2003**, *217*, 406.
- [107] Tosheva, L.; Mihailova, B.; Valtchev, V.; Sterte, J.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 31.
- [108] Lin, J.; Shu, X.F.; Dong, J.X.; *Mat. Let.* **2005**, *59*, 1595.
- [109] Pergher, S.B.C.; Detoni, C.; Mignoni, M.L.; Materiais Laminares Pilarizados : aplicação, caracterização, propriedades e aplicações. Erechim, EdiFAPES, **2005**.
- [110] Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R.; *Catálise Heterogênea : Fundamentos*. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- [111] Corma, A. [in] *Zeolite Microporous Solids: Synthesis Structure and Reactivity*, NATO ASI Series, 352, Kluwer Academic, 1992.
- [112] Luna, F.J.; Schuchardt, U.; *Quím. Nova*, **2001**, *24*, 885.
- [113] Smart, L.; Moore, E.; *Solid State Chemistry, An Introduction*, Chapman & Hall, Londres, **1992**.
- [114] Zhang, L.; Liu, H.; Li, X.; Xie, S.; Wang, Y.; Xin, W.; Liu, S.; Xu, L.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 449.
- [115] Wang, P.; Shen, B.; Gao, J.; *Catal. Today*, **2007**, *125*, 155.
- [116] Kustova, M.Y.; Rasmussen, S.B.; Kustov, A.L.; Christensen, C.H.; *Appl. Catal. B: Environ*, **2006**, *67*, 60.
- [117] Celik, F.E.; Kim, T.; Mlinar, A.N.; Bell, A.T.; *J. Catal.* **2010**, *274*, 150.
- [118] da Silva, C.X.A.; Gonçalves, V.L.C.; Mota, C.J.A.; *Green Chem.* **2009**, *11*, 38.

-
- [119] Mota, C.J.; Silva, C.X.; Gonçalves, V.L.C.; *Quim. Nova*, **2009**, 32, 639.
- [120] Yanga, S.T.; Kima, J.; Ahn, W.J.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, 135, 90.
- [121] Domokos, L.; Lefferts, L.; Seshan, K.; Lercher, J.A.; *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **2000**, 162, 147.
- [122] Correa, C.M.; Córdoba, F.; Bustamante, F.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 40, 149.
- [123] Anastas P.T.; Kirchhoff, M.M.; Williamson, T.C.; *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 221, 3.
- [124] Choi, S.; Coronas, J.; Jordan, E.; Oh, W.; Nair, S.; Onorato, F.; Shantz, D.F.; Tsapatsis, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 552.
- [125] Galownia, J.; Martin, J.; Davis, M.E.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 92, 61.
- [126] Oguz, H.; Kurtoglu, V.; *Brit. Poul. Sci.* **2000**, 41, 512.
- [127] Schwenn, H.J.; Wark, M.; Ekloff, G.S.; Wiggers, H.; Simon, U.; *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 91.
- [128] Sebastian, V.; Irusta, S.; Mallada, R.; Santamaría, J.; *Catal. Today*, **2009**, 147,10.
- [129] Urbiztondo, M.A.; Pellejero, I.; Villarroya, M.; Sese, J.; Pina, M.P.; Dufour, I.; Santamaria, J.; *Sens. Actuators B: Chem.* **2009**, 137, 608.
- [130] Davis, M. E.; *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 111.
- [131] Song, W.; Justice, R.E.; Jones, C.A.; Grassian, V.H.; Larsen, S.C.; *Langmuir*, **2004**, 20, 8301.
- [132] Soualah, A.; Berkani, M.; Chater, M.; *C. R. Chim.* **2004**, 7, 713.
- [133] Wang, L.; Patente U.S. 01022321 A1 (2007).
- [134] Chen, N.Y.; Degman, T.F.; *Chem. Eng. Prog.* **1988**, 32, 3.
- [135] Merabti, R.; Abreu, J.G.; Pinard, L.; Leroux, B.; Lemberon, J.L.; Magnoux, P.; Barama, A.; Ribeiro, F.R.; Moljord, K.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2008**, 174, 1107.
- [136] Perez-Pariente, J.; Sastre, E.; Fornes, J.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A.; Corma, A.; *Appl. Catal.* **1991**, 69, 125.
- [137] Blomsma, E.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A.; *J. Catal.* **1996**, 159, 323.
- [138] Bekkum, H.V.; Hoefnagel, A.J.; Koten, M.A.V.; Gunnewegh, E.A.; Vogt, A.H.G.;

-
- Kouwenhoven, W.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 83, 379.
- [139] Harvey, G.; Binder, B.; Pris, R.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94, 397.
- [140] Harandi, M.N.; Owen, O.; Mead, B.; Patente U.S. 5.024.679 (1991).
- [141] Xu, W.Q.; Yin, Y.G.; Sui, S.L; Edwards, J.C.; O'Young, C.L.; *Phys. Chem.* **1995**, 99, 9443.
- [142] Beck, J.S.; Kennedy, C.L.; Roth, C.W.J.; Stern, D.L; Patente U.S. 6.504.075 B2.
- [143] Sanoa, T.; Okabea, K.; Kohtoku, Y.; Shimazaki, Y.; Saito, K.; Takaya, H.; Bando, K.; *Zeolites*, **1985**, 5, 194.
- [144] Oliveira, A.M.; Baibich, I.M.; Machado N.R.C.F.; Mignoni, M.L.; Pergher S.B.C.; *Catal. Today*, **2008**, 133, 560.
- [145] Ogura, M.; Kage, S.; Shimojo, T.; Oba, J.; Hayashi, M.; Matsukata, M.; Kikuchi, E.; *J. Catal.* **2002**, 211, 75.
- [146] Hutchings, G.J.; Wells, R.; Feast, S.; Siddiqui, M.R.H.; Willock, D.J.; King, F.; Rochester, C.H.; Bethell D.; Bulman Page, P.C.; *Catal. Letters*, **1997**, 46, 249.
- [147] Corma, A.; Nemeth, L.T.; Renz, M.; Valencia, S.; *Nature*, **2001**, 412, 423.
- [148] Ball, P.; *Designing the Molecular World - Chemistry at the Frontier*, Princeton University Press, Princeton, 1994.
- [149] Herron, N.; *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4714.
- [150] Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1144.
- [151] Passoni, L.C.; Luna, F.J.; Wallau, M.; Buffon, R.; Schuchardt, U; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 132, 1822.
- [152] Parton, R.; Uytterhoeven, L.; Jacobs, P.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 59, 395.
- [153] Thiele, D.; *Dissertação de Mestrado*, UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- [154] Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- [155] dos Santos J.H.Z., Fisch, A.G.; Cardozo N.S.M.; Secchi A.R.; *Quim. Nova*, **2008**, 31, 1199.

-
- [156] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J.; Woldt, R.; *Angew. Chem, Int. Ed.* **1980**, *92*, 366.
- [157] Lee B.Y.; Oh, J.S.; *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3194.
- [158] Holbrey, J.D.; Seddon, K.R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *13*, 2133.
- [159] Seoud, O.A.E.; Pires, P.A.R.; Abdel-Moghny, T.; Bastos, L.E.; *J. Colloid Inter. Sci.* **2007**, *313*, 296.
- [160] Bradley, A.E.; Hardacre, C.; Holbrey, J.D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629.
- [161] Hathaway, B.J.; Holah, D.G.; *J. Chem. Soc.* **2400**, **1964**.
- [162] Takao, K.; Ikeda, Y.; *Chemistry Letters*, **2008**, *37*, 682.
- [163] Treacy, M.M.J., Higgins, J.B.; *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4a ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [164] Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; *Ceramica*, **2008**, *54*, 345.
- [165] Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; *Adsorption, Surface area and Porosity*, Acad. Press Londres, 1982.
- [166] Rigo, R.T.; Pergher, S.B.C.; Petkowicz, D.I.; dos Santos, J.H.Z.; *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 21.
- [167] Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J.; *Chemistry of zeolite and related porous materials*, Wiley – Interscience: Weinheim, 2007
- [168] Giannetto, G.; Montes, A.; Rodríguez, G.; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones*, Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, **2000**.
- [169] Xu, W.Q.; Yin, Y.G.; Suib, S.L.; Edwards, J.C.; O'Young, C.L.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9443.
- [170] Aguado, J.; Serrano, D.P.; Rodríguez, J.M.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *115*, 504.
- [171] Ding, L.; Zheng, Y.; *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 584.
- [172] Perez-Ramirez, J.; Christensen, C.H.; Egeblad, K.; Christensen, C.H.; Groen, J.C.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530.

-
- [173] Bodart, P.; Nagy, J.B.; Derouane, E.G.; Gabelica, Z.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1984**, *18*, 125.
- [174] Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S.; *Quim. Nova*, **2001**, *24*, 808.
- [175] Geng, F.; Liu, J.; Zheng, L.; Yu, L.; Li, Z.; Li, G.; Tung, C.; *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, *55*, 147.
- [176] Jungnickel, C.; Luczak, J.; Ranke, J.; Fernandez, J.F.; Muller, A.; Thoming, J.; *Colloids Surf. A*. **2008**, *316*, 278.
- [177] Ries, L.A.S.; do Amaral, F.A.; Matos, K.; Martini, E.M.A.; de Souza, M.O.; de Souza, R.F.; *Polyhedron*, **2008**, *27*, 3287.
- [178] Bai, G.; Lopes, A.; Bastos, M.; *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 1509.

Anexos de espectros de RMN H^{-1} obtidos para os Líquidos Iônicos sintetizados.

