

Síntese de Zeólitas: Estudos de Casos

Profa. Dra. Sibeles Pergher
Doutoranda Paloma Vinaches
Mestranda Izabel Costa
Dr. Alex Rojas
Doutorando João Batista
UFRN

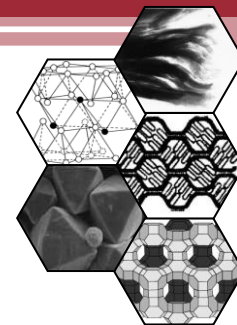
Temas:

- Introdução a Zeólitas, estruturas e principais técnicas de caracterizações. (Sibele)
- Síntese de zeolitas a partir de argilas. Síntese de zeolitas a partir de pó de vidro. (Sibele e Paloma)
- Síntese de zeolitas pura sílicas em meio fluoreto (Alex)
- Síntese da zeolita MCM22. Síntese de zeolitas pilarizadas e deslaminadas. (Izabel e Sibele)
- Aplicação de simulação para elucidar estruturas zeolíticas (Alex e João Batista)



Introdução a Zeólitas, estruturas e principais técnicas de caracterizações

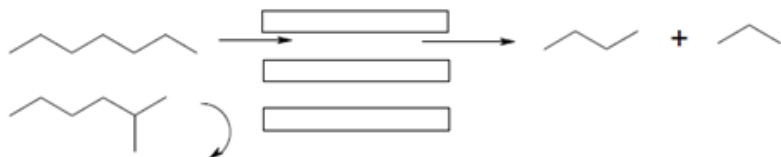
Sibele Pergher



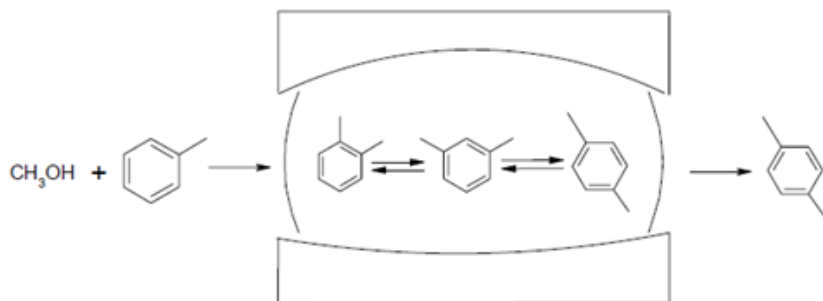
Peneiras Moleculares

Sólidos com **porosidade** definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias.

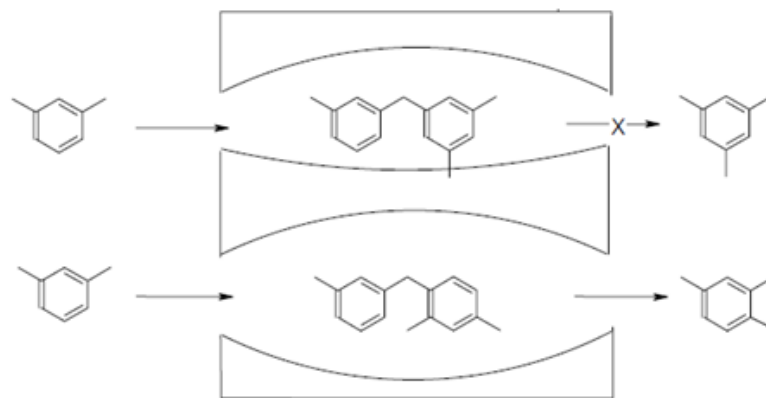
Seletividade de reagente:



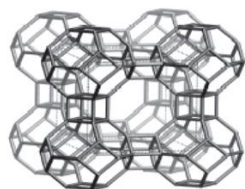
Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:

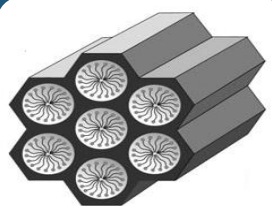


Segundo a definição da IUPAC, os **materiais porosos** podem ser classificados como sólidos :



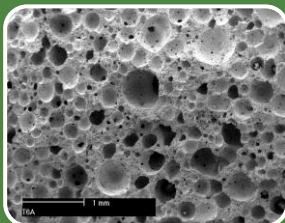
Microporosos

- Dp menor ou igual a 2 nm
- Ex: Zeólitas



Mesoporosos

- Dp entre 2 e 50 nm
- Ex: MCM-41 ; SBA-15



Macroporosos

- Dp maior que 50nm
- Ex: Cerâmicas

Química do Silício

Elementos mais abundantes na crosta terrestre

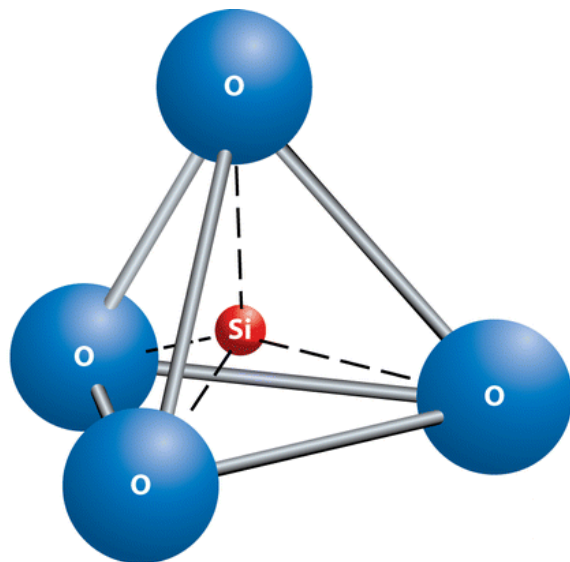


	Número Atômico	
Abundância (mg/kg)	2.82×10^2	1414
Estado de oxidação	-4 +2 +4	3265
Massa Atômica	28.0855 (3)	2.33
Configuração Eletrônica	[Ne]3s ² 3p ²	Símbolo
	14 Si	Ponto de Fusão (°C) Ponto de Ebulição (°C)

Sua estrutura cristalina é semelhante à do diamante e suas reações químicas são semelhantes às do carbono.

Cerca de 95 % da crosta terrestre é constituído por minerais do grupo dos silicatos, aluminosilicatos ou sílica.

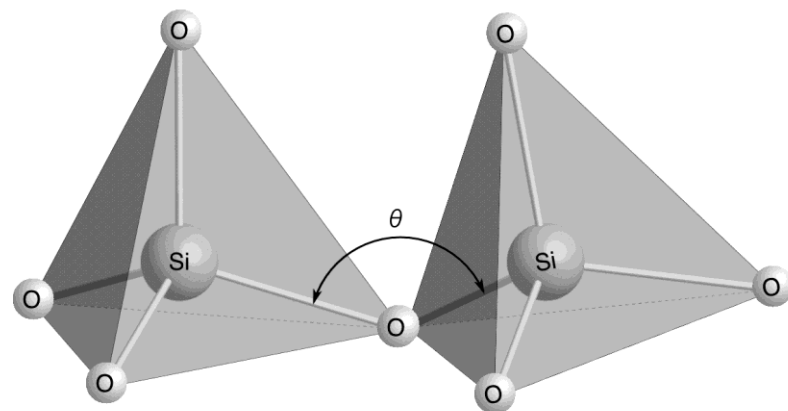
Química do Silício



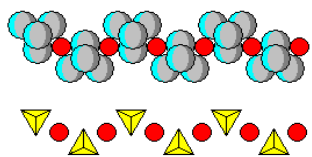
Silicatos

Silicatos são constituídos por unidades tetraédricas de Si e O.

Os Tetraedros podem existir como unidades discretas, ou podem polimerizar-se formando unidades maiores

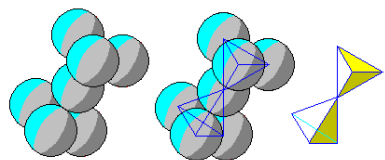


Química do Silício



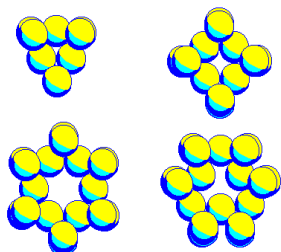
Ortosilicatos

SiO_4 isolados
Minerais: forsterita ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$),
zirconita ($\text{Zr}[\text{SiO}_4]$)



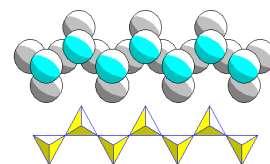
Sorossilicatos

Si_2O_7 isolados
Mineral: epídoto



Ciclossilicatos

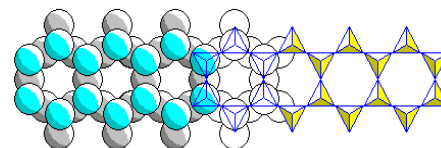
Ciclos ($\text{Si}_x\text{O}_{(3x)}$) isolados
Minerais: berilo e turmalina



Silicatos em cadeia

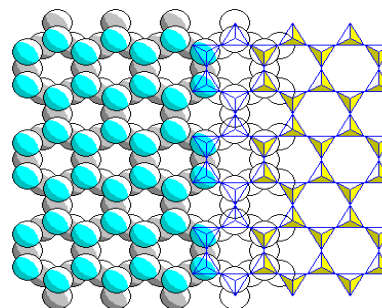
Cadeia Simples

$\text{Si}_x\text{O}_{(3x)}$
Minerais: piroxênio e
piroxenóides



Cadeia Dupla

$(\text{Si}_4\text{O}_{11})$
Minerais: anfibólio



Filossilicatos

$(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$
Minerais: argilas, micas,
serpentina (asbestos)

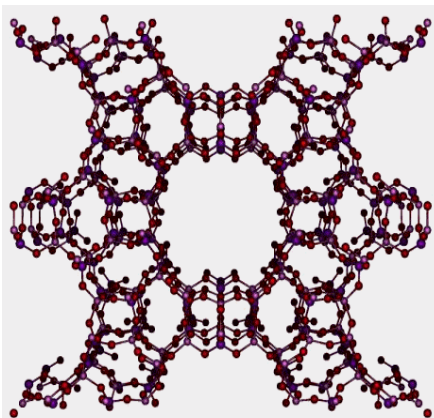
[1] DANA, J. D. Manual de Mineralogia. Brasil, Ed. Livros Técnicos e Científicos, 1978, 5ª reimp.da 1ª ed., 642 p.

[2] <http://webmineral.com/danaclass.shtml>

Tectossilicatos

Redes tridimensionais

Minerais: quartzo, feldspatos, zeólitas



Zeólitas

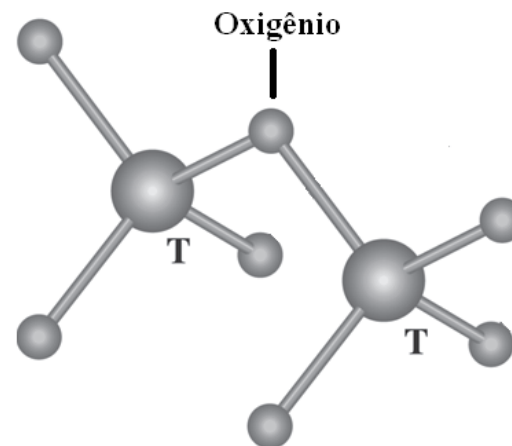
A primeira zeólita, a Estilbita, foi descoberta pelo Barão Axel Cronsted, um mineralogista sueco, em 1756.

zeo (ferver) e lithos (pedra).

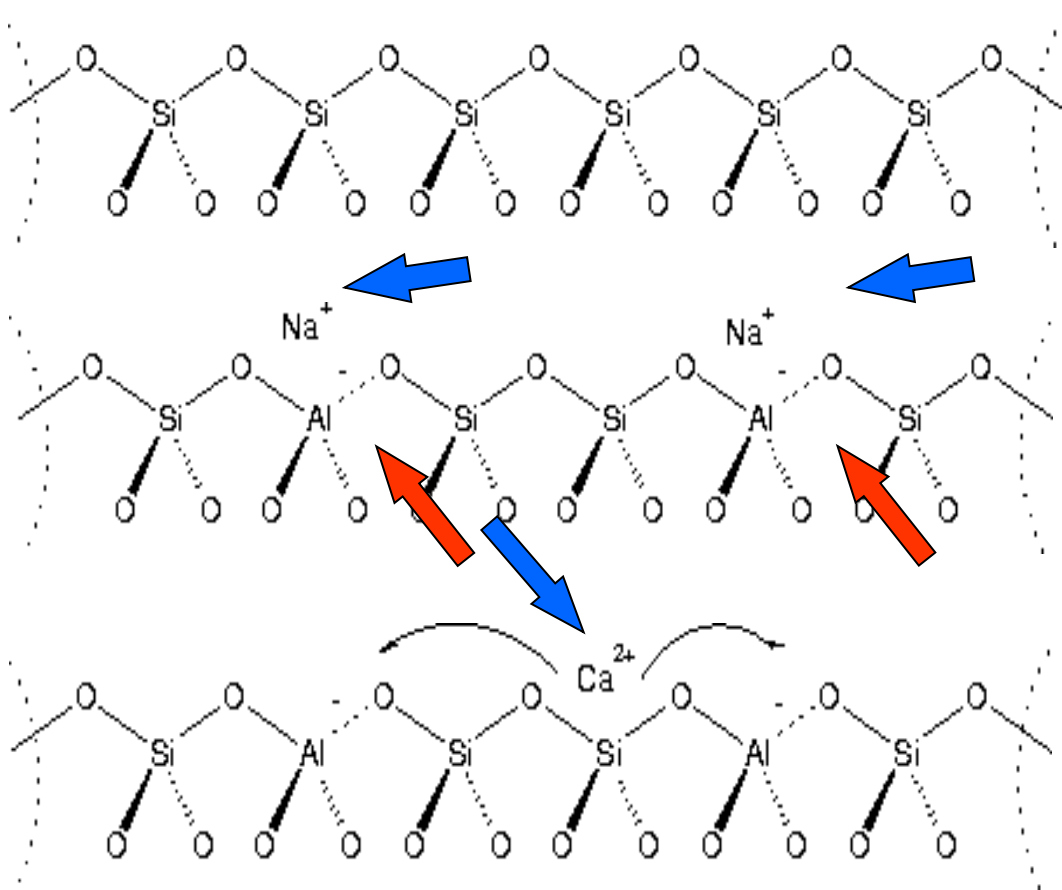
Zeólitas

Aluminossilicatos cristalinos de estrutura tridimensional formada por **tetraedros Si e Al** ligados. Contem cavidades em forma de canais ou caixas que comumente estão ocupados por moléculas de H₂O ou cátions compensadores de carga.

Unidade de
construção primária
de uma zeólita
 $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$



Zeólitas



1. Estrutura Silícica:
carga **neutra**.

2. Substituição isomórfica do **Si** pelo **Al**:
balanceamento de carga por cátion. o comprimento da ligação **Al-O** torna-se levemente mais longa. Um sítio de coordenação é disponibilizado para um cátion para contrabalançar o excesso de carga negativa.

Zeólitas

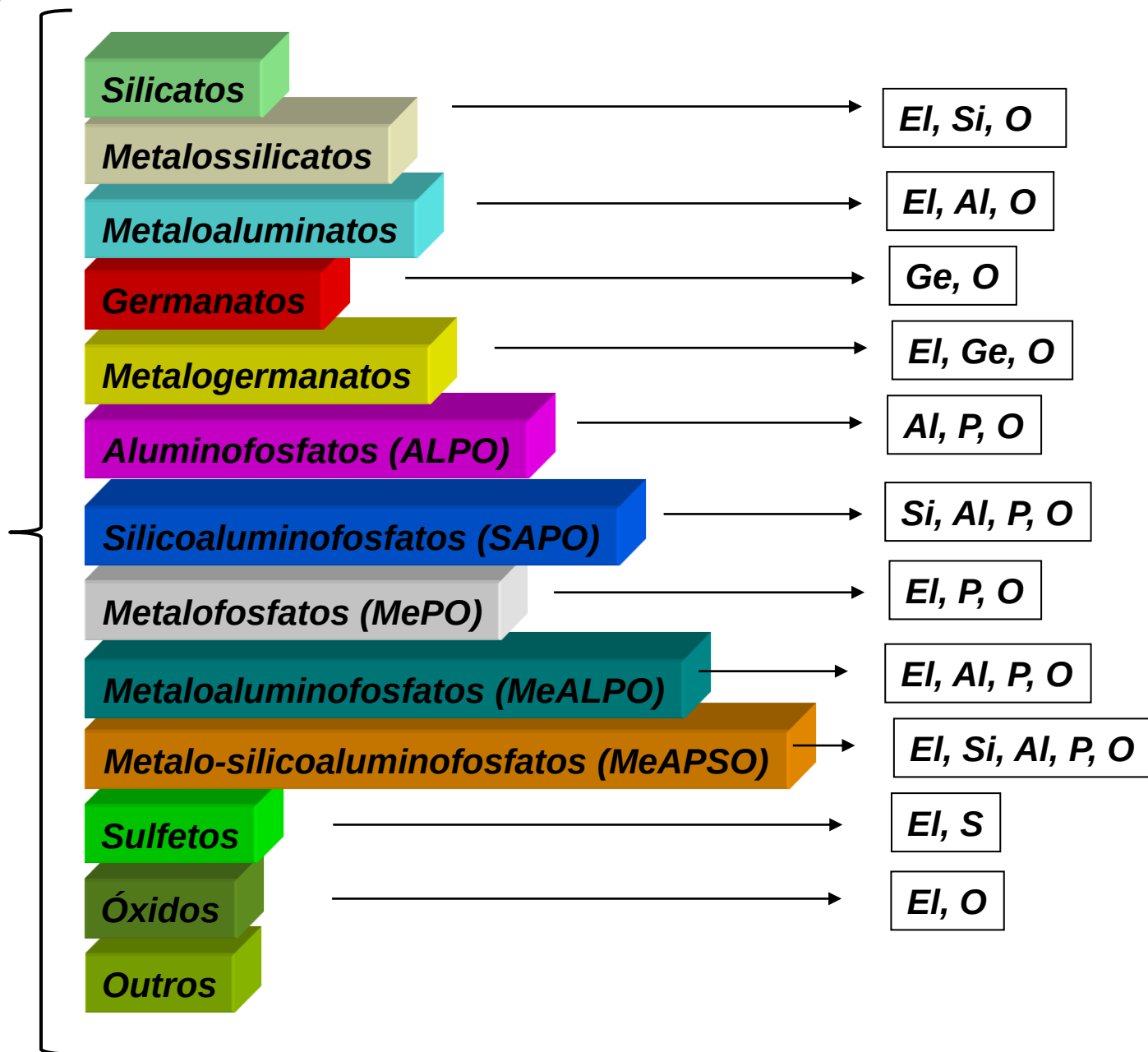
Podem ocorrer também substituição isomórfica dos átomos de Si e Al no esqueleto estrutural por outros átomos como: B, Be, Co, Ga, Ge...)

Fórmula empírica:



- onde x e y são as quantidades molares de Al e Si na cela unitária;
- M é um cátion metálico de valência n , e
- w representa a quantidade de água nos poros da zeólita.

**Peneiras
Moleculares
Microporosas**



Zeólitas (acidez)

Grupo I

- Zeolitas que não se pode obter na forma ácido sem o colapso da estrutura cristalina.

Grupo II

- Zeolitas que podem ser tornada ácidas por troca iônica com uma solução ácida.

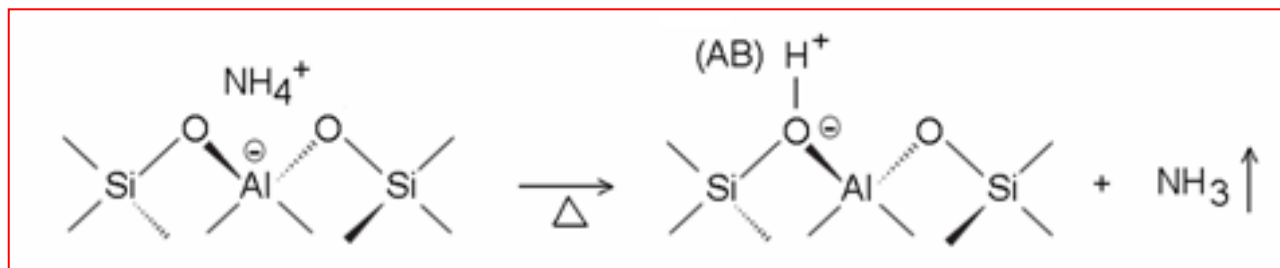
Grupo III

- Zeólitas que podem ser obtidas em forma ácida somente por meios indiretos . Troca iônica com íons (NH_4^+) com um aquecimento posterior conduz a uma zeólita ácida.

Zeólitas (acidez)

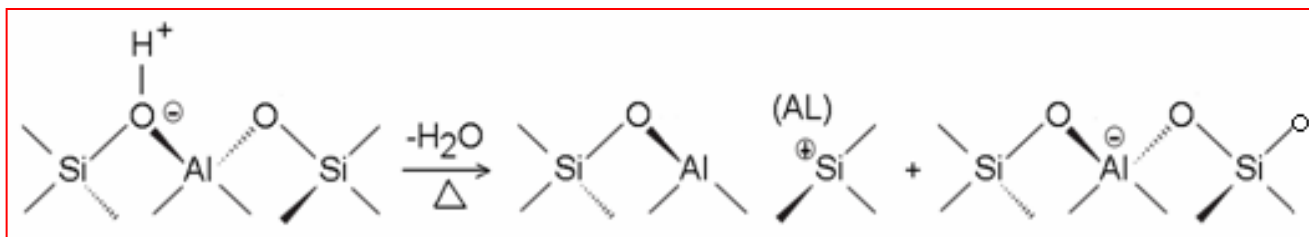
Brönsted:

➤ **Ácido = doador de prótons**



Lewis:

➤ **Ácidos** = substâncias que **se ligam aos pares eletrônicos** disponíveis nas bases de Lewis. São substâncias **eletrófilas**, pois recebem par de elétrons.

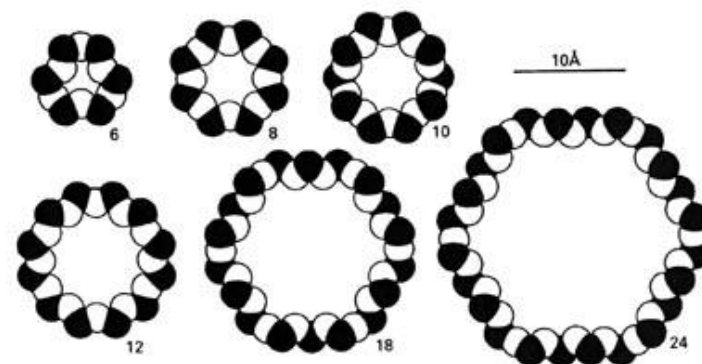


Zeólitas

O tamanho de abertura dos poros é definido pelo numero de átomos T no anel.

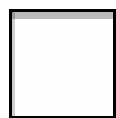
Tabela 1. Classificação das Zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

Zeólita	Átomo T que formam a abertura	Diâmetro do Poro (Å)
Poro Pequeno	8	$3 < \theta < 5$
Poro Mediano	10	$5 < \theta < 6$
Poro Grande	12	$6 < \theta < 9$
Poro Extragrande	>12	$\theta > 9$

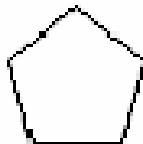


Zeólitas

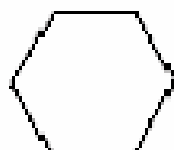
“Unidades secundárias de construção (SBU)”



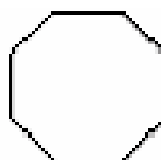
4



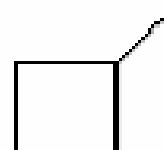
5



6



8



4 - 1



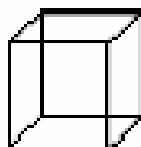
4 = 1



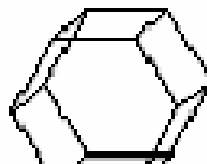
4 - 4 = 1



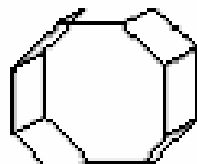
5 - 1



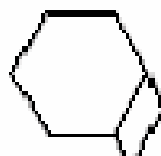
4 - 4



6 - 6



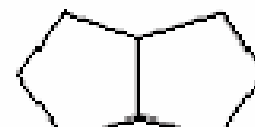
8 - 8



6 - 2



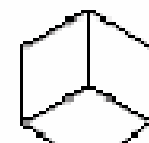
5 - 2



5 - 3



Spiro - 5

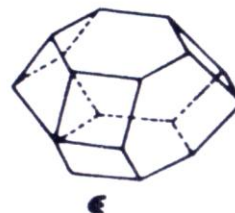
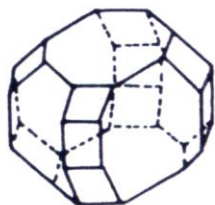
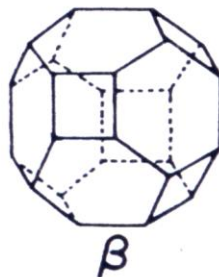
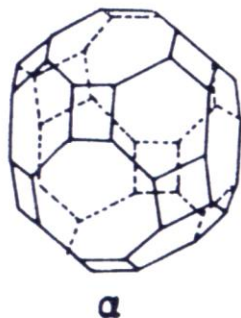


6 = 1

Zeólitas

A combinação entre as “SBUs” no espaço permite a construção de unidades terciárias mais complexas.

Poliedros presentes nas estruturas zeolíticas



Fonte: “Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, p. 22, (2000).

Zeólitas

Características gerais das Zeólitas:

Diâmetro de poro: 2 a 20 Å

- *Diâmetro das cavidades: 6 a 12 Å*
- *Superfície interna: várias centenas de m²/g*
- *Capacidade de troca iônica: até 650 mmol / 100g*
- *Capacidade de adsorção: até 0,40 cm³/g*
- *Estabilidade térmica: até 1100 °C*
- *Densidade média: 2,945 g/ cm³ (sól.); 1,390 /cm³ (aparente)*

Nomenclatura IZA*

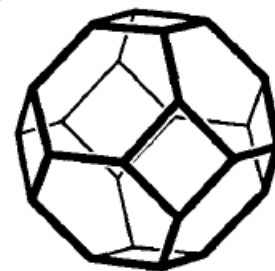
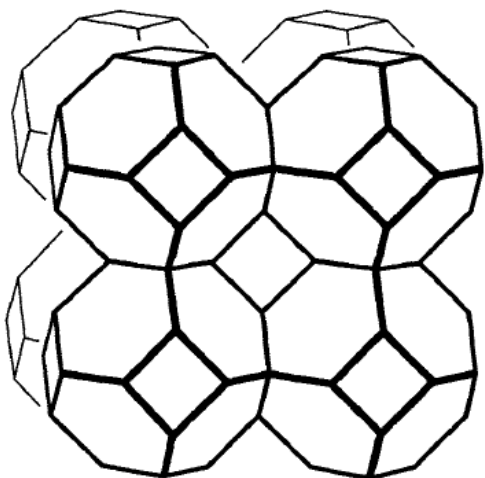
<u>ABW</u>	<u>ACO</u>	<u>AEI</u>	<u>AEL</u>	<u>AEN</u>	<u>AET</u>	<u>AFG</u>	<u>AFI</u>	<u>AFN</u>	<u>AFO</u>	<u>AFR</u>	<u>AFS</u>
<u>AFT</u>	<u>AFX</u>	<u>AFY</u>	<u>AHT</u>	<u>ANA</u>	<u>APC</u>	<u>APD</u>	<u>AST</u>	<u>ASV</u>	<u>ATN</u>	<u>ATO</u>	<u>ATS</u>
<u>ATT</u>	<u>ATV</u>	<u>AWO</u>	<u>AWW</u>	<u>BCT</u>	<u>*BEA</u>	<u>BEC</u>	<u>BIK</u>	<u>BOG</u>	<u>BPH</u>	<u>BRE</u>	<u>CAN</u>
<u>CAS</u>	<u>CDO</u>	<u>CFI</u>	<u>CGF</u>	<u>CGS</u>	<u>CHA</u>	<u>-CHI</u>	<u>-CLO</u>	<u>CON</u>	<u>CZP</u>	<u>DAC</u>	<u>DDR</u>
<u>DFO</u>	<u>DFT</u>	<u>DOH</u>	<u>DON</u>	<u>EAB</u>	<u>EDI</u>	<u>EMT</u>	<u>EON</u>	<u>EPI</u>	<u>ERI</u>	<u>ESV</u>	<u>ETR</u>
<u>EUO</u>	<u>FAU</u>	<u>FER</u>	<u>FRA</u>	<u>GIS</u>	<u>GIU</u>	<u>GME</u>	<u>GON</u>	<u>GOO</u>	<u>HEU</u>	<u>IFR</u>	<u>ISV</u>
<u>ITE</u>	<u>ITH</u>	<u>ITW</u>	<u>IWR</u>	<u>IWW</u>	<u>JBW</u>	<u>KFI</u>	<u>LAU</u>	<u>LEV</u>	<u>LIO</u>	<u>-LIT</u>	<u>LOS</u>
<u>LOV</u>	<u>LTA</u>	<u>LTL</u>	<u>LTN</u>	<u>MAR</u>	<u>MAZ</u>	<u>MEI</u>	<u>MEL</u>	<u>MEP</u>	<u>MER</u>	<u>MFI</u>	<u>MFS</u>
<u>MON</u>	<u>MOR</u>	<u>MSO</u>	<u>MTF</u>	<u>MTN</u>	<u>MTT</u>	<u>MTW</u>	<u>MWW</u>	<u>NAB</u>	<u>NAT</u>	<u>NES</u>	<u>NON</u>
<u>NPO</u>	<u>NSI</u>	<u>OBW</u>	<u>OFF</u>	<u>OSI</u>	<u>OSO</u>	<u>OWE</u>	<u>-PAR</u>	<u>PAU</u>	<u>PHI</u>	<u>PON</u>	<u>RHO</u>
<u>-RON</u>	<u>RRO</u>	<u>RSN</u>	<u>RTE</u>	<u>RTH</u>	<u>RUT</u>	<u>RWR</u>	<u>RWY</u>	<u>SAO</u>	<u>SAS</u>	<u>SAT</u>	<u>SAV</u>
<u>SBE</u>	<u>SBS</u>	<u>SBT</u>	<u>SFE</u>	<u>SFF</u>	<u>SFG</u>	<u>SFH</u>	<u>SFN</u>	<u>SFO</u>	<u>SGT</u>	<u>SOD</u>	<u>SOS</u>
<u>SSY</u>	<u>STF</u>	<u>STI</u>	<u>STT</u>	<u>TER</u>	<u>THO</u>	<u>TON</u>	<u>TSC</u>	<u>UEI</u>	<u>UFI</u>	<u>UOZ</u>	<u>USI</u>
<u>UTL</u>	<u>VET</u>	<u>VFI</u>	<u>VNI</u>	<u>VSV</u>	<u>WEI</u>	<u>-WEN</u>	<u>YUG</u>	<u>ZON</u>			

SOD

Sodalita

Limitada capacidade de adsorção.

O pigmento azul ultramarine é um sódio alumino silicato com uma rede estrutural do tipo SOD e ion sulfito substituindo os íons cloreto nas cavidades.



Unid. Sodalita
ou cavidade β
[4⁶ 6⁸]

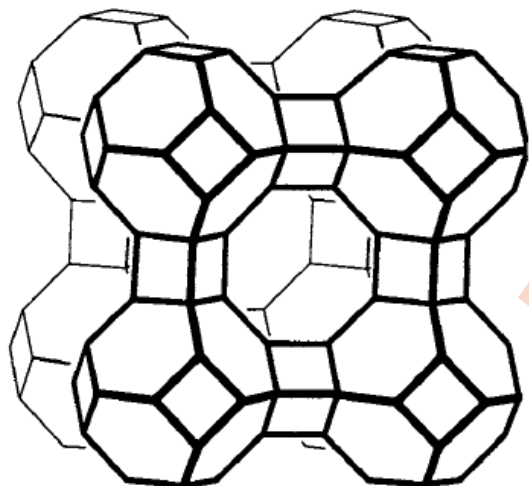
LTA

Zeólita A $[\text{Na}^+_{12} (\text{H}_2\text{O})_{27}]_8 [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$

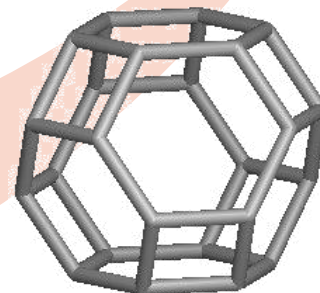
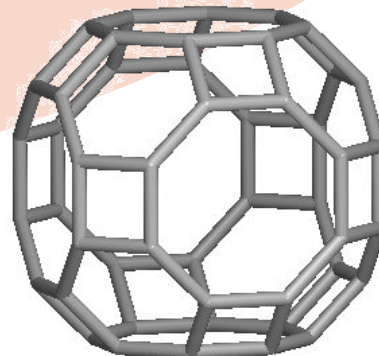
Relação Si/Al = 1

Diferentes cations compensadores de carga

- * **3A:** *cátion compensador de carga: Na^+*
- * **4A:** *cátion compensador de carga : K^+*
- * **5A:** *cátion compensador de carga: Ca^{2+}*

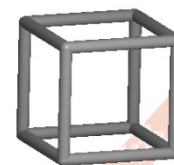


Cavidade α
[4¹² 6⁸ 8₆]



Unid. Sodalita
ou cavidade β
[4⁶ 6⁸]

D4R
[4⁶]



FAU

Relação Si/Al = 1 – 1,5 Zeolita X

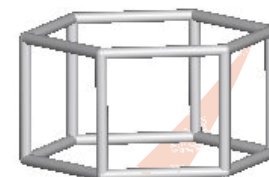
Relação Si/Al = superior a 1,5 Zeolita Y

Supercavidade

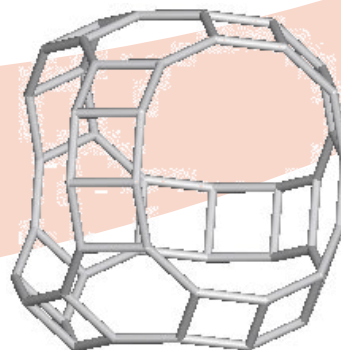
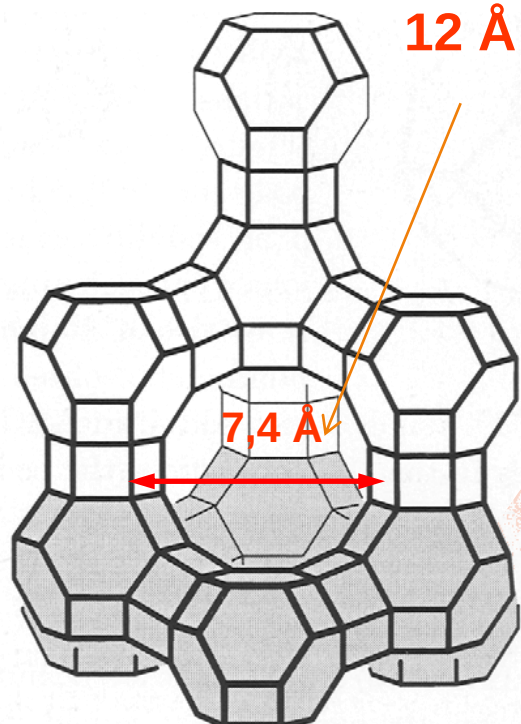
12 Å



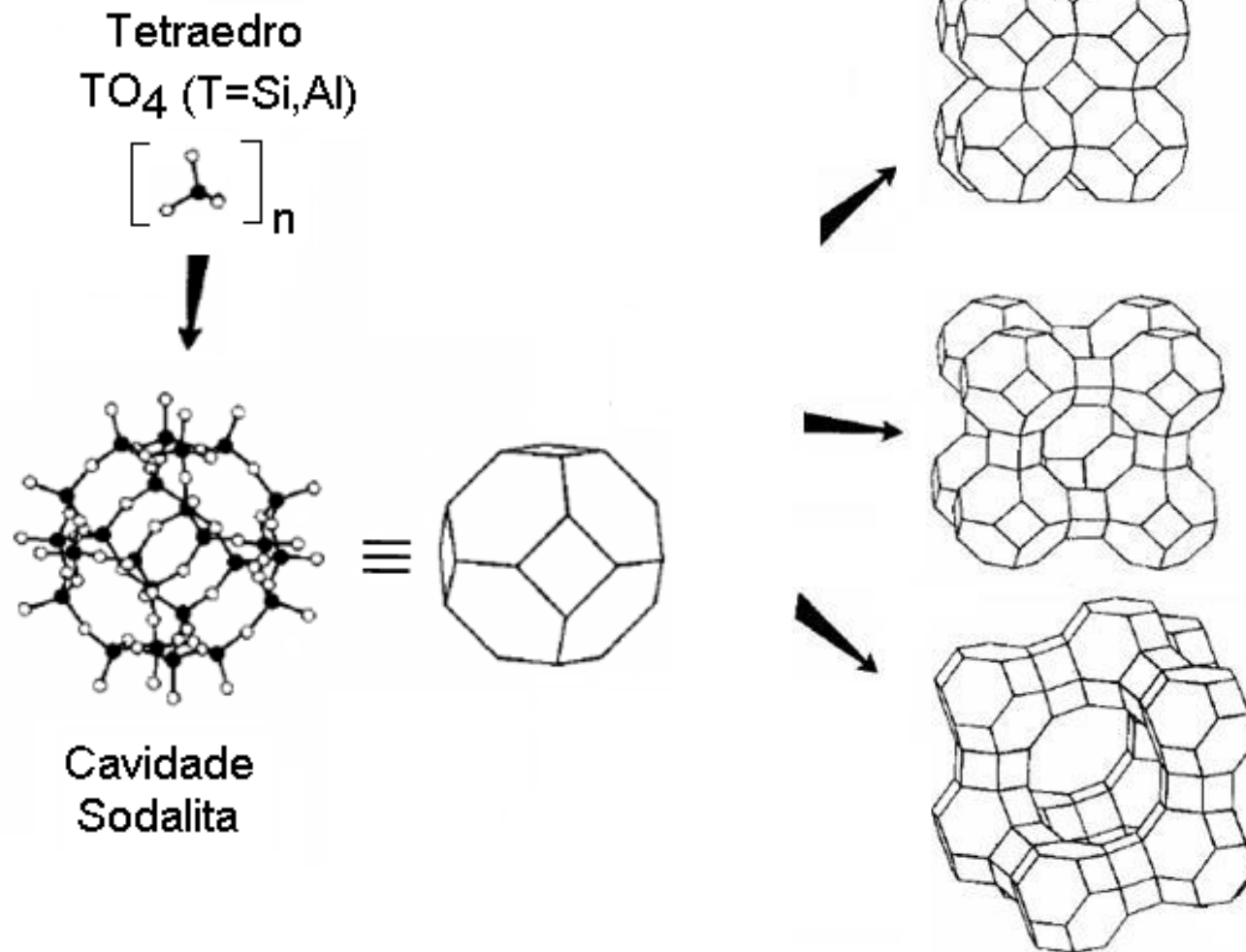
Corte da comunicação entre supercavidade α , cavidade sodalita e um prisma hexagonal, ligados por anéis de 6 e 12 oxigênios



D6R
[4⁶6²]



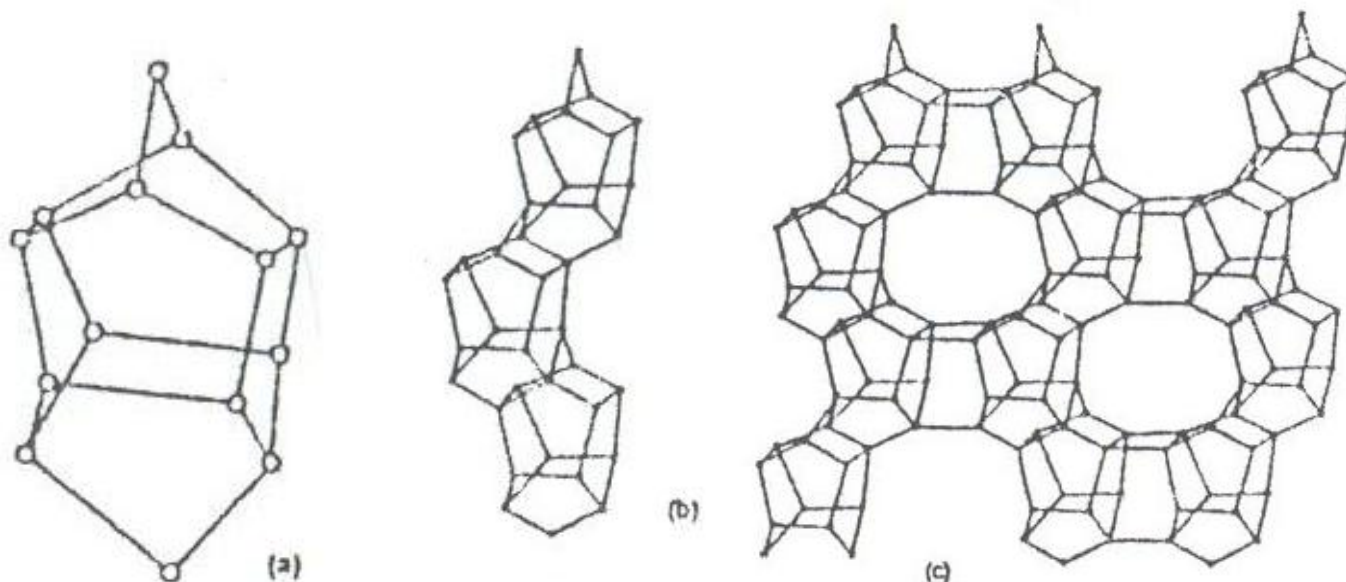
Unid. Sodalita
ou cavidade β
[4⁶ 6⁸]



MFI

Relação Si/Al entre 15 e infinito.

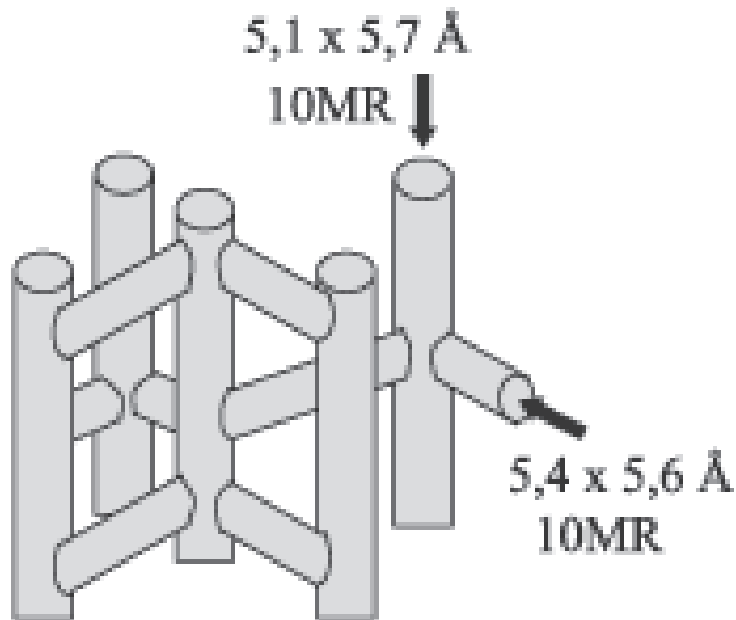
Unidades de construção da estrutura da Zeólita **ZSM-5**.



Fonte: "Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, p. 53, (2000).

MFI

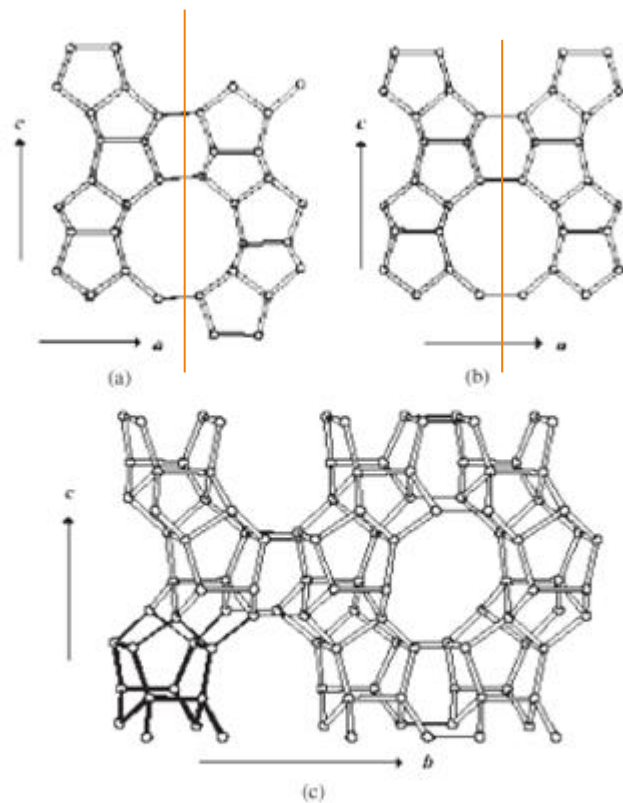
Sistema de poros da zeólita **ZSM-5**.



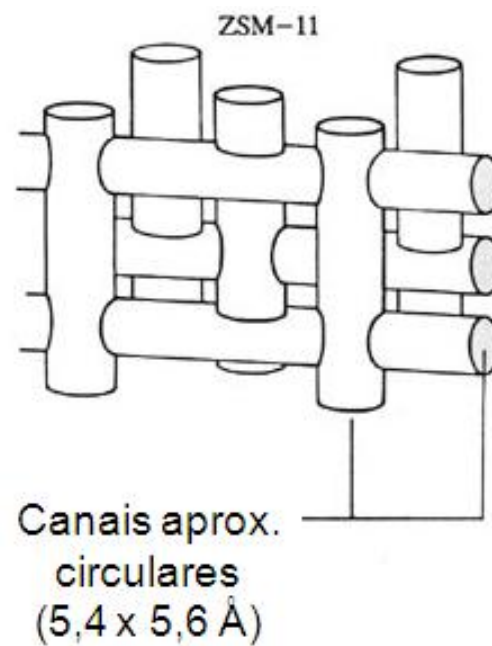
Fonte: Química Nova. Vol. 30, **No.** 1, (2007) p. 45.

MEL

Zeólita ZSM-11



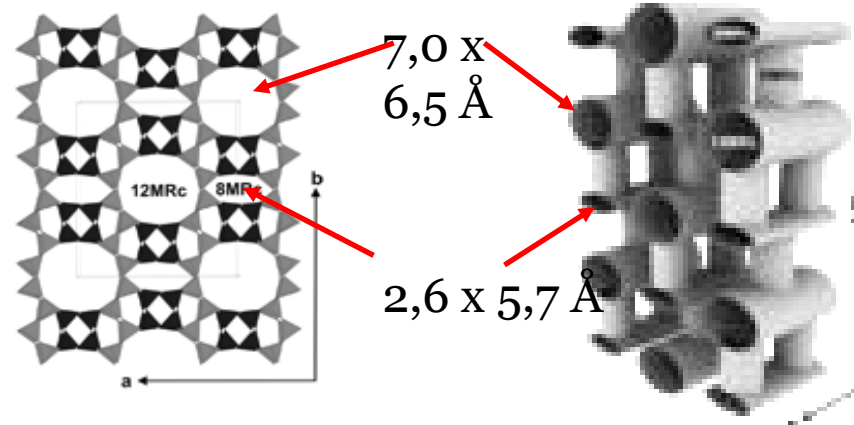
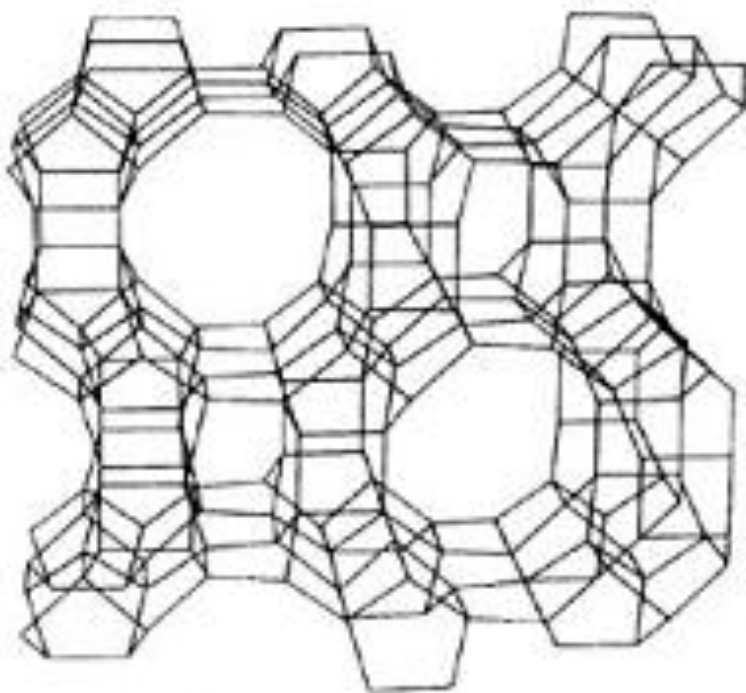
a) Estrutura MFI, com PBU's conectadas segundo um centro de inversão. b) Estrutura MEL, a conexão ocorre com plano de reflexão, e c) MFI em perspectiva segundo a vista [100]



Braga e Morgon / Química. Nova, Vol. 30, No. 1(2007).

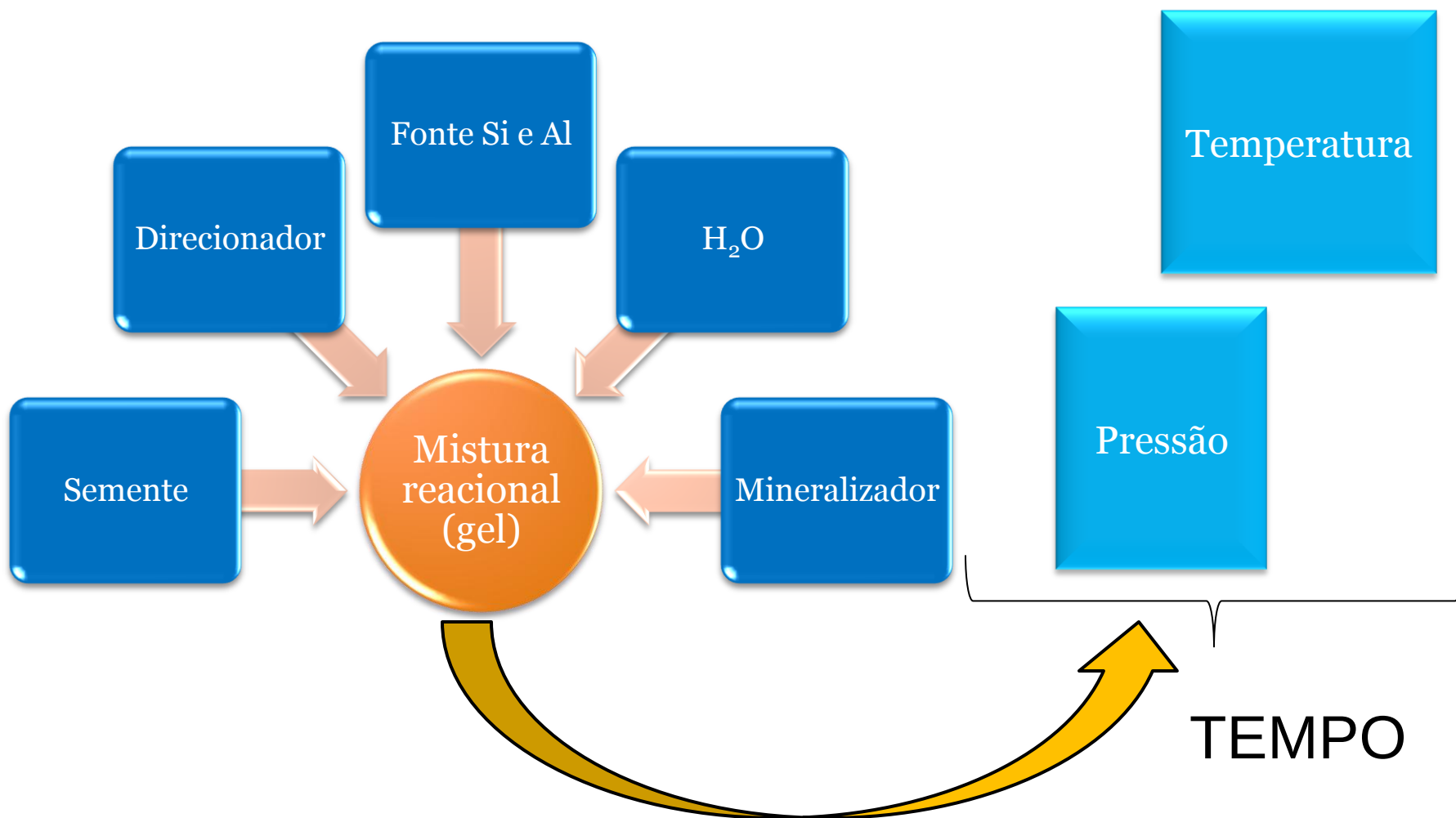
MOR

Relação Si/Al maior ou igual a 5



Este sistema de poros permite uma difusão tridimensional para moléculas pequenas N_2 e O_2 e uma difusão monodimensional para moléculas orgânicas por exemplo

Síntese de Zeólitas



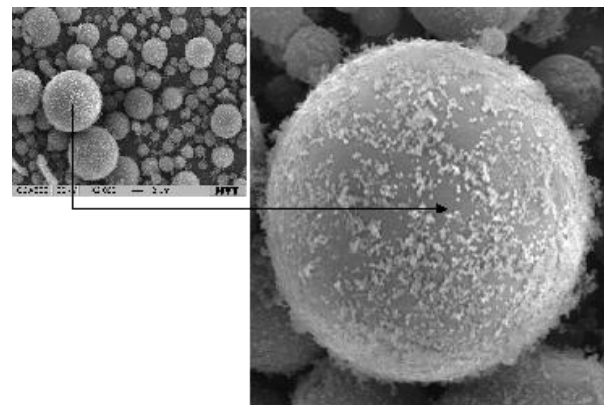
Síntese de Zeólitas

Fontes de Si

*a) Sílica Pirolisada**

*ou Sílica Pirogênica ou Sílica Fumed, Aerosil[®]

- * Partículas esféricas e não porosas
- * Alta pureza química
- * Densidade muito baixa
- * Completamente amorfa
- * Área específica de até 380 m²/g
(Nanogel: área de 800 m²/g)

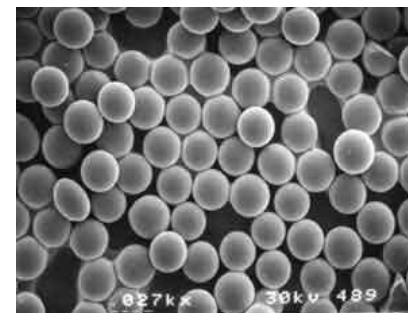


Síntese de Zeólitas

Fontes de Si

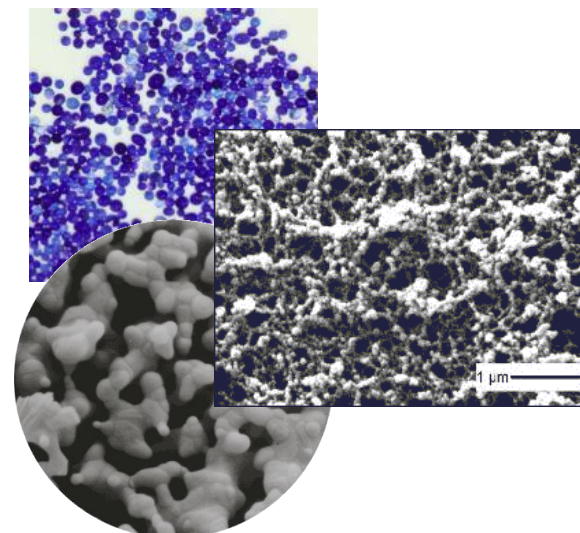
b) Sílica coloidal:

Partículas de sílica amorfa extremamente finas dispersas em água. Os colóides não precipitam da solução com o tempo.



c) Sílica Gel:

A sílica gel é um polímero inorgânico inerte, resistente, amorfo, com alta porosidade, que possui muitas aplicações tecnológicas, tais como a fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones, etc.

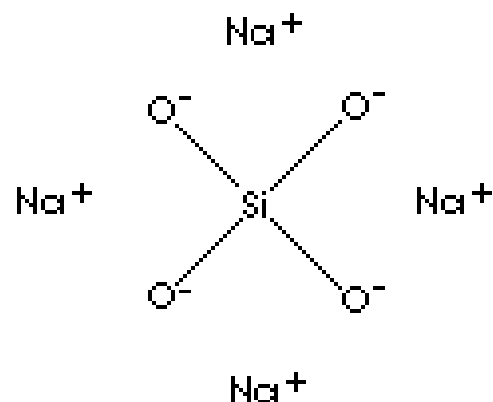


Síntese de Zeólitas

Fontes de Si

d) Silicato de sódio:

Qualquer composto contendo óxido de sódio (Na_2O) e sílica (Si_2O), ou uma mistura de silicatos de sódio:



e) Sílica Precipitada:

Sílica amorfa que é precipitada ou de um vapor ou uma solução. É um precipitado ultrafino formado pela reação de ácidos com silicatos alcalinos (Ex. silicato de sódio).

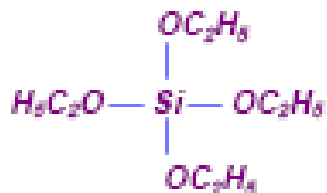
Síntese de Zeólitas

Fontes de Si

f) Alcóxidos de silício:

Em contato com a água o grupo alcóxi é substituído por uma hidroxila. Durante a reação de condensação, dois grupos $\equiv\text{SiOH}$ reagem para formar ligações $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ necessária para a polimerização.

(TEOS)



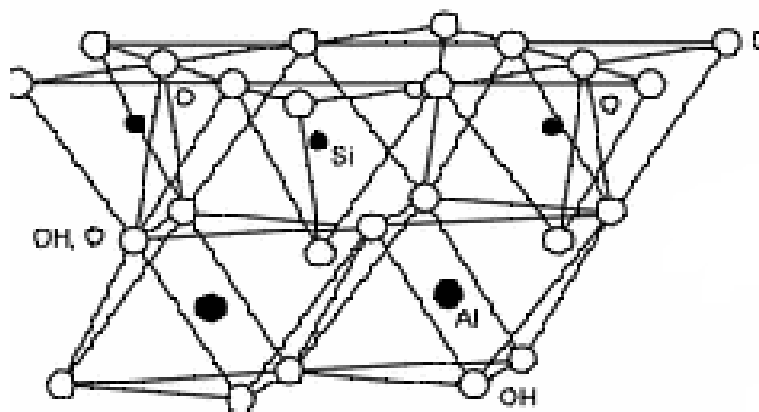
Síntese de Zeólitas

Fontes de Si (Naturais ou alternativas)

a) Argilas

Caulim

Montmorillonita



b) Rejeitos

Figura 1. Estrutura idealizada da Caulinita (1:1). ¹

Cinzas provenientes da queima do carvão em termoelétricas.

Síntese de Zeólitas

Fonte de Alumínio	Descrição	Fórmula
Aluminatos metálicos	Ex.: aluminato de sódio	NaAlO_2
Óxidos e hidróxidos de alumínio	Ex. pseudoboehmita	Al(OH)_3 , Al_2O_3 , AlO(OH)
Sais de alumínio	----	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3
Fontes minerais	Ex.: argilas, feldspatos, caolinita e metacaolinita	Fórmulas complexas; Caolinita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Metacaolinita *: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Alcóxidos de Alumínio	Ex. isopropóxido de alumínio	$(\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$

Síntese de Zeólitas

Influência da relação Si/Al

A proporção de silício e alumínio presente na síntese determinar á natureza da zeólita formada.

Estrutura	Zeolita	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
LTA	A	2
LTA	ZK-4	5-8
Faujasita	X	2-3
Faujasita	y	3-6
ZSM-5	ZSM-5	5 - infinito

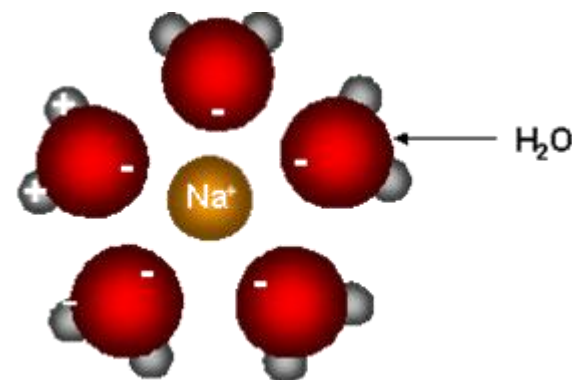
Síntese de Zeólitas

Água

Meio que contem as espécies reativas

Através de suas interações com os cátions e elementos estruturais com a estabilidade termodinâmica da estrutura.

MOBILIDADE



Tem efeito mineralizante: rompendo as estruturas **Si-O-Si** e **Si-O-Al**.

A altas pressões a água pode modificar as temperaturas dos equilíbrios de fase..

Síntese de Zeólitas

Agente mineralizante

Concentração de OH-

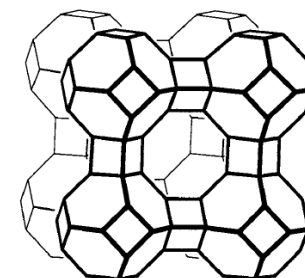
Polimerização

Aumento do teor de OH-

Hidrolise

Dissolução da sílica e alumina

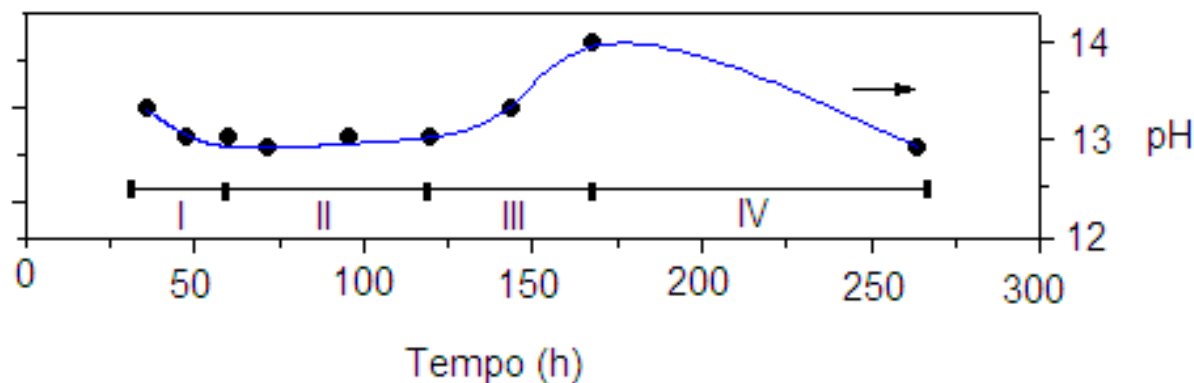
[OH-] formação de estrutura
com relação Si/Al menor



Acelera o crescimento cristalino e diminui o período de cristalização

Síntese de Zeólitas

pH de síntese



(I) Dissolução da sílica precipitada.



(II) Deve ocorrer início da nucleação da zeólita;

(III) Etapa de construção da fase zeolítica, via reação de condensação, gerando hidroxilas no meio reacional :



(IV) Etapa de redissolução da fase silícica, similar ao que ocorre na equação [1].

Síntese de Zeólitas

Cátions de compensação

Inorgânicos:

Cátions alcalinos, alcalinos terrosos

Orgânicos:

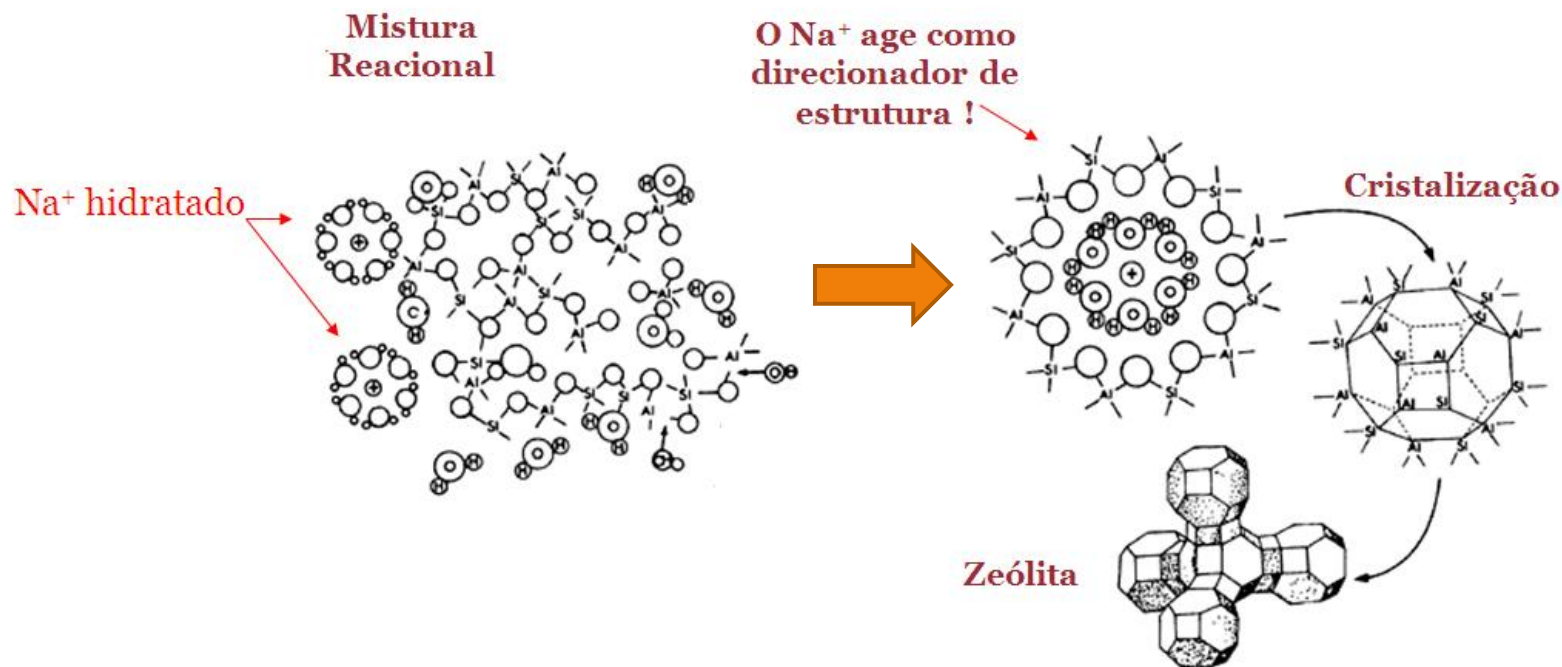
Cátions derivados de aminas e íons amônio quaternário.

- Aminas (RNH_3)
 - Cátions Amônio (RNH_4^+)
 - Diaminas (H_3NRNH_3)
- Cátions Diamônias ($\text{H}_3\text{N}^+\text{RN}^+\text{H}_3$)
- Álcoois (ROH)

Síntese de Zeólitas

Cátions de compensação

Inorgânicos:



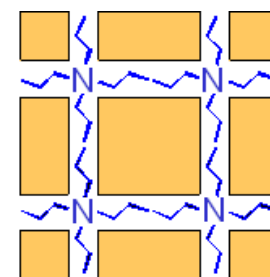
Síntese das Zeólitas LTA (Zeólita A) e FAU (X e Y)

Síntese de Zeólitas

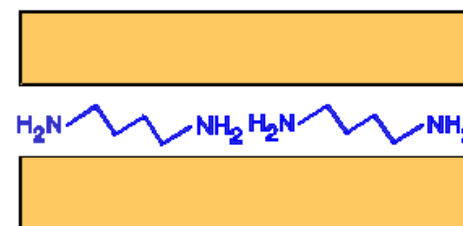
Cátions de compensação

Orgânicos (direcionadores de estrutura)

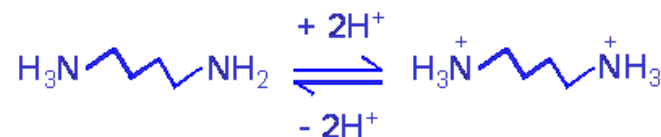
Efeito Direcionador



Preenchimento de poros

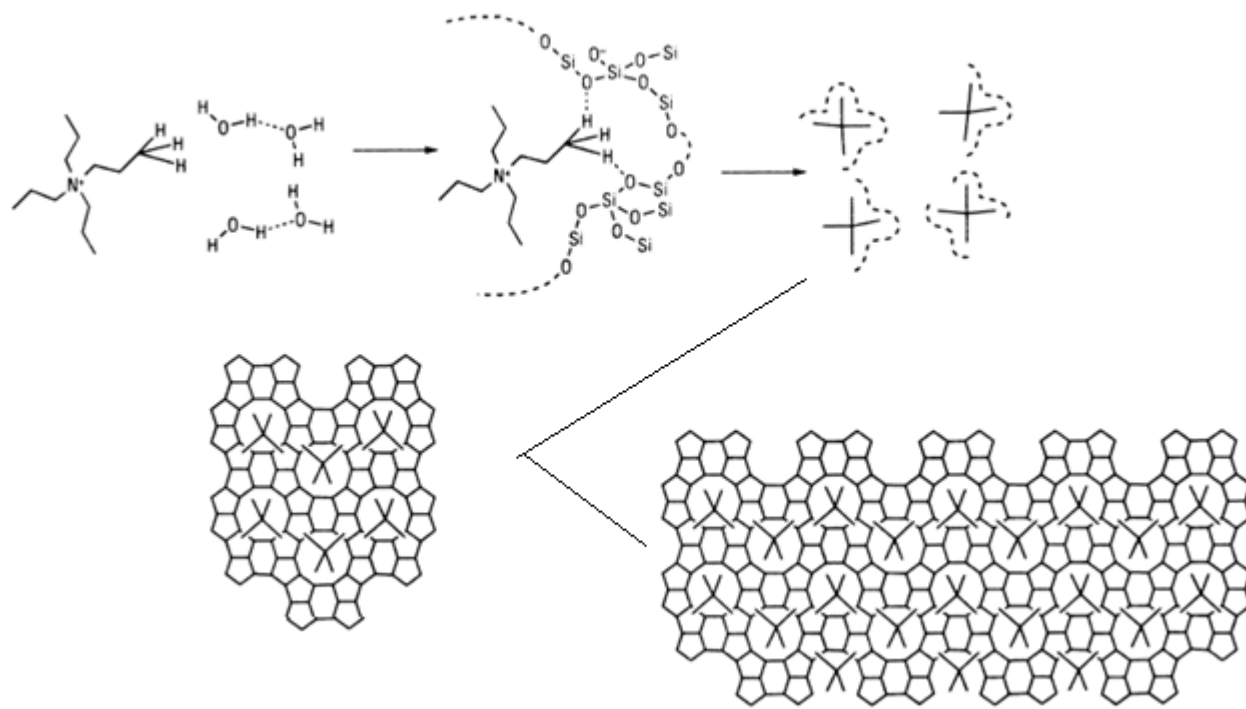


**Estabilização de pH
(tampão)**



Síntese de Zeólitas

Mecanismo proposto para a síntese e crescimento de cristal na síntese de TPA-ZSM-5.



Síntese de Zeólitas

Envelhecimento:

Gel de Síntese em repouso por determinado tempo a temperatura ambiente.

➤ Envelhecimento:

- ✓ Homogeneizar a solução e dissolver reagentes (sílica);
- ✓ Aumentar o número de núcleos em solução (controle do tamanho de cristalito);
- ✓ Diminuir o tempo de indução e cristalização;
- ✓ Aumentar homogeneidade química e morfológica dos cristalitos da zeólita.



Síntese de Zeólitas

Influência:

- Manutenção da temperatura do sistema reacional;
- Em alguns casos pode conduzir a uma mais rápida cristalização
- Aumenta homogeneidade do sistema;
- Diminui o tamanho das partículas por favorecer a nucleação e não o crescimento;
- Pode levar a outras estruturas:



Síntese de Zeólitas

Temperatura de cristalização

Faixa de temperatura entre temperatura ambiente e 300°C . (depende da zeólita)
Espécies mais abertas se forma preferencialmente a baixas temperaturas.

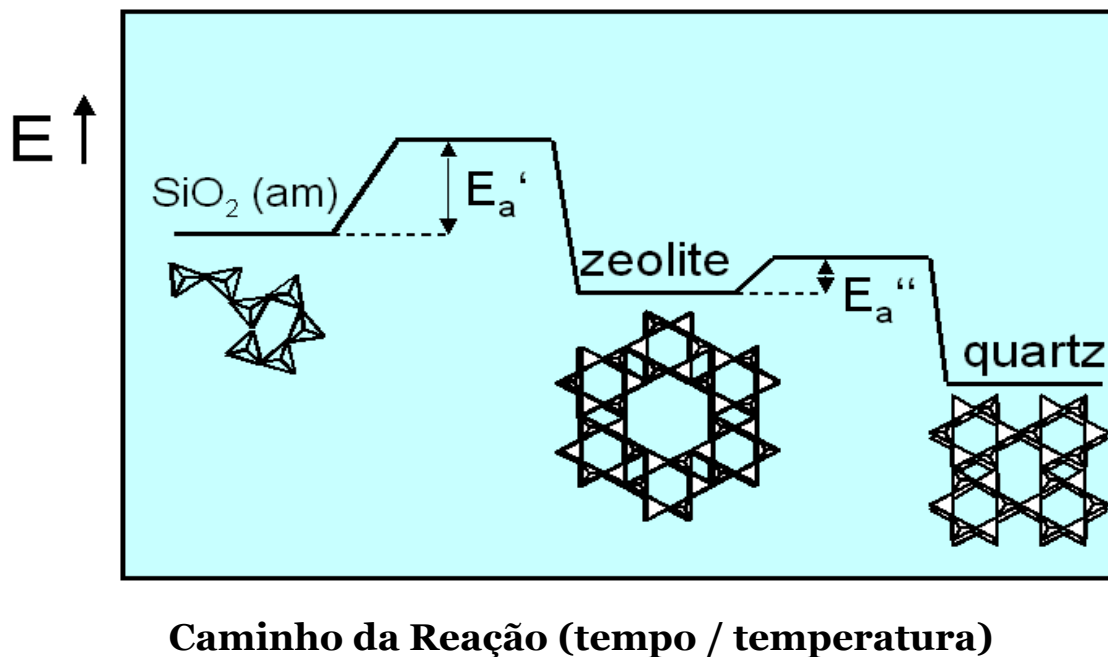
Tempo de cristalização

Maiores tempos levam a estruturas mais densas

Zeólita: fase meta-estável

Síntese de Zeólitas

Zeólitas: são **sólidos intermediários** de reação da formação de fases densas a partir de precursores de sílica.



Síntese de Zeólitas

Uso de semente

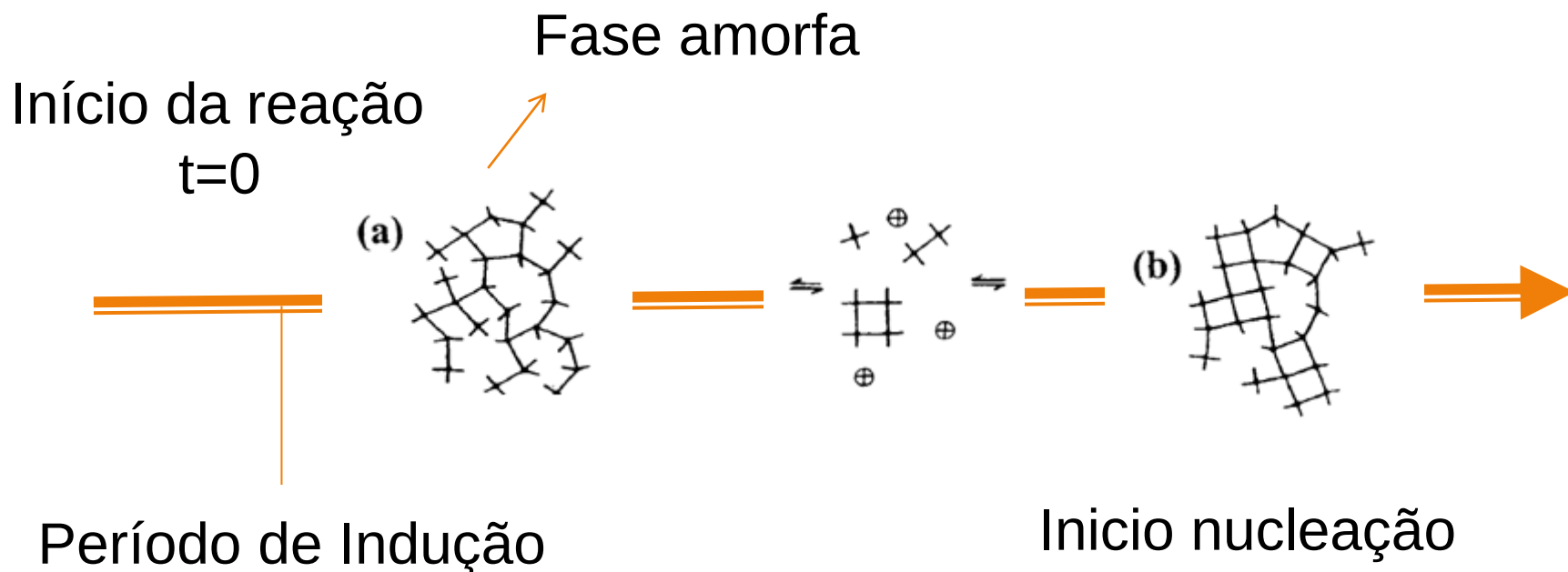
Reduz ou elimina
o tempo de
indução de
cristalização;

A semeadura
produz uma fase
mais pura;

Período de
indução: pode ser
encurtado ou
eliminado se há
um período de
envelhecimento
prévio à
cristalização;

Síntese de Zeólitas

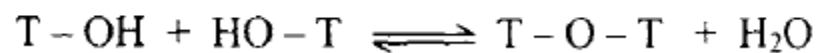
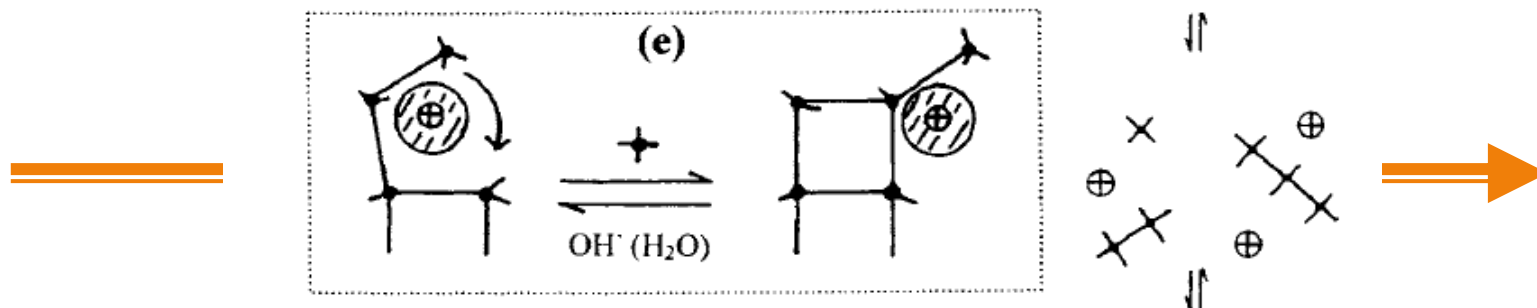
Mecanismo



Aumento na ordenação estrutural no interior da fase amorfa

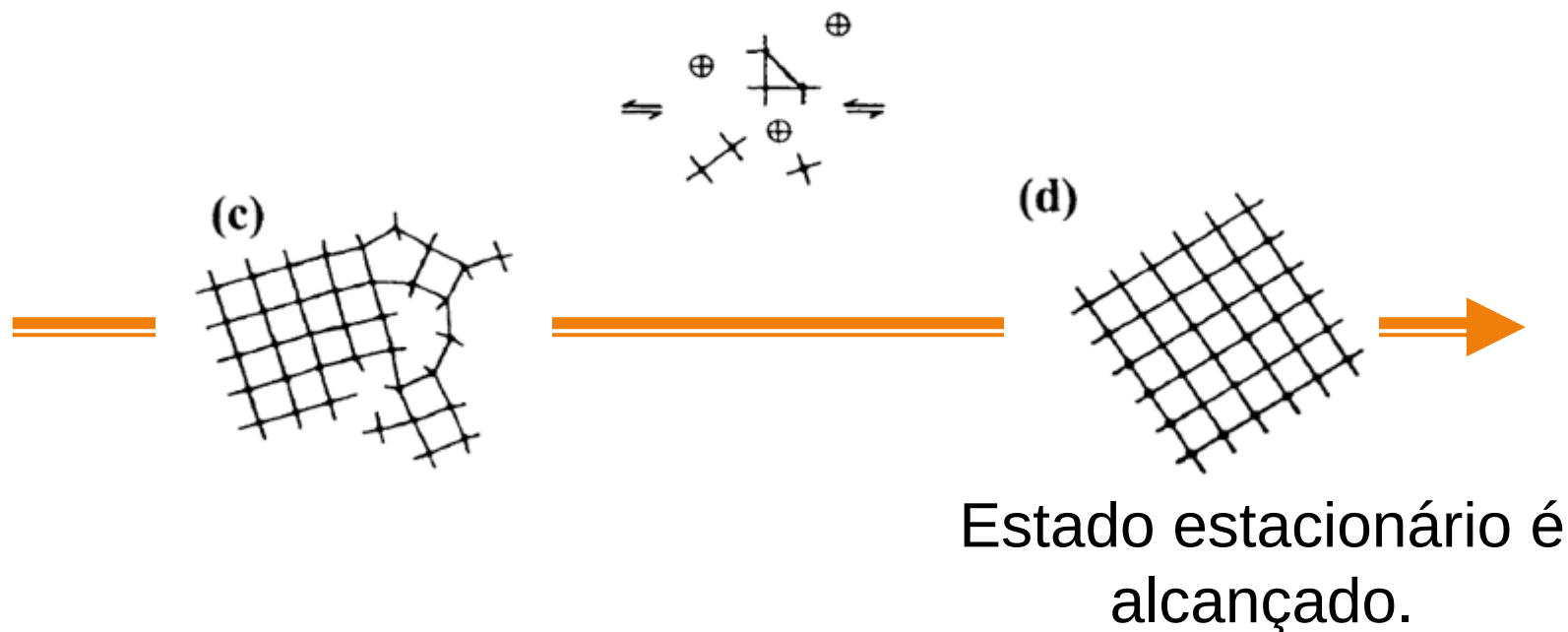
Síntese de Zeólitas

Mecanismo



Síntese de Zeólitas

Mecanismo

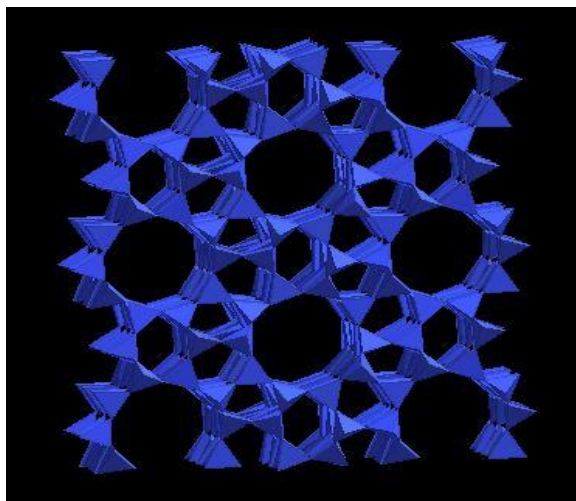


Crescimento dos cristais

Zeólitas

➤ **Vantagens**

- *Substituição isomórfica*
- *Estrutura cristalina bem definida*
- *Sítios moderados a fortes*
- *Alta atividade e especificidade catalítica*



➤ **Desvantagens**

- *Diâmetro de poros*
- *Alta resistência à transferência de massa*

Caracterização

DRX

Essa técnica se baseia no efeito de difração da radiação X pelos planos do retículo cristalino das amostras, seguindo a lei de Bragg:

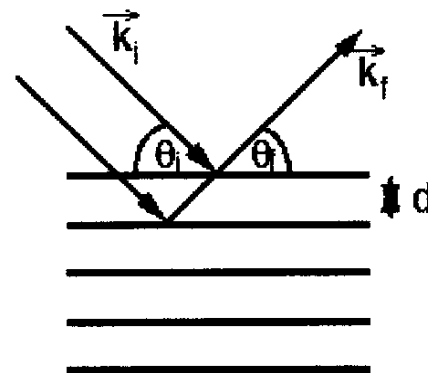
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Onde:

λ = longitude de onda da radiação incidente;

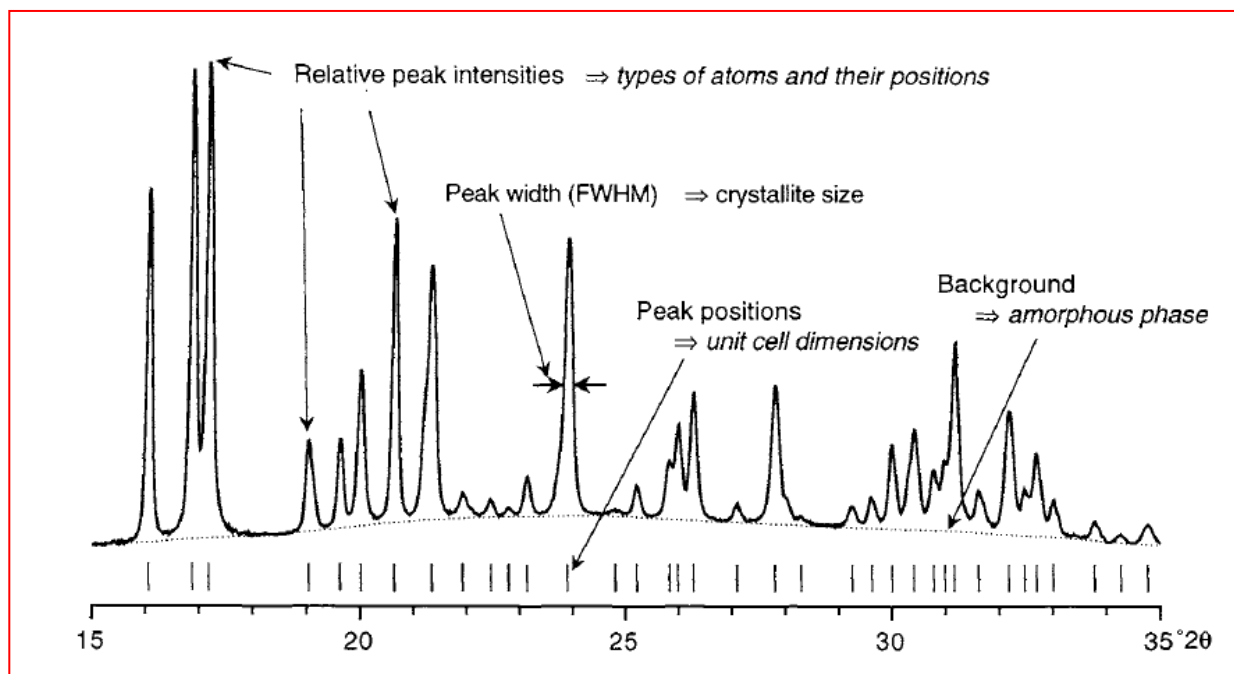
d = distância entre os planos de reflexão que possuem os índices de Muller;

θ = ângulo de incidência.



Caracterização

DRX



$$\% \text{cristalinidade} = \left(\frac{\text{Intensidades dos picos da amostra}}{\text{Intensidades dos picos do padrão}} \right) \cdot 100$$

Caracterização

MEV

Tamanho de partícula e cristais;

Morfologia dos cristais;

Agregação de metais (*clusters*);

Intercrescimento de fases;

Dimensões de cavidades.



Caracterização

Análise por adsorção de N₂

Através de medidas de adsorção de nitrogênio, podem ser obtidas informações sobre a área específica, tamanho, volume e formato de poro



Caracterização

LTA

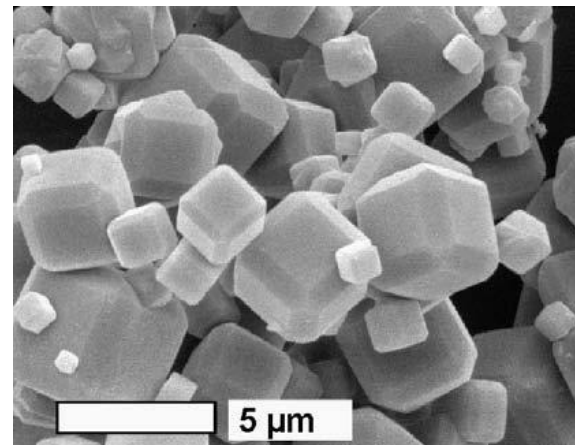
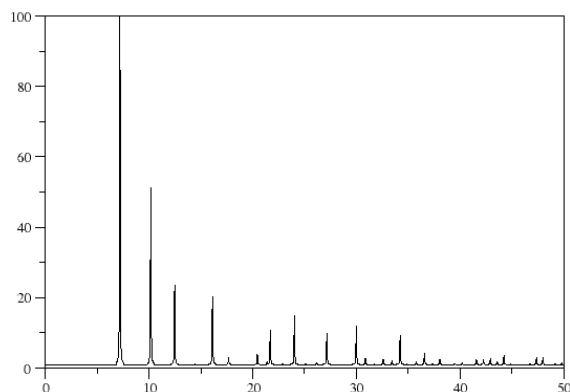
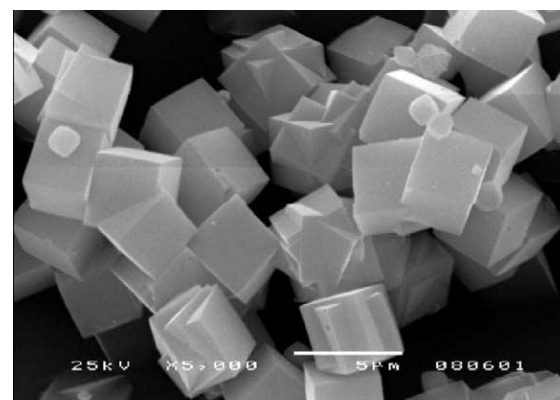


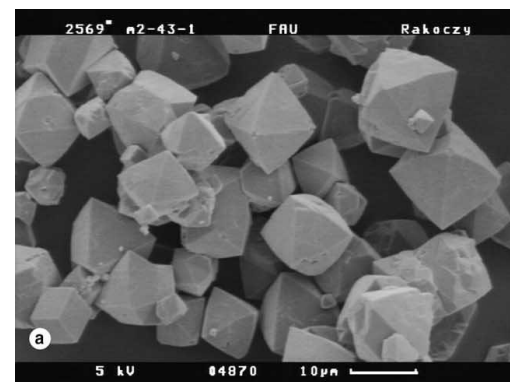
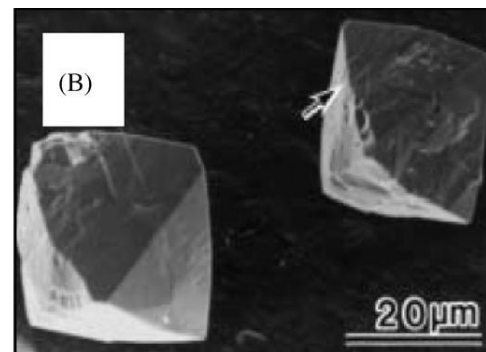
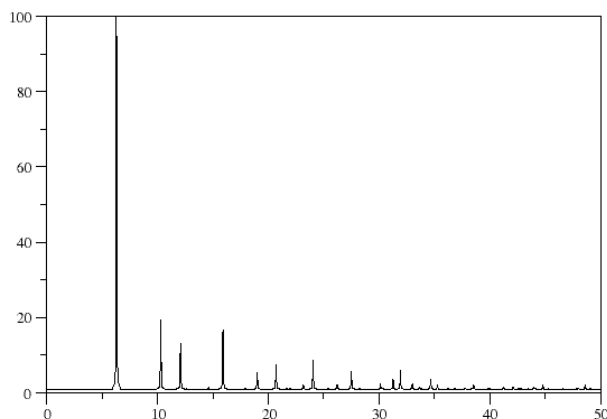
Tabela 2. Valores de área superficial BET para a zeólita A

Procedimento	Tempo (h)	BET (m ² /g)
Estático	2	5
	3	11
	4	7
Agitação	2	10
	3	12
	4	12



Caracterização

FAU - Y

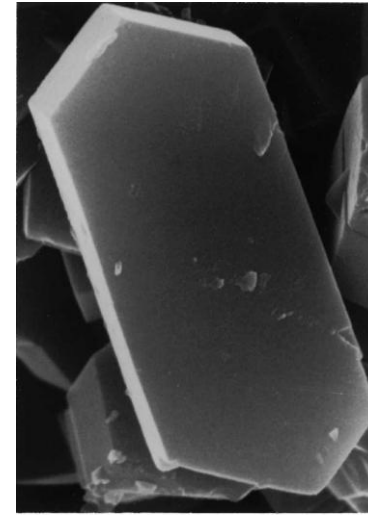
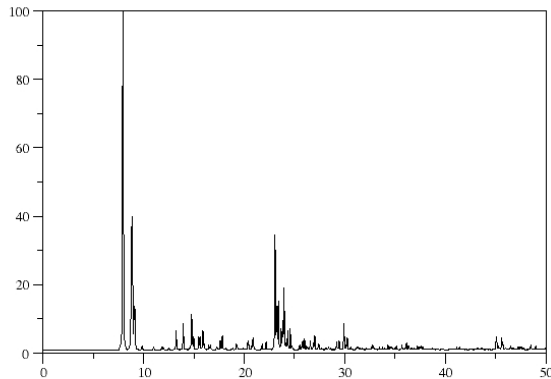


C. Berger et al. / Microporous and Mesoporous Materials 83 (2005) 333–344

J. Yang et al. / Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 1031–1036

Caracterização

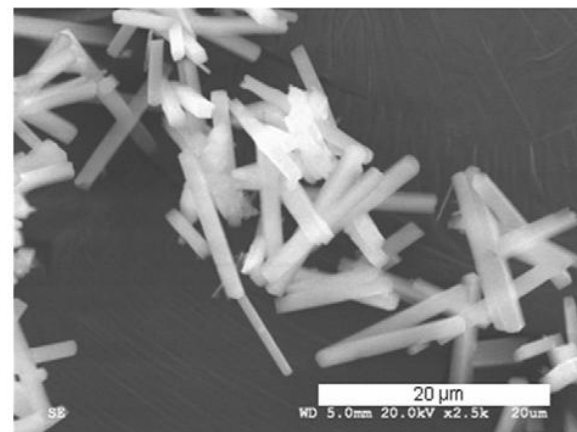
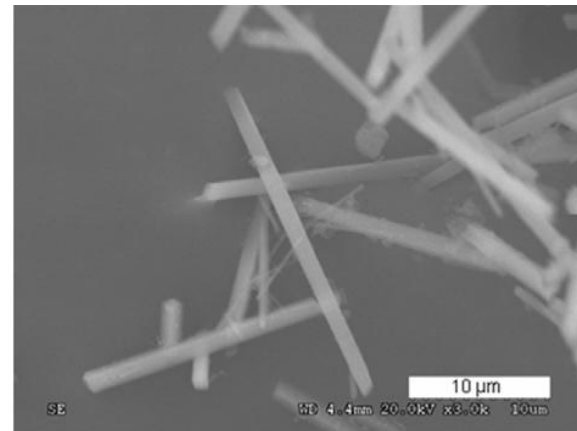
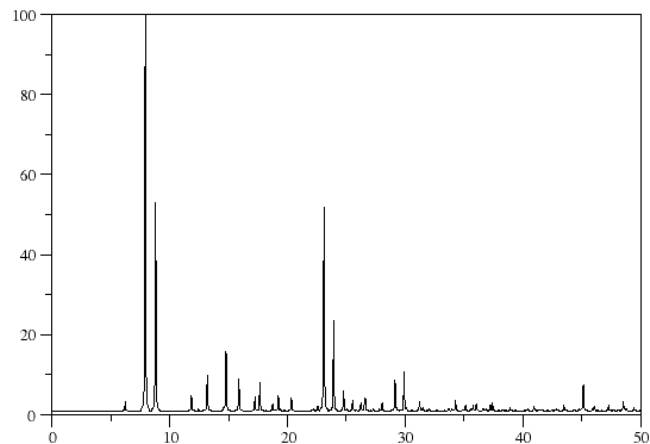
ZSM-5



1 μm

Caracterização

ZSM-11



Zeólitas (Aplicações)

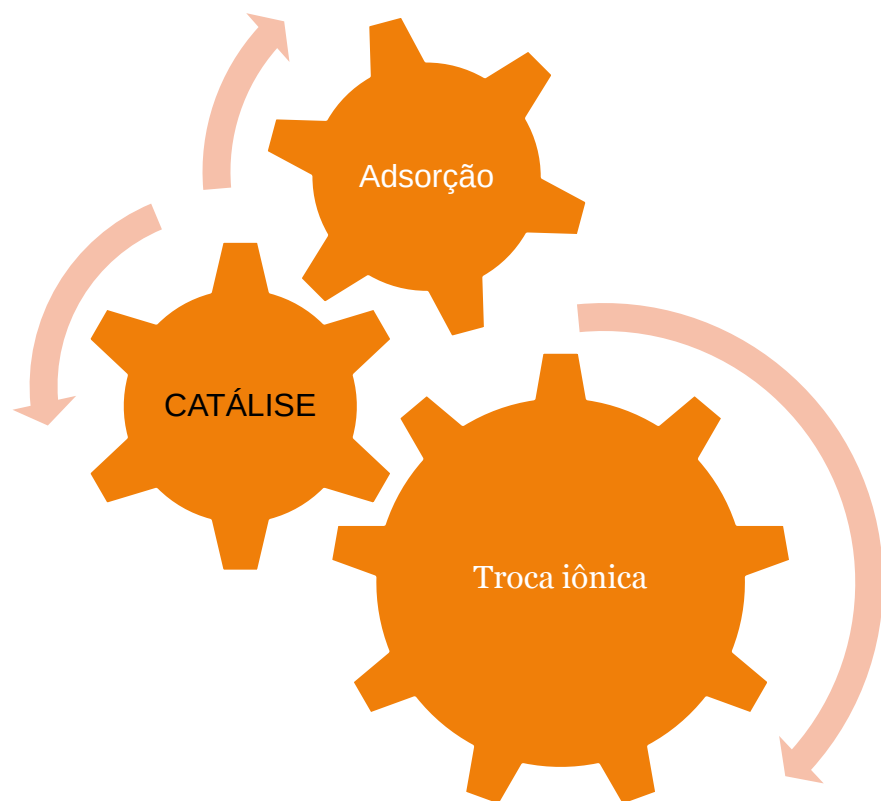
Secagem , purificação e separação.



Podem remover água a baixas pressões parciais e têm poder dessecante muito eficiente, com uma capacidade de remover mais que 25% em massa de água.

Podem remover substâncias orgânicas voláteis de fluxos de ar, separar isômeros e misturas de gases.

Zeólitas (Aplicações)



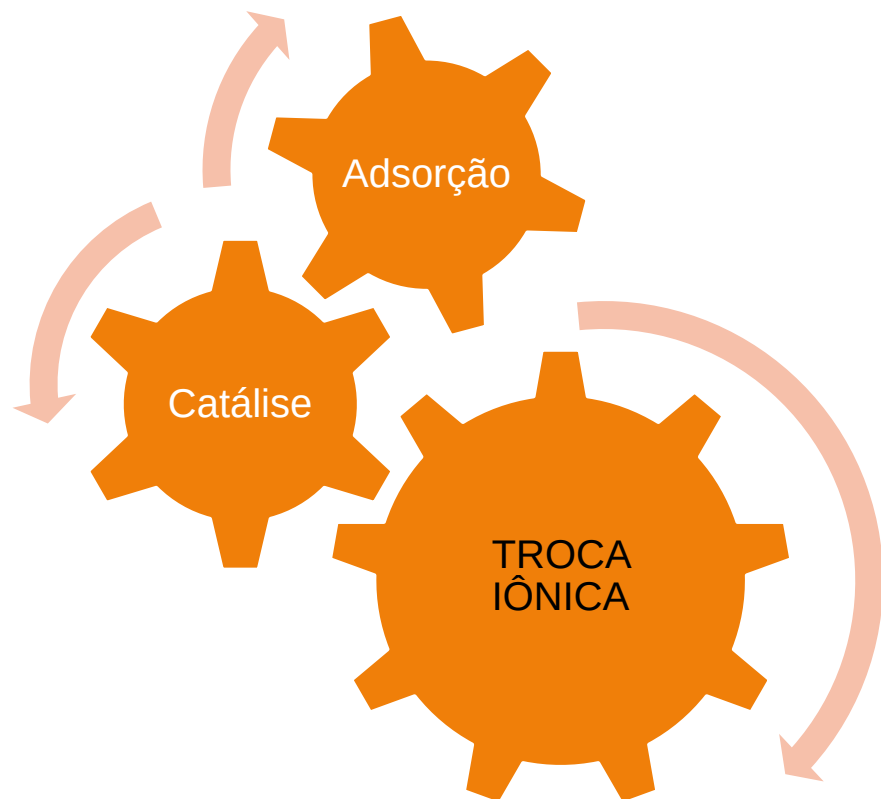
Podem ser catalisadores seletivos

Podem ser catalisadores ácidos ou básicos,

Podem ser usadas como suporte para metais ativos ou complexos

catalisadores de oxidação

Zeólitas (Aplicações)



Formulações de detergentes em que elas substituíram o fosfato para diminuir a dureza da água

Utilizadas para a retirada de metais pesados em efluentes e na diminuição de radioatividade pela retirada de metais radioativos do meio

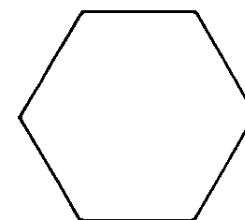
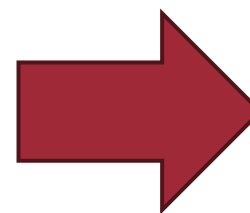
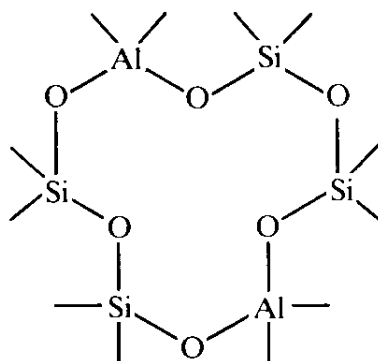
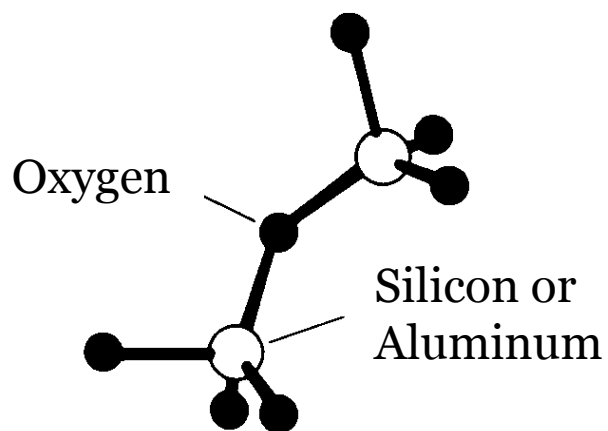
Referências

GIANNETTO. G. P.; RENDÓN, A. M. e FUENTES, G. R. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2 ed., EDIT, Caracas – Venezuela, p. 352, março, 2000.

Synthesis of Zeolites employing clays as Si and Al sources

Profa. Sibeles Pergher

Zeolite synthesis from clay minerals





4



6



8



5



4-4



6-6



8-8



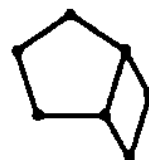
6-2



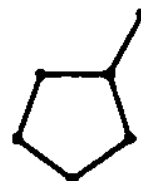
4-1



6=1



5-2



5-1



4=1



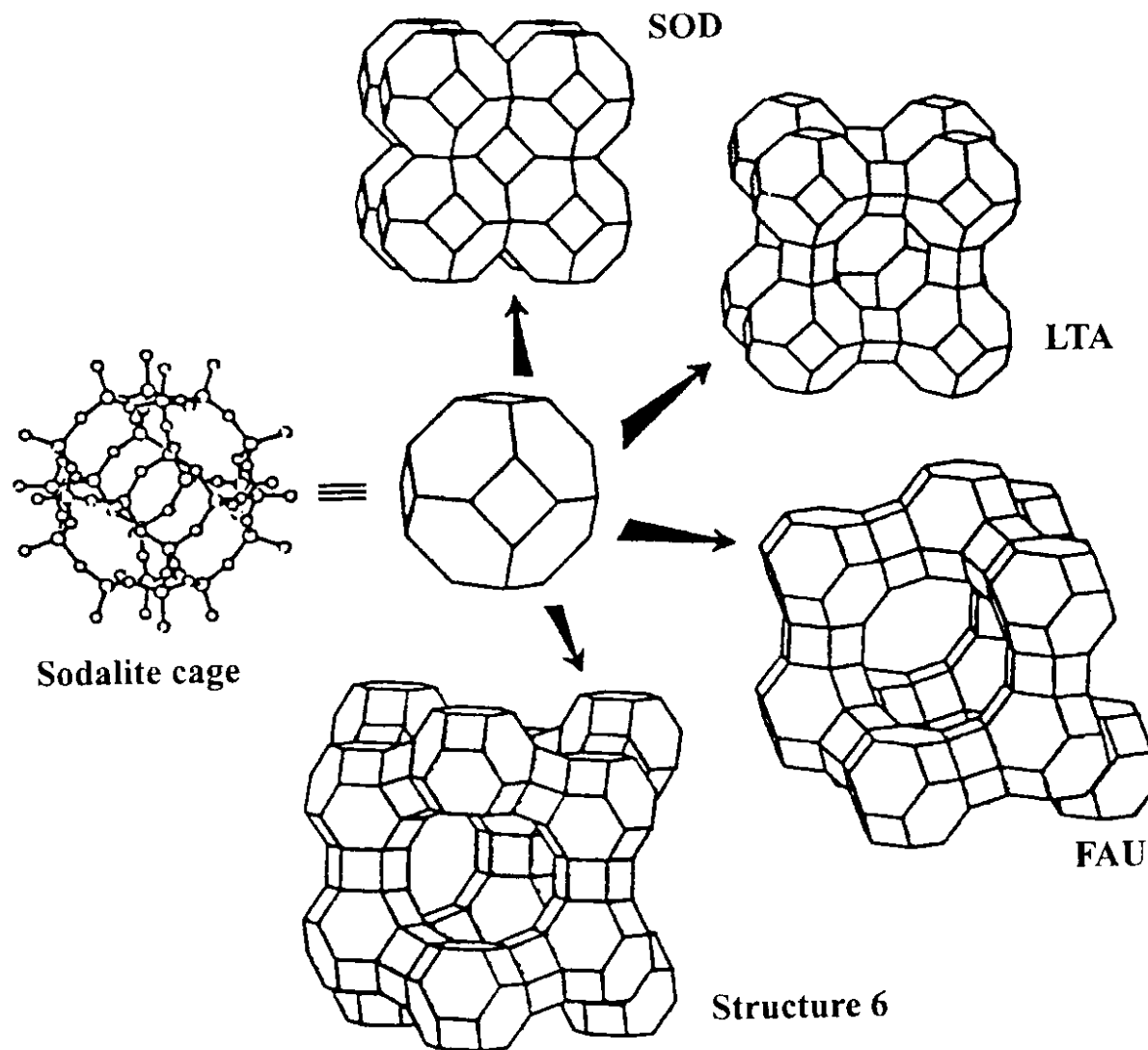
4-4=1



5-3



Spiro -5

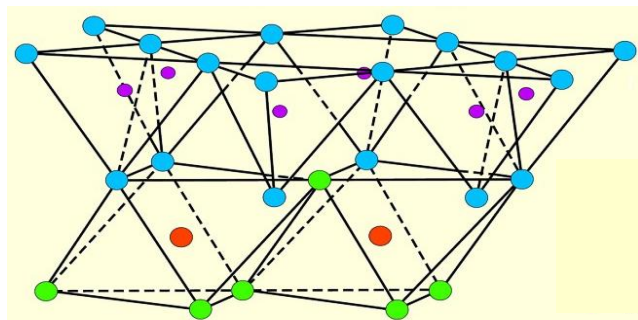


Clay Minerals

1 : 1

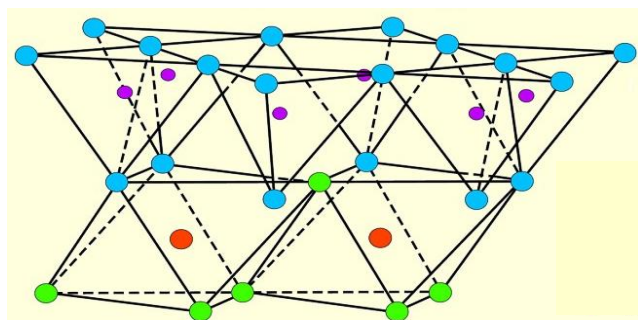
T

O



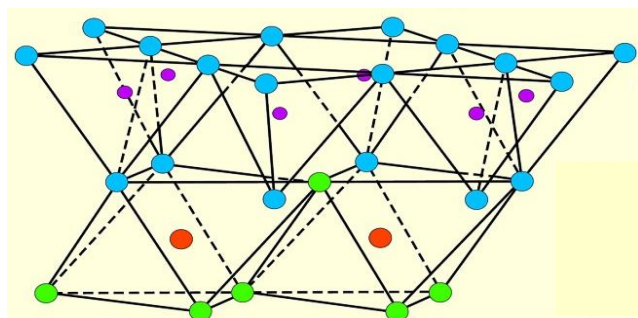
T

O



T

O



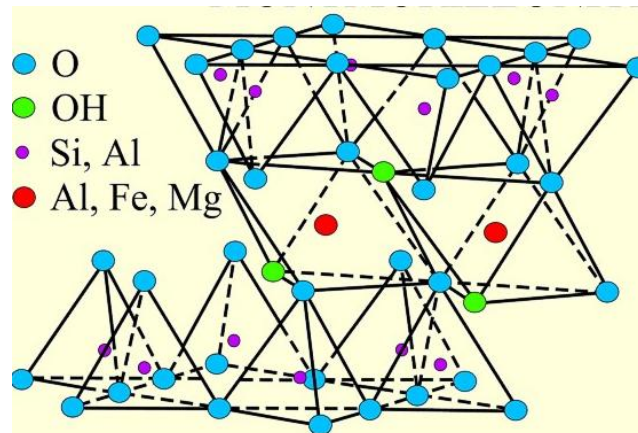
• Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)

2 : 1

T

O

T

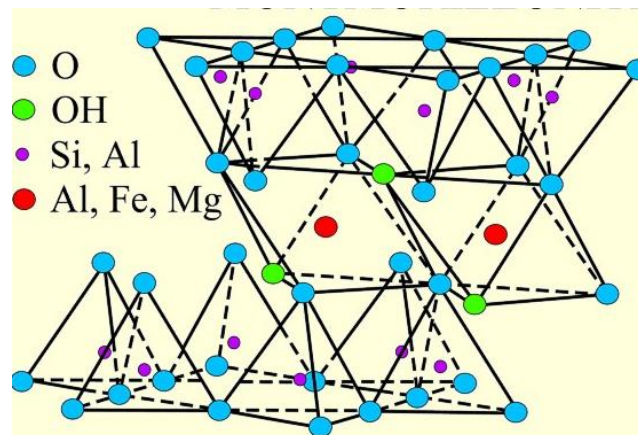


Exchangeable cations+ H_2O

T

O

T



• Smectites → Expandable Clays

Synthesis of Zeolites employing clays as Si and Al sources

1. Raw Material Characterization
2. Si and Al availability
 - Milling
 - Calcination
 - Fusion
3. Synthesis Method

Control crystallization conditions for the best conversion of raw material to final product.

Case 01: Pergher, S.B.C.; Petkowicz, D.I. ; Rigo, R.T.
Síntese de zeólitas a partir de argilas naturais. In: 14
Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas.

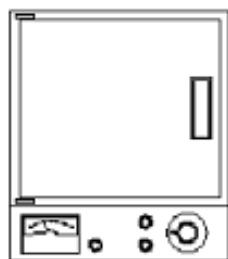
- Kaolin from Mineração Tabatinga Ltda -Tijucas do Sul – PR
- Pre-treatment at 800°C for 3h
- Reactants: Water and NaOH
- Method: Alkaline fusion

- 1g of Kaolin
- 2,5g of NaOH;
- Heat at 500°C for 3h;
- After cool, add 20mL of milli-q water;
- Fix pH entre 12 e 14;
- Heat at bubble point

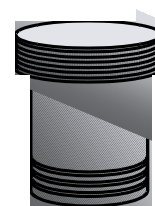


Kaolin
NaOH

500°C



Water



Autoclaves

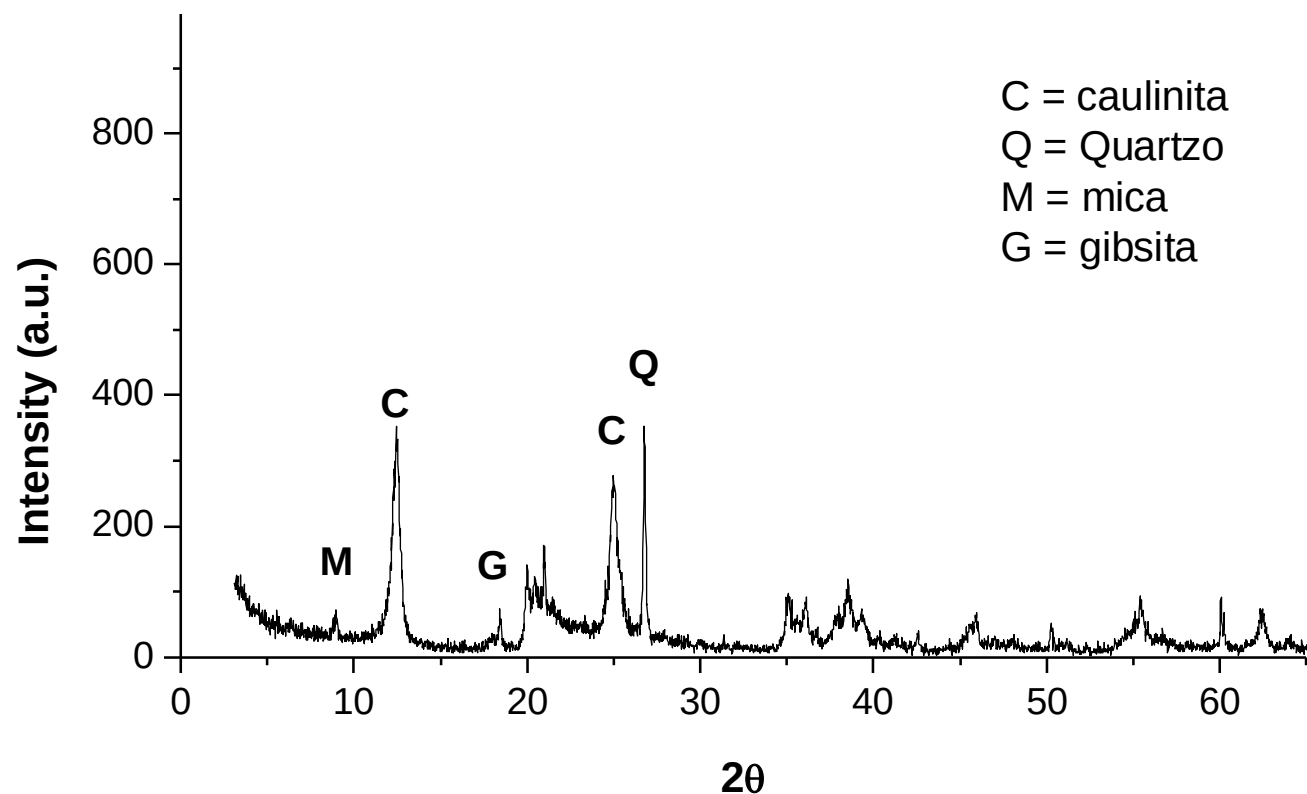
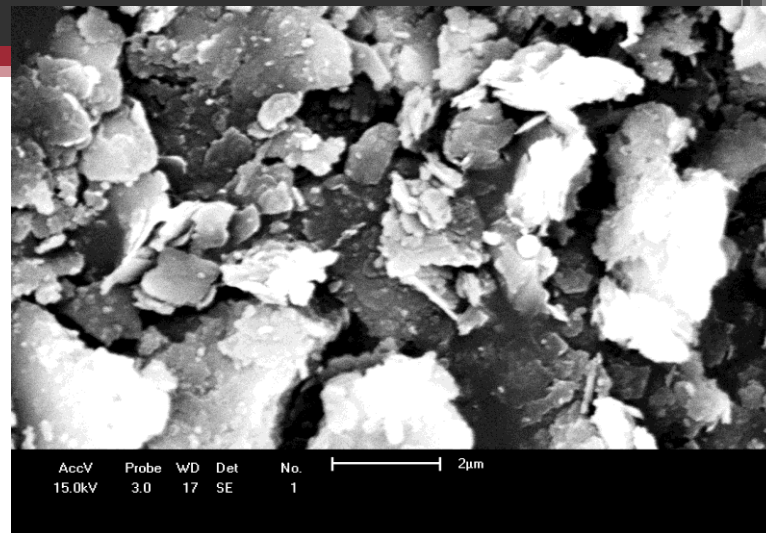


Reflux

Chemical Analysis Mineralogical Analysis

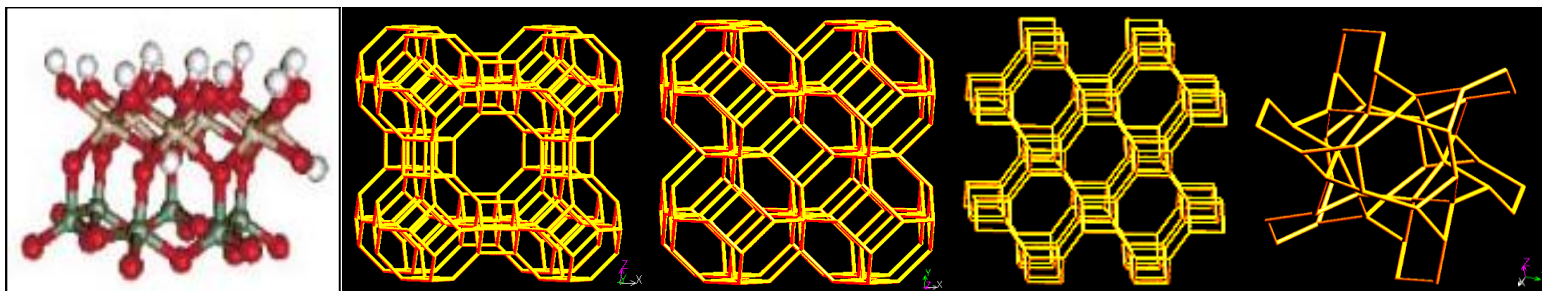
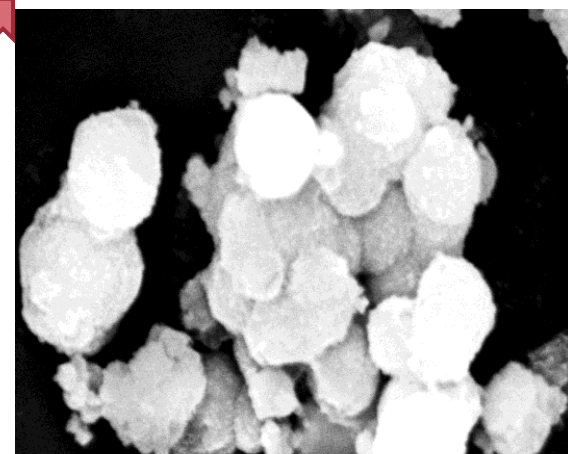
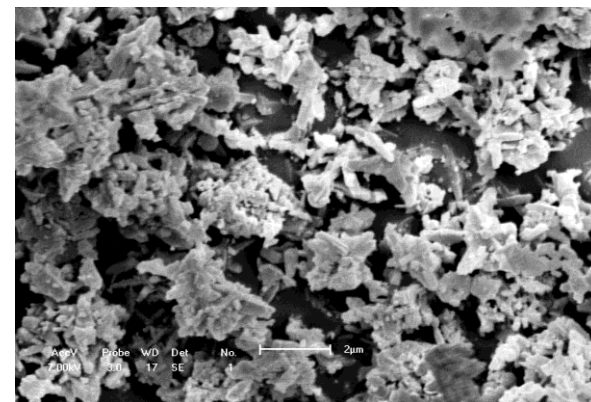
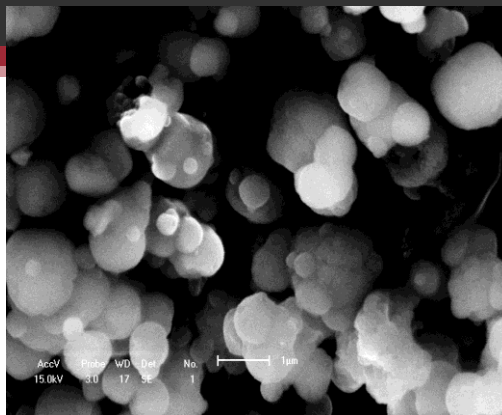
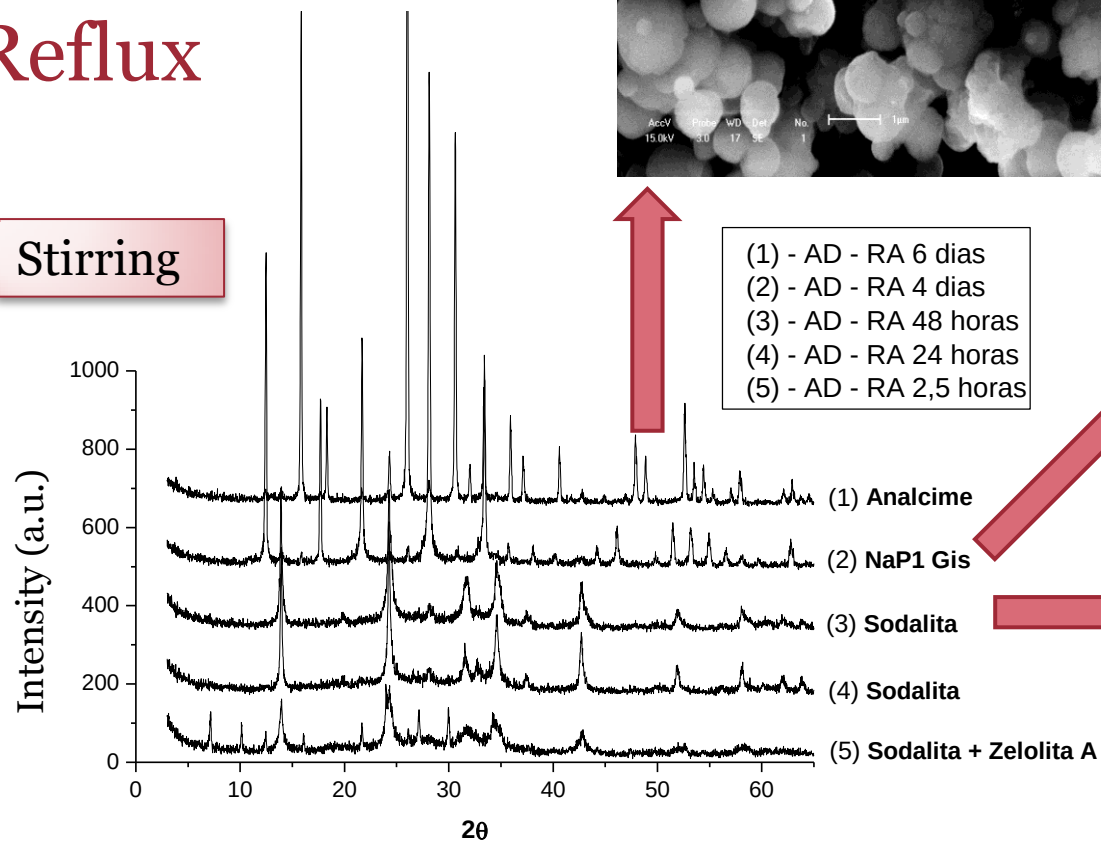
SiO ₂ (%)	44,44	Caulinita (%)	85,0
Al ₂ O ₃ (%)	37,93	Mica (%)	5,0
Fe ₂ O ₃ (%)	2,37	Quartzo (%)	6,0
MgO (%)	0,33	Gibbsita (%)	4,0
MnO (%)	0,09		
CaO (%)	0,10		
K ₂ O (%)	1,64		
Na ₂ O (%)	0,08		
P ₂ O ₅ (%)	0,08		
Zr (mg/L)	264		

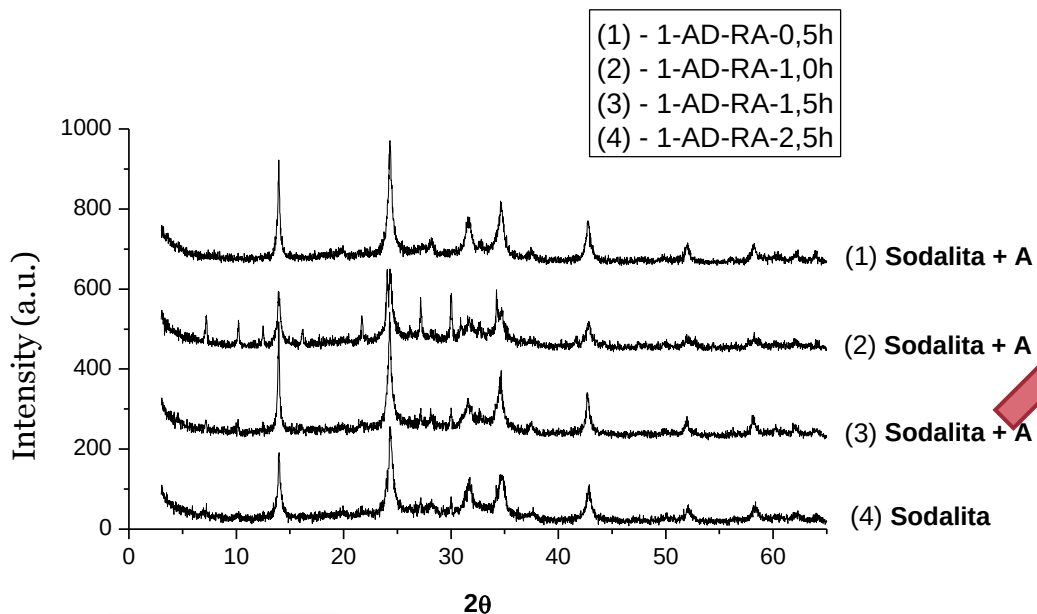
Raw Material



Reflux

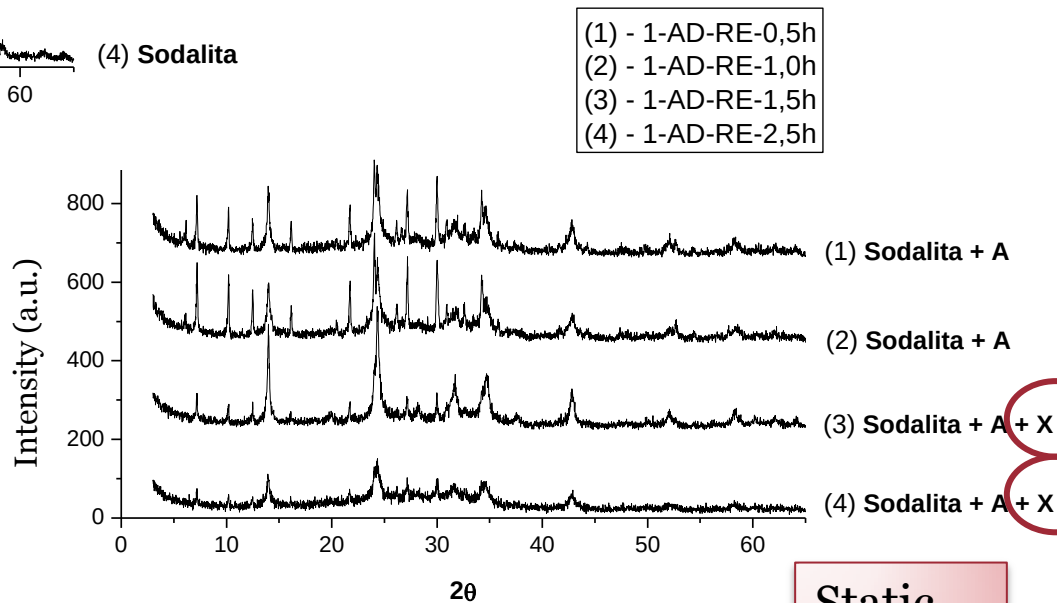
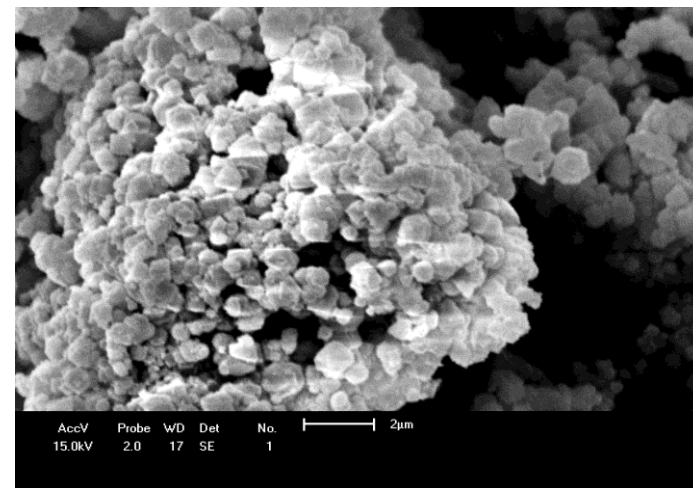
Stirring





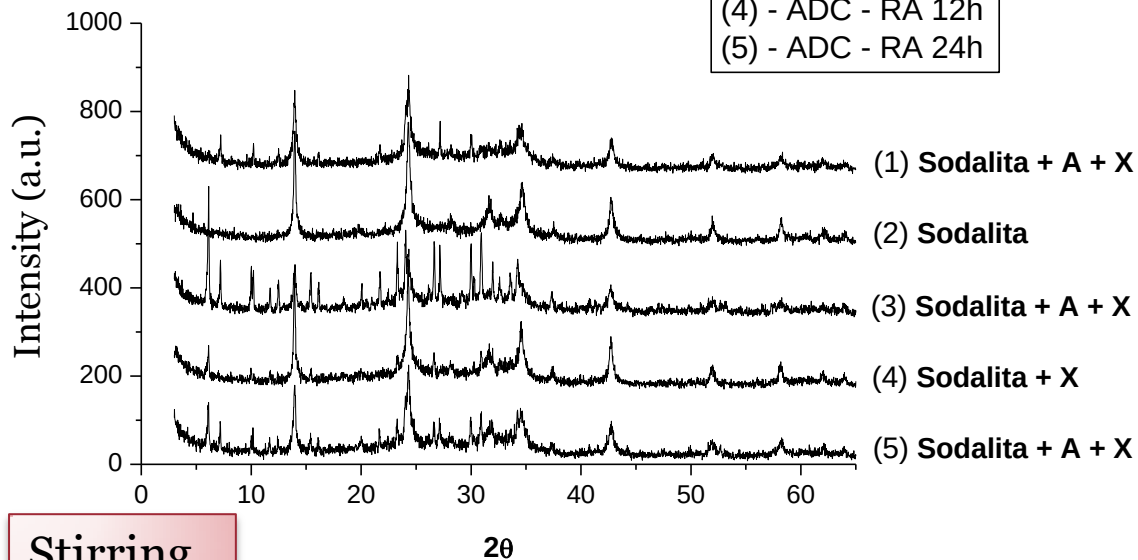
Stirring

Initial Times

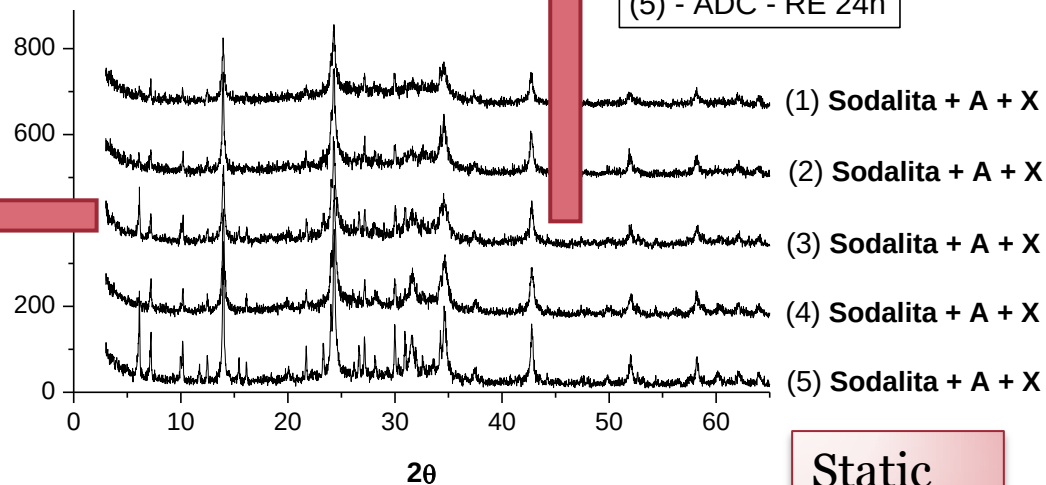
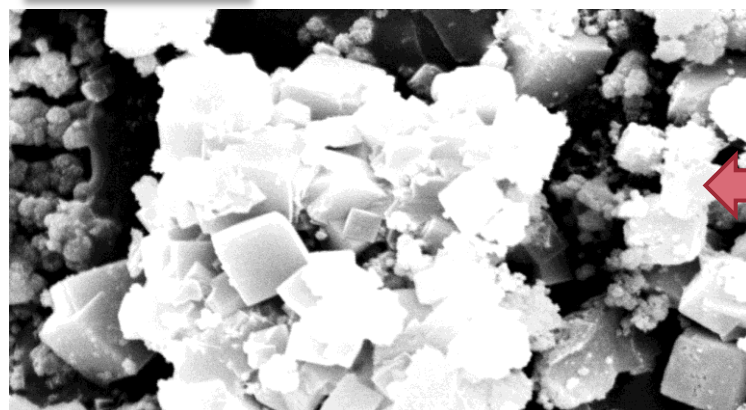
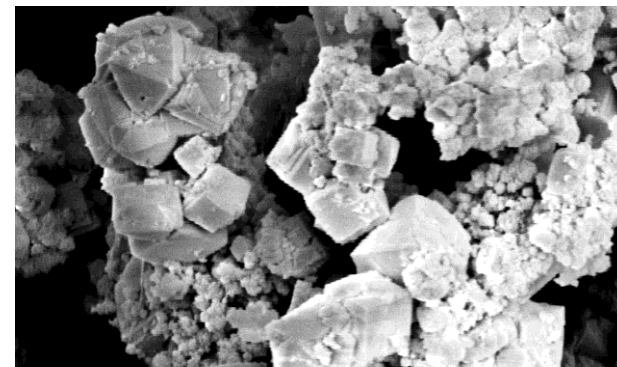


Static

Clay calcinated at 800°C

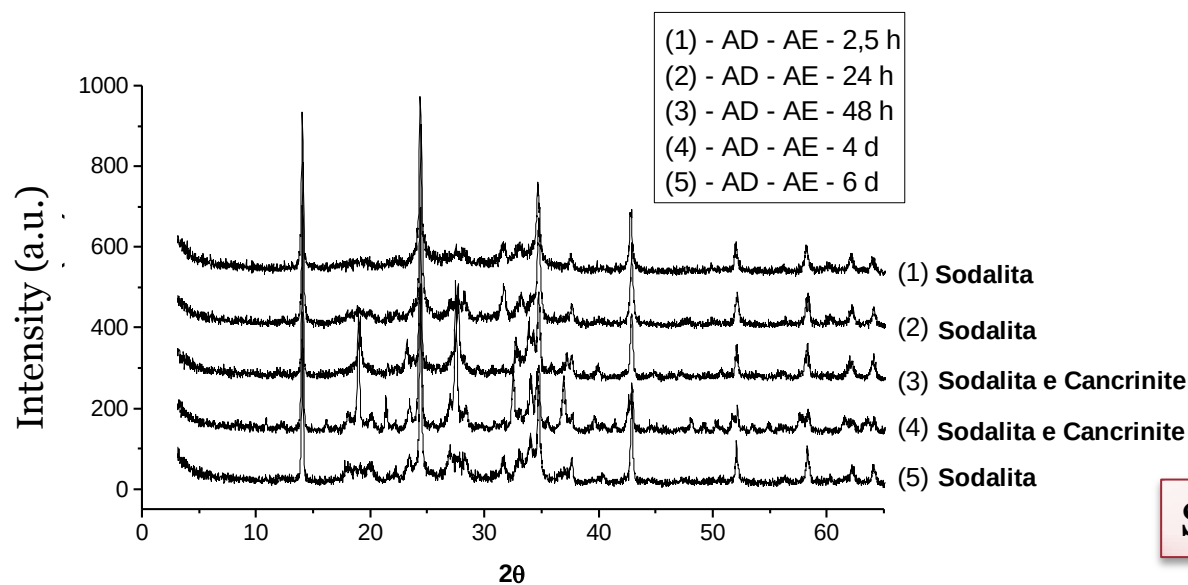
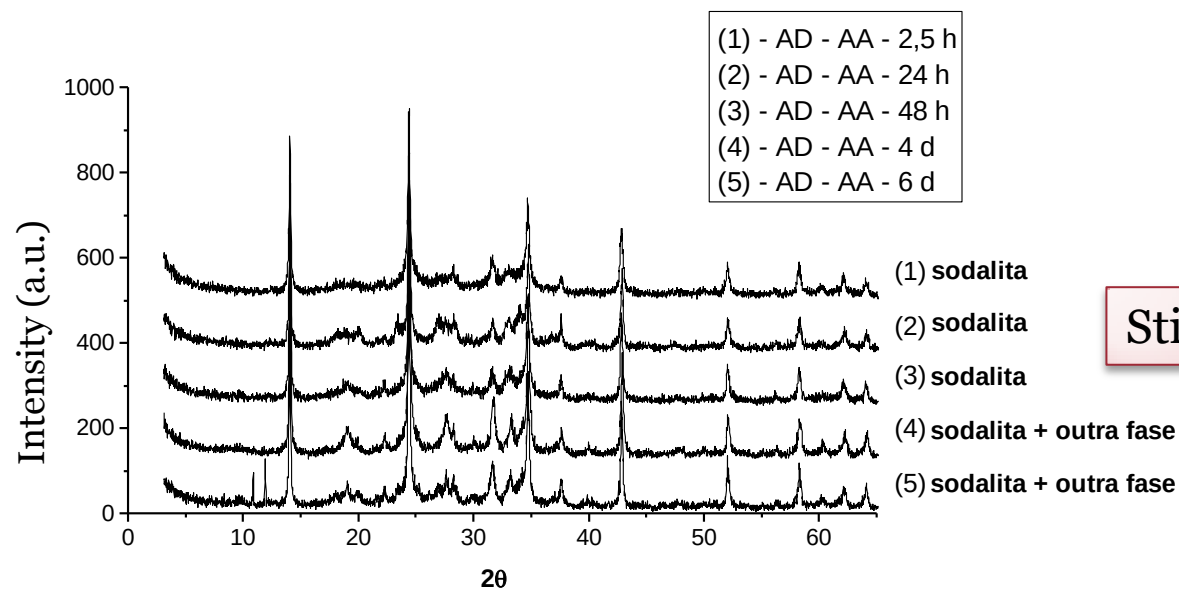


- (1) - ADC - RA 0,5h
- (2) - ADC - RA 1,0h
- (3) - ADC - RA 2,5h
- (4) - ADC - RA 12h
- (5) - ADC - RA 24h



- (1) - ADC - RE 0,5h
- (2) - ADC - RE 1,0h
- (3) - ADC - RE 1,5h
- (4) - ADC - RE 2,5h
- (5) - ADC - RE 24h

Autoclaves



Conclusion

- ✓ Controlling the synthesis process variables, particularly the synthesis time, it is possible to obtain different zeolites such as analcime, sodalite, Na P1 and with high crystallinity and purity.
- ✓ In the studied conditions was not possible to obtain crystalline phases of pure zeolite A and X, and are in heterogeneous medium with the sodalite phase (mixtures of zeolite phases).
- ✓ In view of this, it can be from a natural and abundant material in Brazil get different zeolitic materials with greater added value.

Case 2: Mignoni, M.; Detoni, C.; Pergher, S. B. C. *Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a partir de Argilas Naturais*. Química Nova, 30, (2007) 45 - 48.

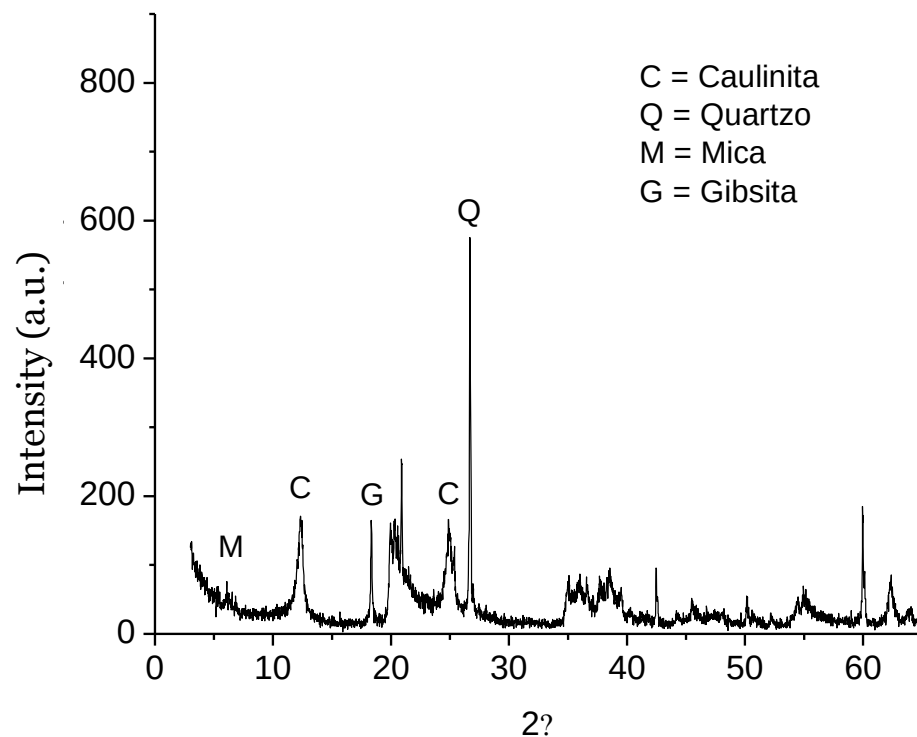
Mignoni, M.; Petkowicz, D.; Machado, N. R. C. F.; Pergher, S. B. C. *Synthesis of Mordenite using kaolin as Si and Al source*. Applied Clay Science, 41 (2006) 99 – 104.

Kaolin
Montmorillonite

ZSM-5
Mordenite

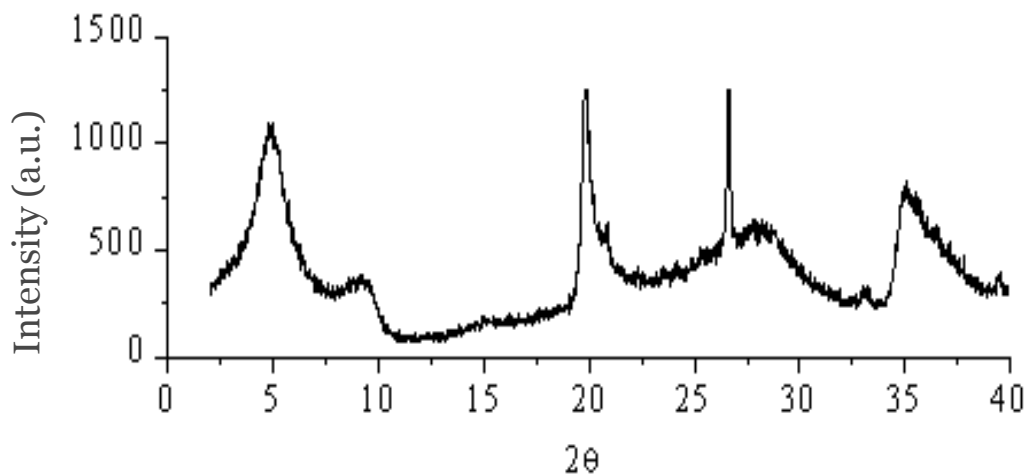
Kaolin - Mina

Chemical Analysis		Mineralogical Analysis	
SiO ₂ (%)	54,45	Caulinita (%)	79
Al ₂ O ₃ (%)	34,33	Mica (%)	4
Fe ₂ O ₃ (%)	1,43	Quartzo (%)	12
MgO (%)	0,09	Gibbsita (%)	5
MnO (%)	0,01		
CaO (%)	0,09		
K ₂ O (%)	0,21		
Na ₂ O (%)	0,05		
P ₂ O ₅ (%)	0,04		
Zr (mg/L)	785		

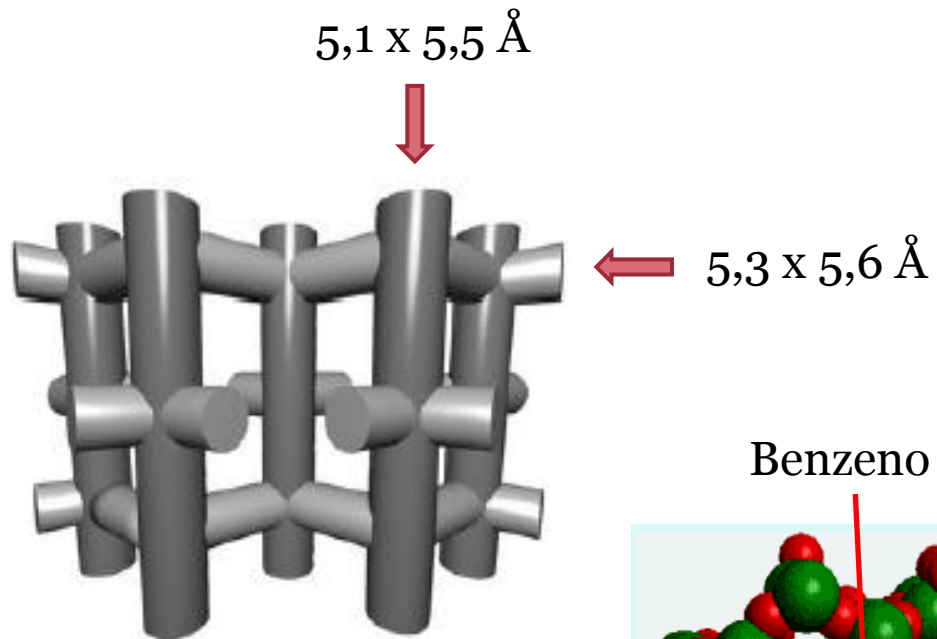
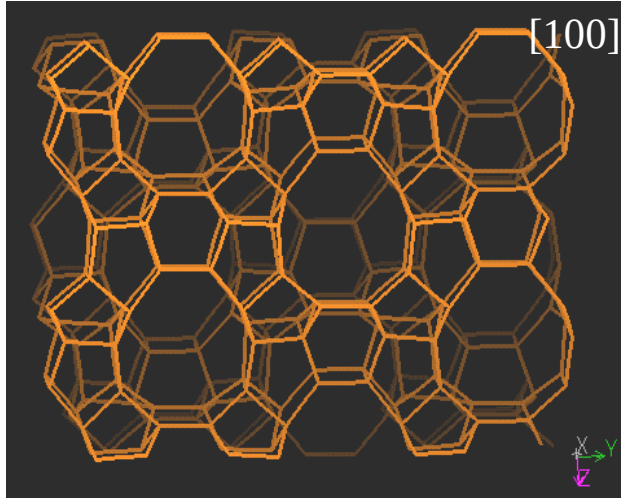
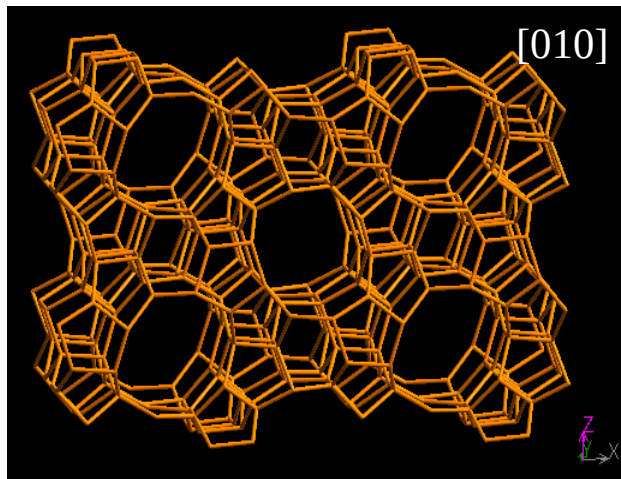


Montmorillonite

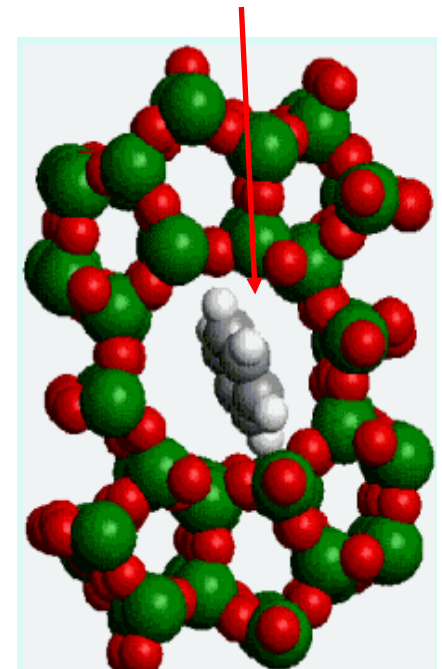
Chemical Analysis (%)	
Al ₂ O ₃	23,01
SiO ₂	60,86
CaO	2,29
FeO ₃	5,60
K ₂ O	1,10
SO ₃	0,2
MgO	6,49
Mn ₂ O ₃	0,11
TiO	0,29
P ₂ O ₅	0,06



ZSM-5



Benzeno ($5,4 \text{ \AA}$)



Gel composition for ZSM-5 Synthesis

Standard Synthesis

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 35,5

OH^-/SiO_2 0,49

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 0,02

$\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 0,10

Na/SiO_2 0,49

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 0,21

Temperature 95 °C

Time 9, 11, 13, 14 days

Lam Synthesis (3 days)

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 24

OH^-/SiO_2 0,35

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 1:60

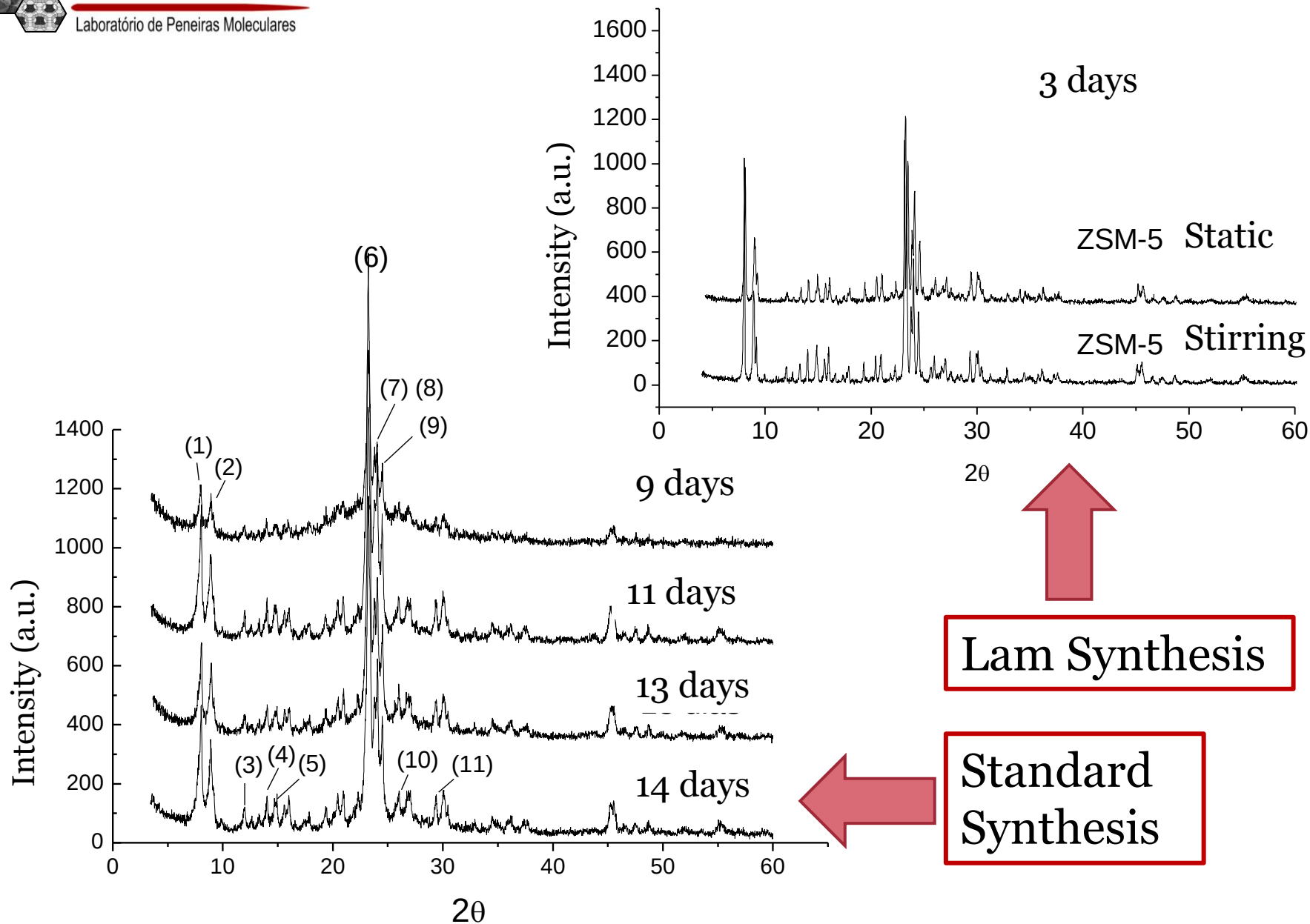
$\text{TPABr}/\text{SiO}_2$ 0,006

Na/SiO_2 0,35

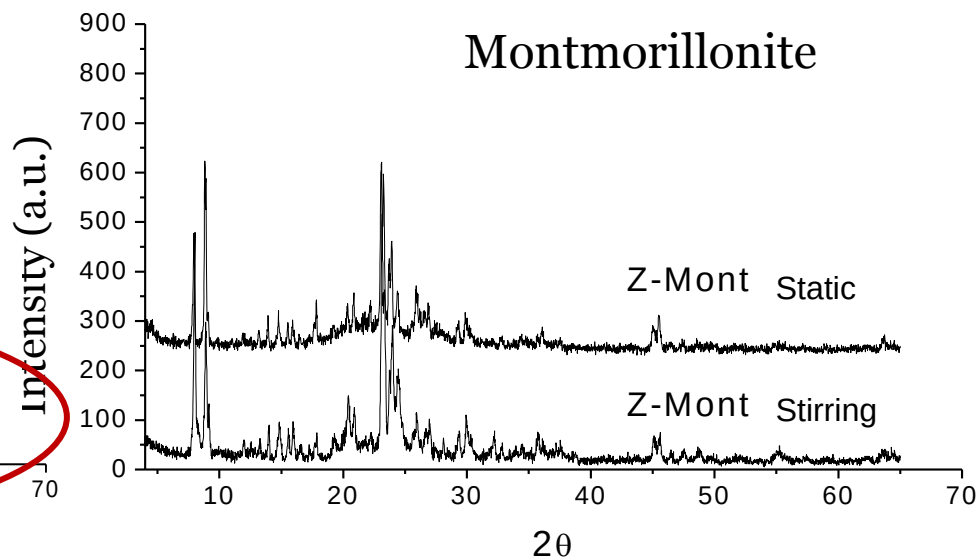
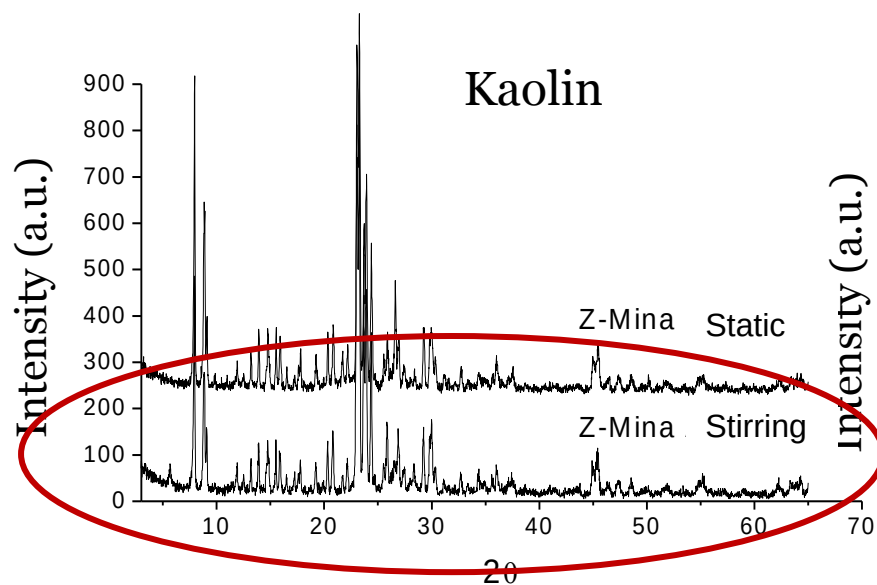
$\text{Alcohol}/\text{SiO}_2$ 2

Temperature 150 °C

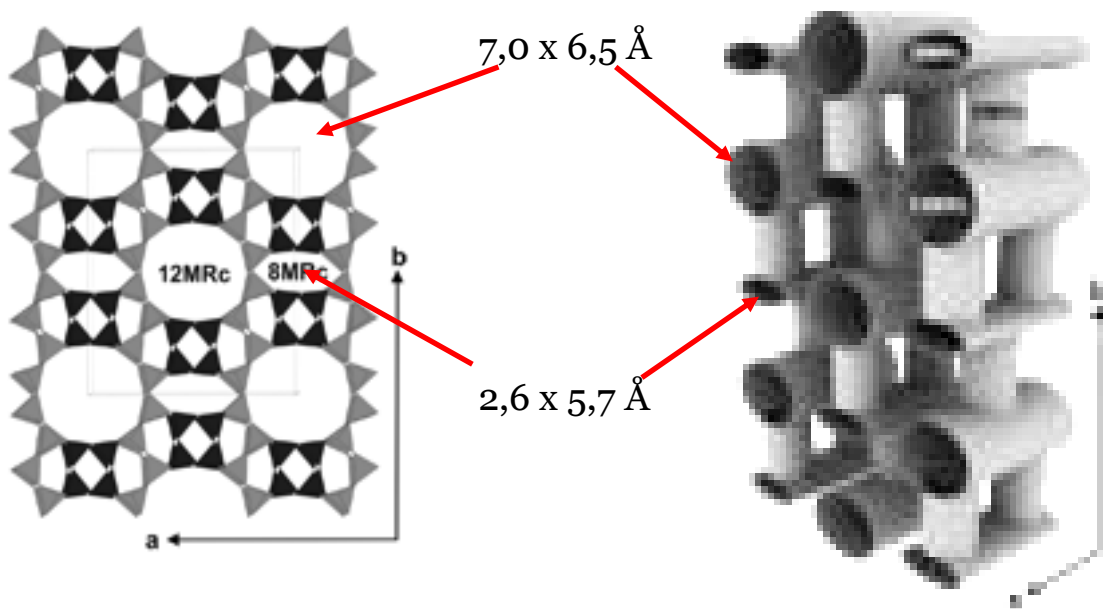
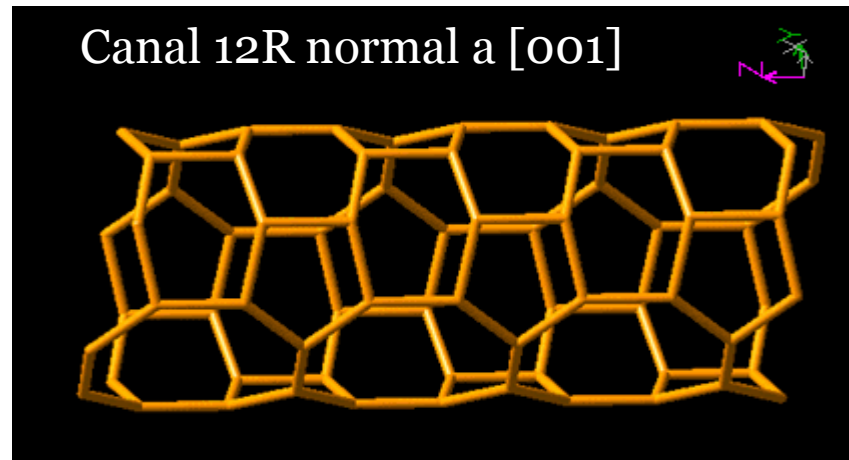
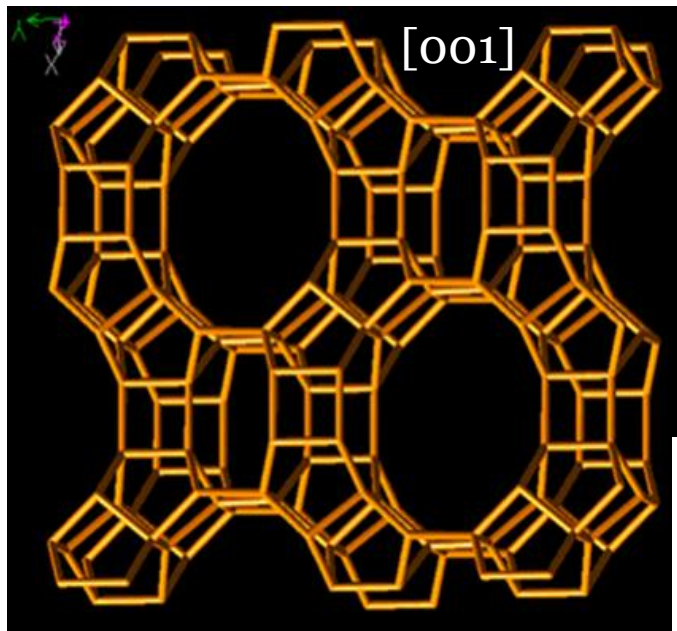
Time 3 days

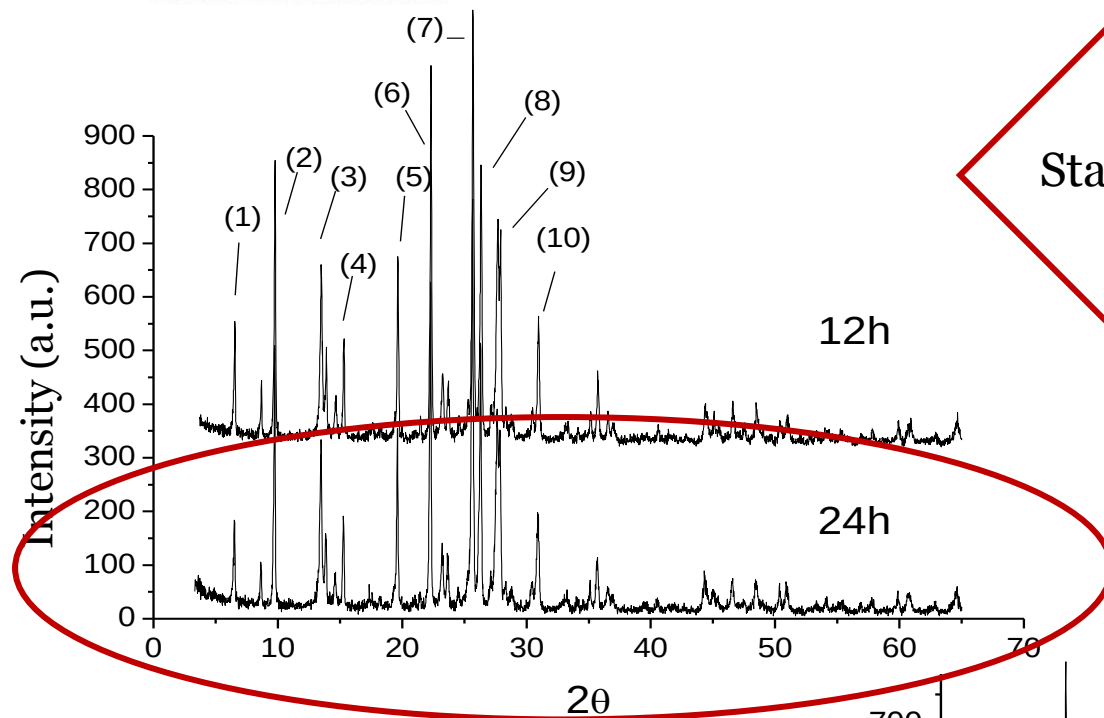


Lam Synthesis (g)		Kaolin (g)		Montmorillonite(g)	
SiO ₂	9,0	SiO ₂	8,65	SiO ₂	8,33
NaOH	2,064	NaOH	2,04	NaOH	2,06
Na Alum.	0,455	Clay	0,75	Clay	1,116
TPABr	0,24	TPABr	0,24	TPABr	0,258
Alcohol	13,82	Alcohol	13,82	Alcohol	13,82
Water	64,85	Water	64,91	Water	64,57



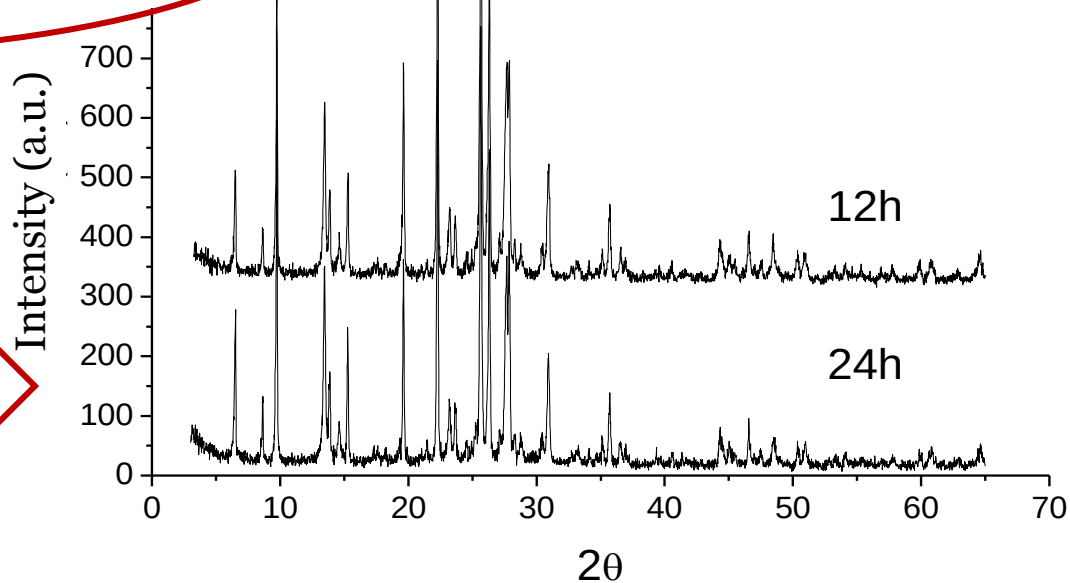
Mordenite



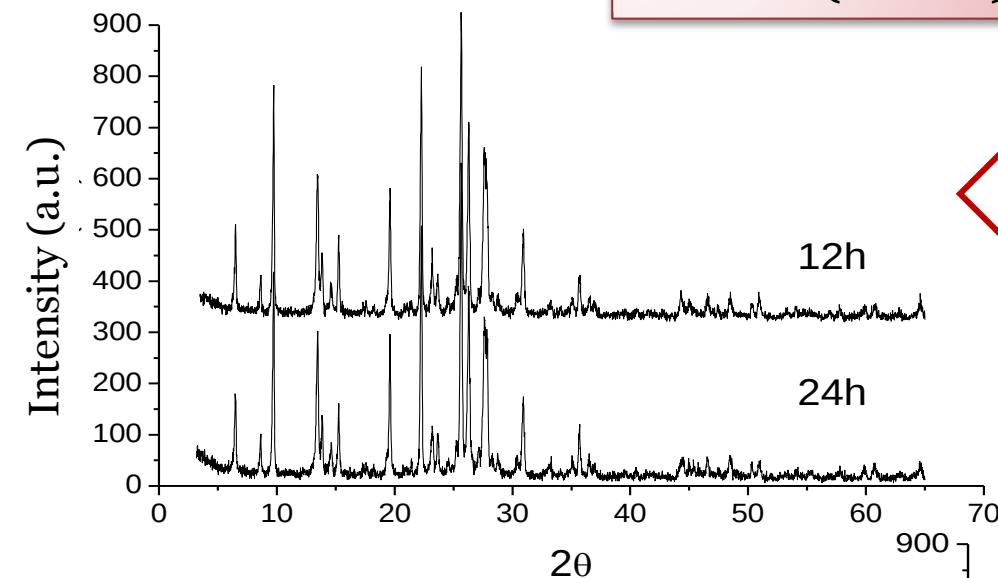


Standard Synthesis With Seed

Standard Synthesis Without Seed

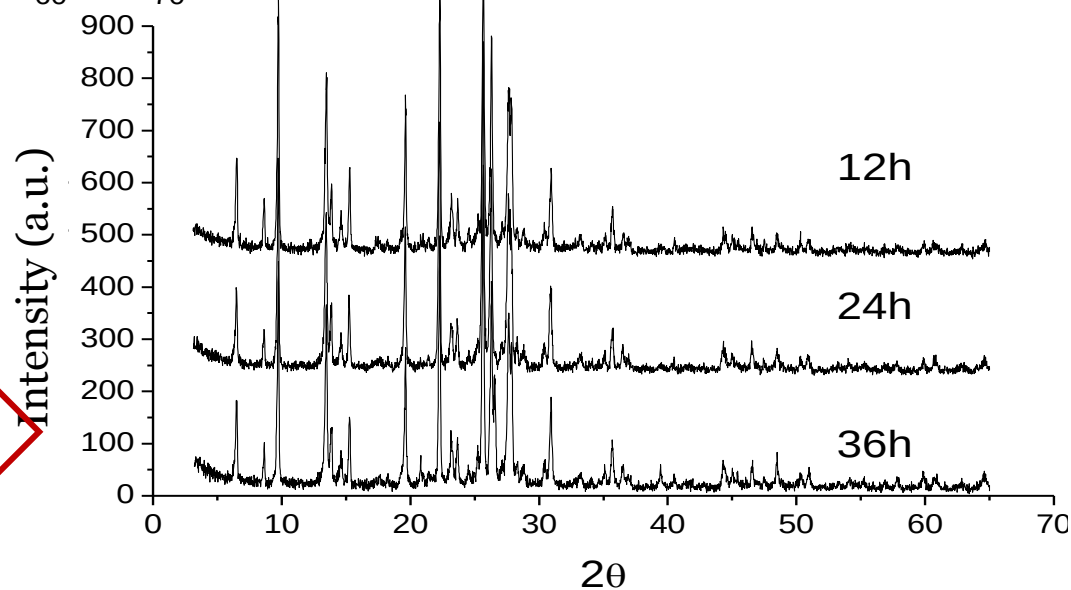


Kaolin(Mina)



Synthesis using natural kaolin
With Seed

Mordenite OK



Synthesis using natural kaolin
Without Seed

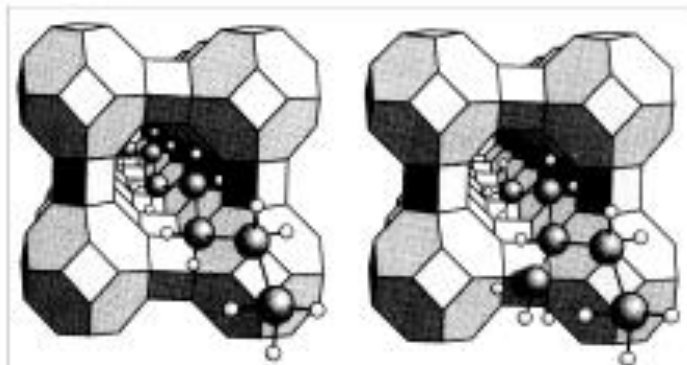
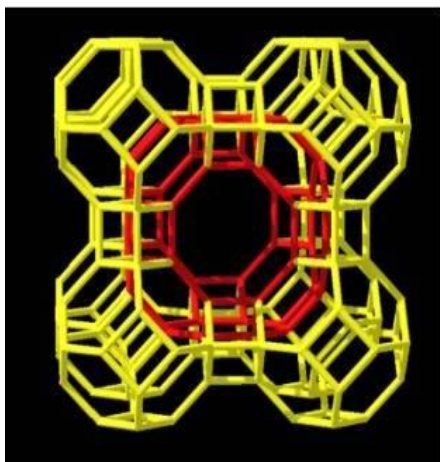
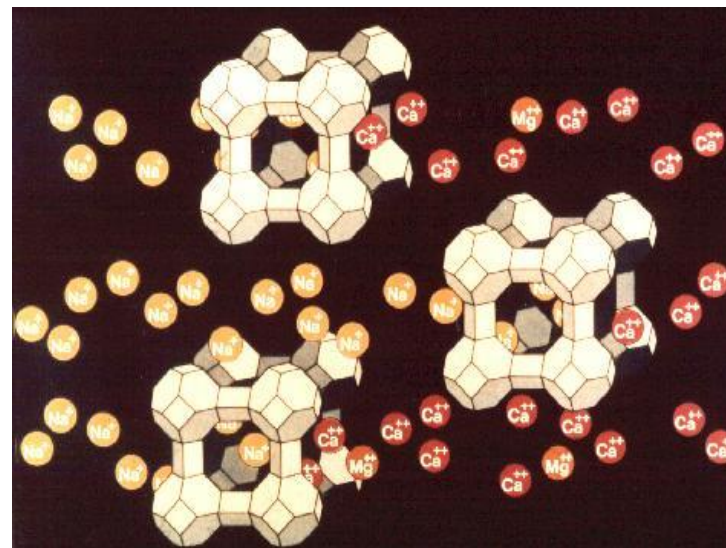
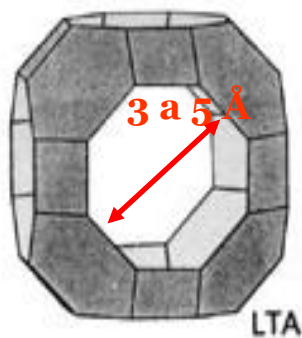
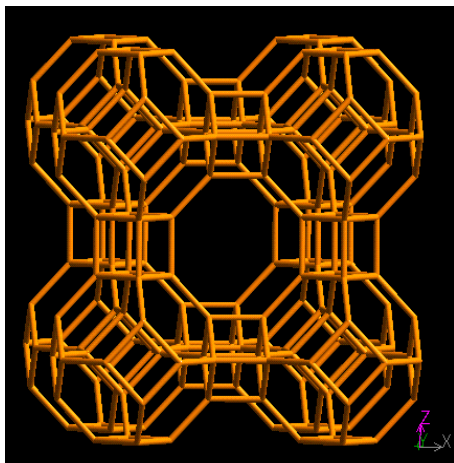
Conclusion

- ✓ It is possible to direct the synthesis of a zeolite using clay minerals by varying the specific conditions of synthesis in a reproducible manner.
- ✓ The seed addition directs the synthesis obtaining single phase and in less time.

Case 3: A new procedure for a zeolite synthesis from natural clays Reus T. Rigo; Sibeles B. C. Pergher; Diego I. Petkowicz; João H. Z. dos Santos. *Quím. Nova*, 32 (2009) 21 – 25.

- New method (not alkaline fusion)
- Adaptation of standard recipes of A Zeolite
- Kaolin as Al and Si sources

A Zeolite



Linear
molecules

Branched
molecules

Iza Standard Synthesis

- (1) [80 g water + 0.72 g sodium hydroxide], mix . Divide into two equal volumes.
- (2) [V1 + 8.26 g sodium aluminate], mix .
- (3) [V2 + 4.47 g SiO_2 + 0.72g NaOH], mix .
- (4) [(2) + (3)], pour silicate solution into aluminate solution quickly and mix until homogenized.

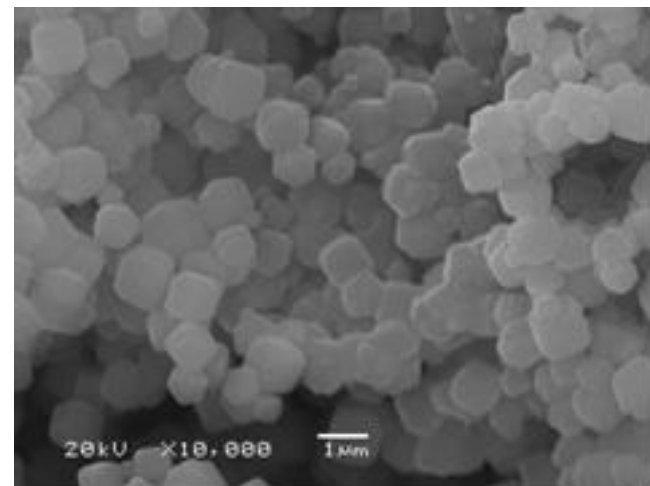
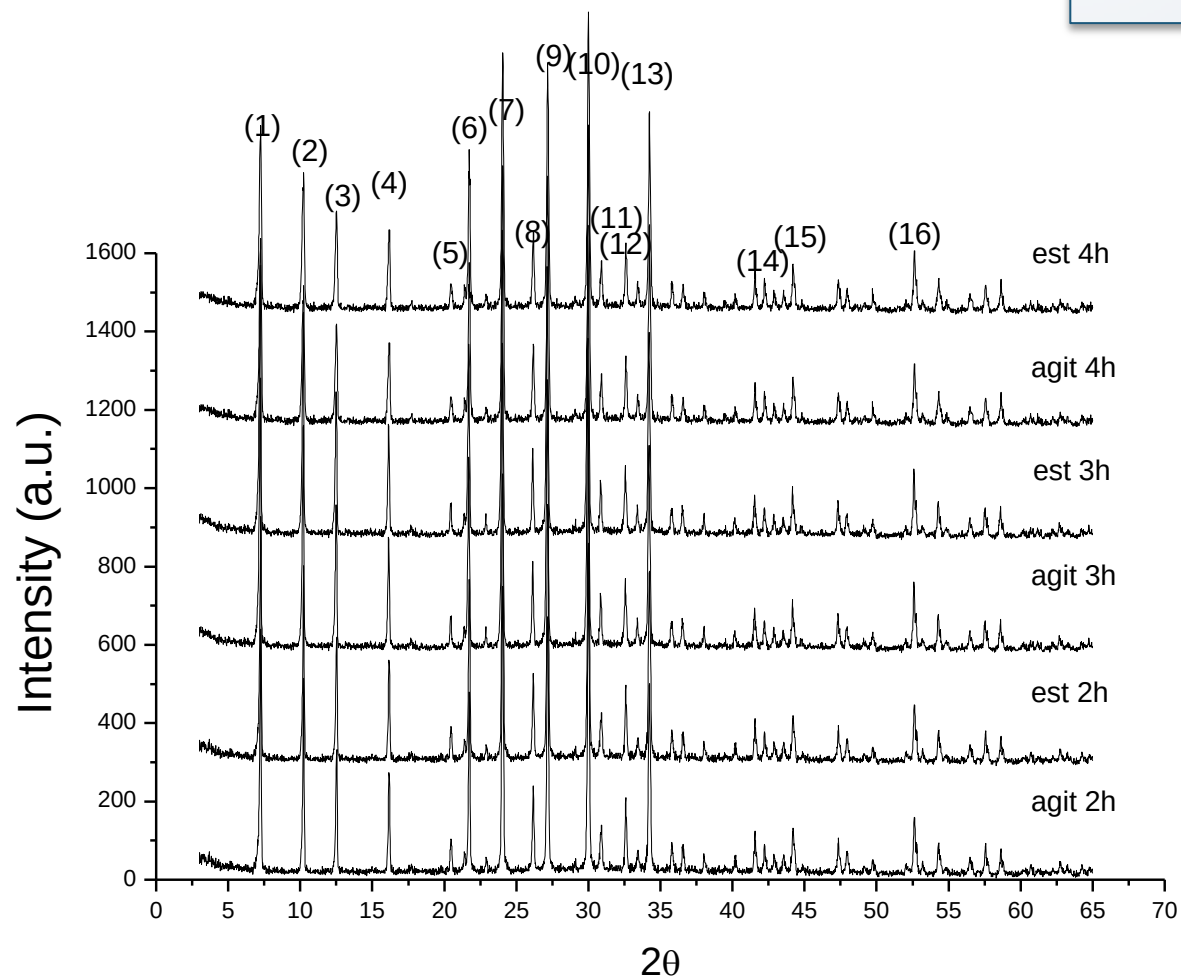
Conditions of crystallization: Static or stirring; 100°C and 2 - 4 hours.

Synthesis using kaolin

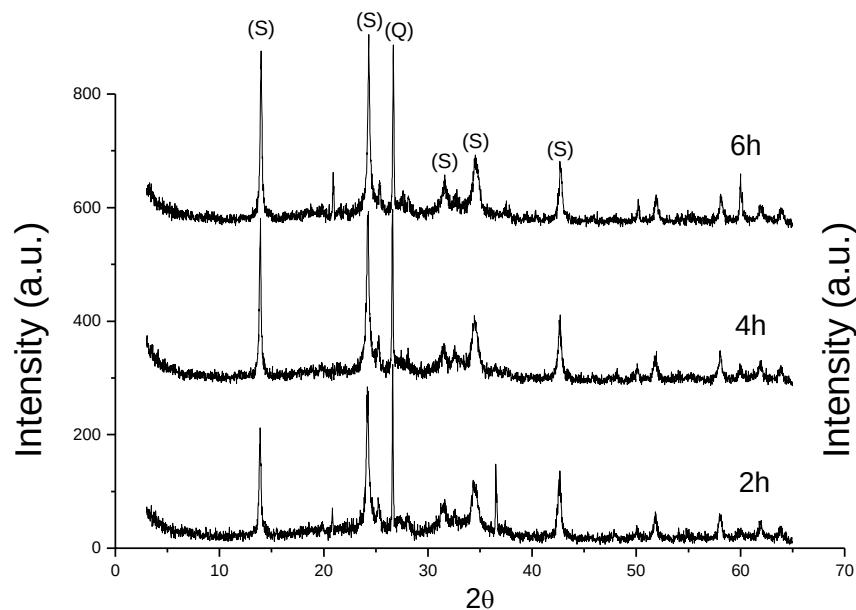
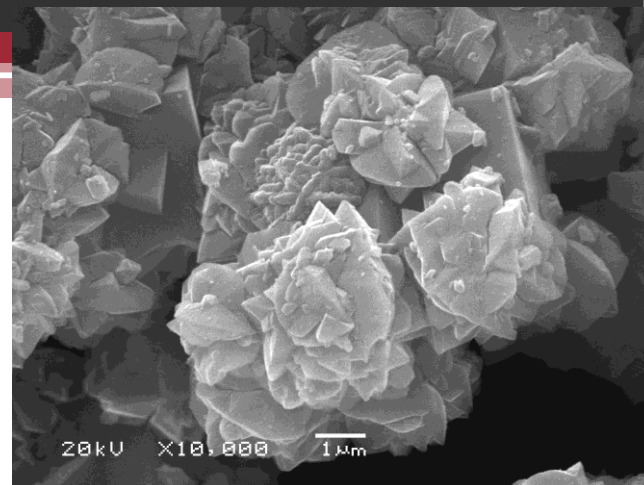
In place of SiO_2 , it was added clay (8.22 g) and the amount of sodium aluminate was 3.15 g.

Kaolin (Mina) was used in its natural form and after calcination at 900° C for three hours.

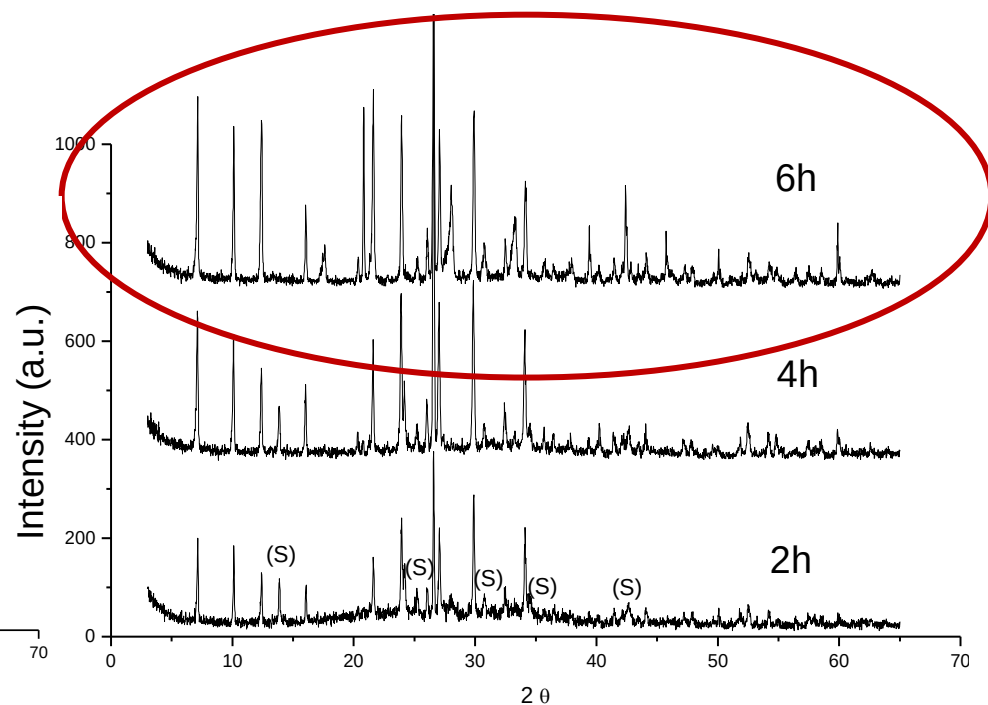
IZA Synthesis



Synthesis with clay



Using Natural Clay

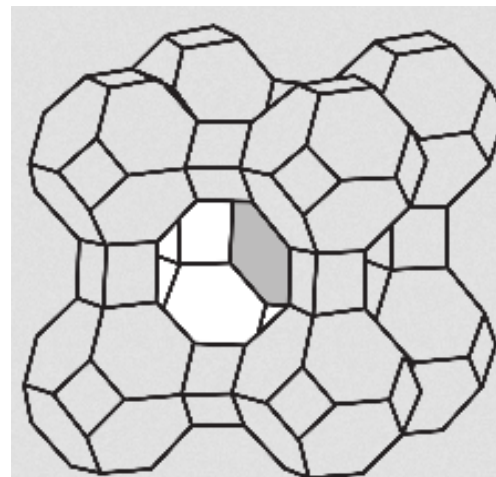
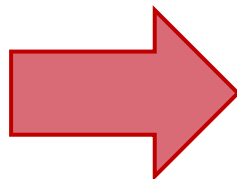
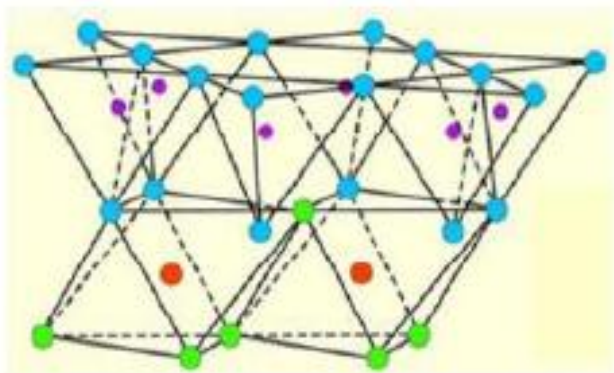


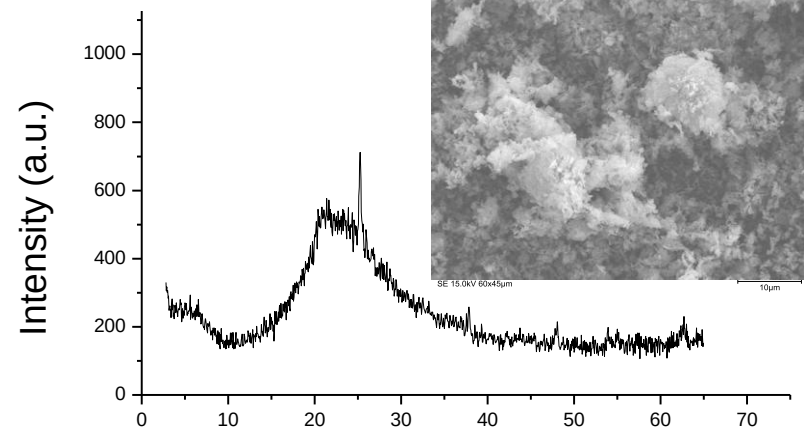
Using calcinated Clay

Conclusion

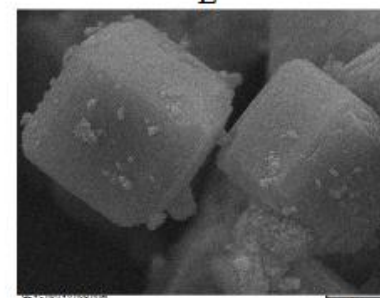
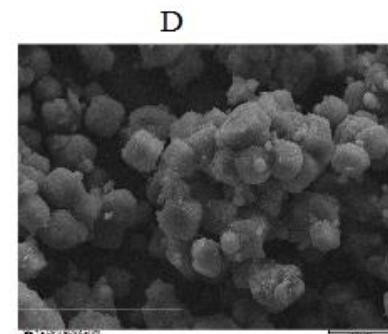
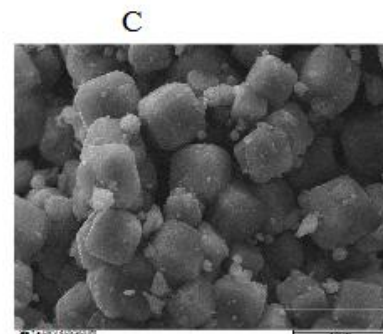
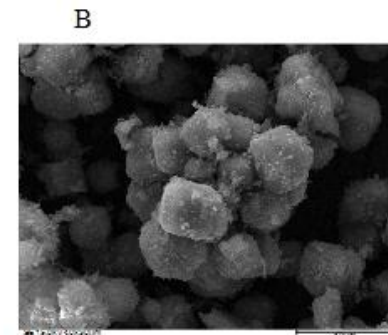
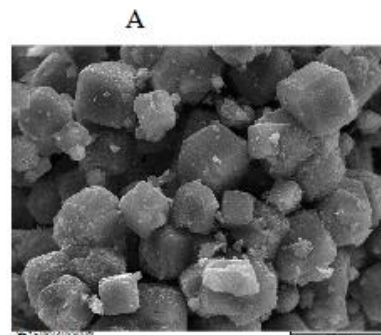
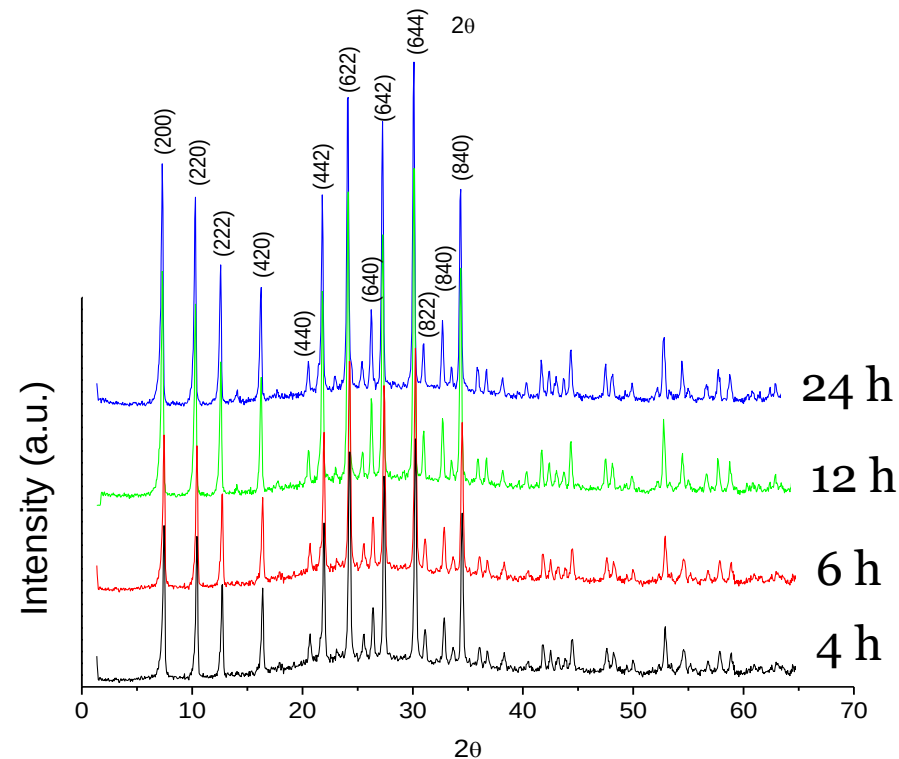
- ✓ The zeolite was obtained through a new route based on standard synthesis IZA, using clay as sources of silicon and aluminum.
- ✓ The natural clay leads to phase sodalite, while calcinated clay leads to phase A.
- ✓ Using the procedure was possible to synthesize zeolite A with high purity from clays.

Case 4: Síntese da Zeólita A com elevado grau de ordem estrutural a partir de um Rejeito de Caulim da região do Jari – S. H. da Silva Filho; L. Bieseki; A. A. B. Maia; S. B. C. Pergher – submitted - Rev. Cerâmica
The A zeolite synthesis employing Amazon kaolin waste – S. H. da Silva Filho, L. Bieseki, A. R. da Silva, A. A. B. Maia, R. A.S. San Gil, S. B. C. Pergher - Submitted - Mat. Research.



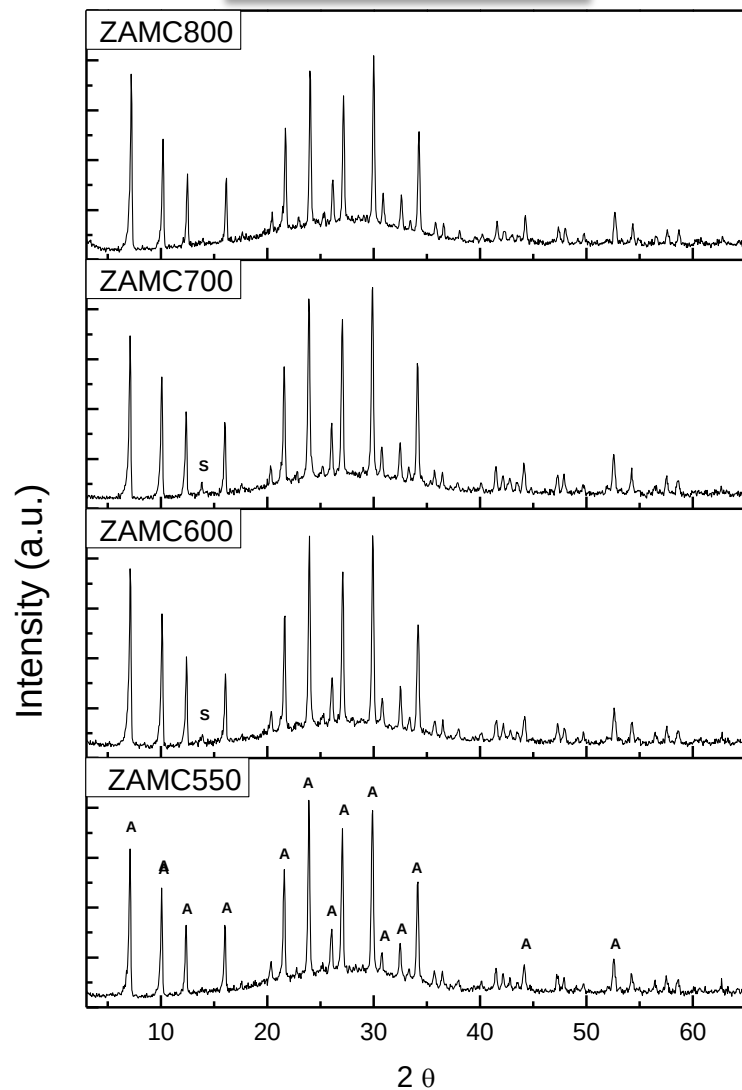


Metakaolin - Jari
Kaolin calcinated at
 600°C for 2h

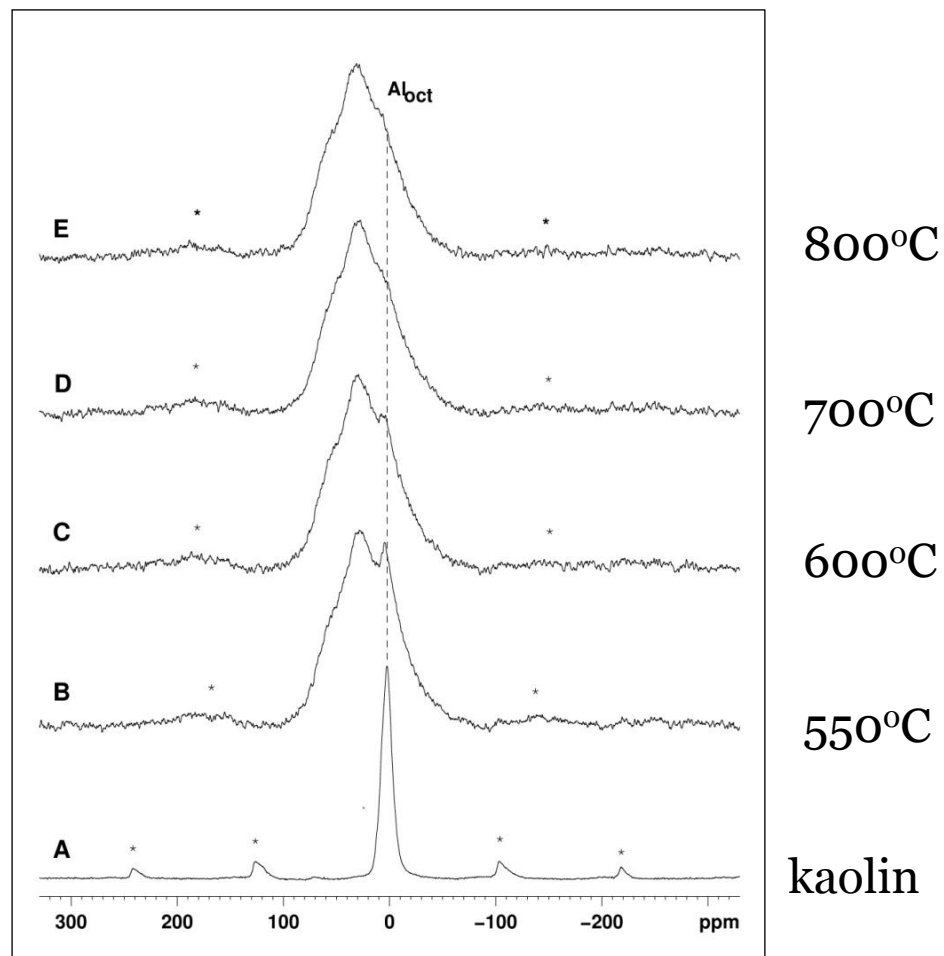


A Zeolite OK

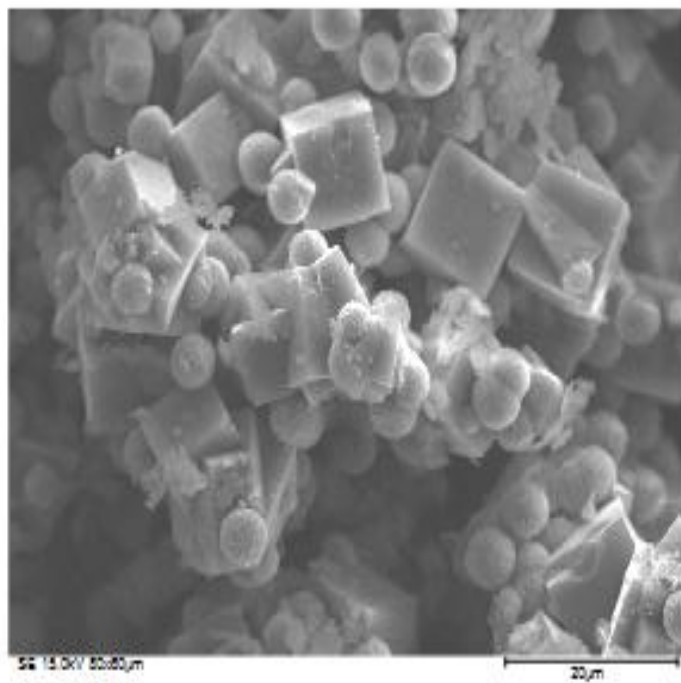
A Zeolite OK



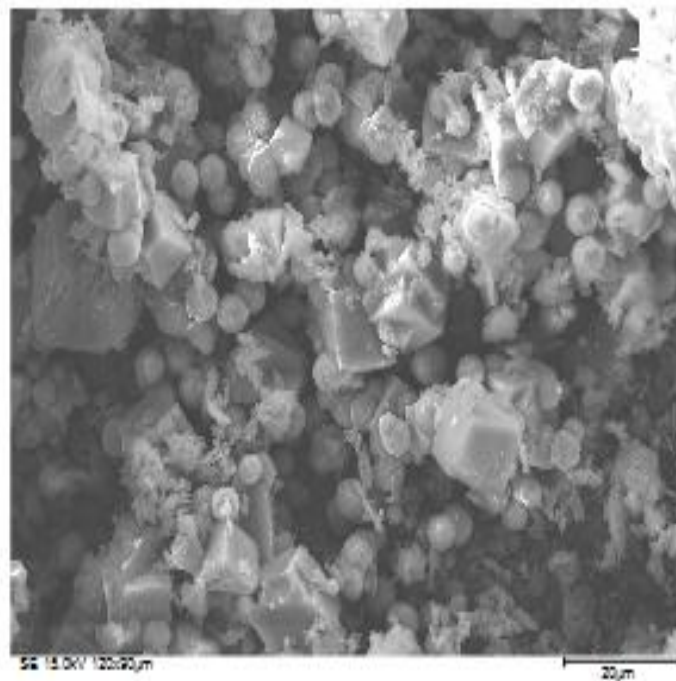
Kaolin calcinated at different temperatures (residue of paper covering)



A



B



Zeolites A + Sodalite

Conclusion

- ✓ It is necessary study the calcination temperature.
- ✓ When kaolin transforms into metakaolin during calcination process, Octahedron aluminum transform into tetrahedral aluminum.
- ✓ The crystallization time influences positively on the increase of crystallinity.

Case 5: Study on the ratio NaOH/metakaolin and crystallization time for zeolite A synthesis from kaolin by using statistical design.

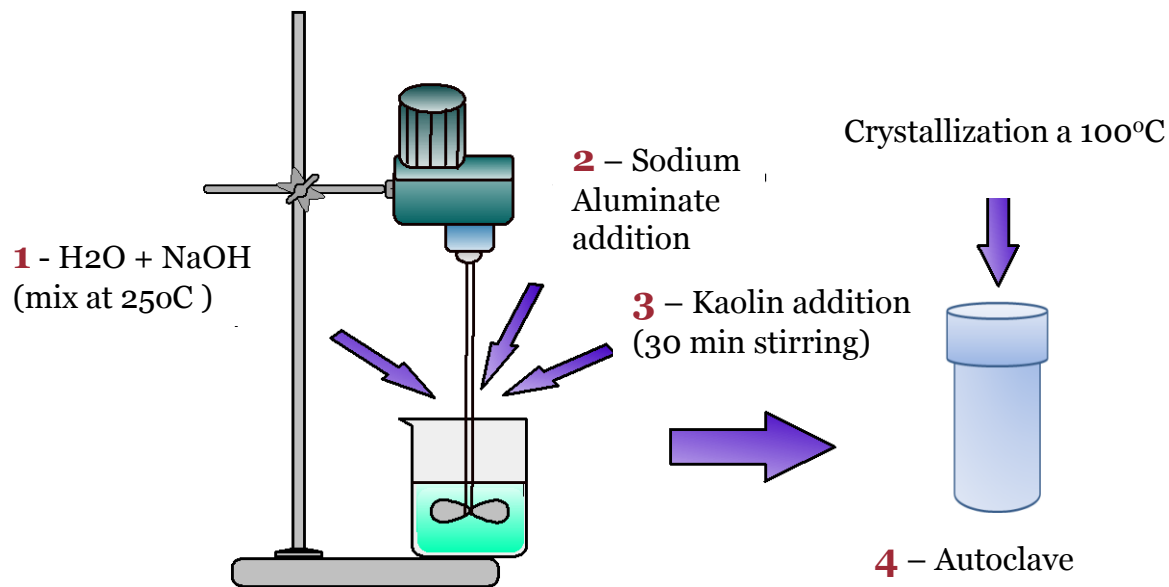
– Severino Higino da Silva Filho; Lindiane Bieseki; Ana Aurea B. Maia; Helen Treichel; Rômulo Angelica Simões ; Sibeles Berenice Castellã Pergher - Submitted - Mat. Research.

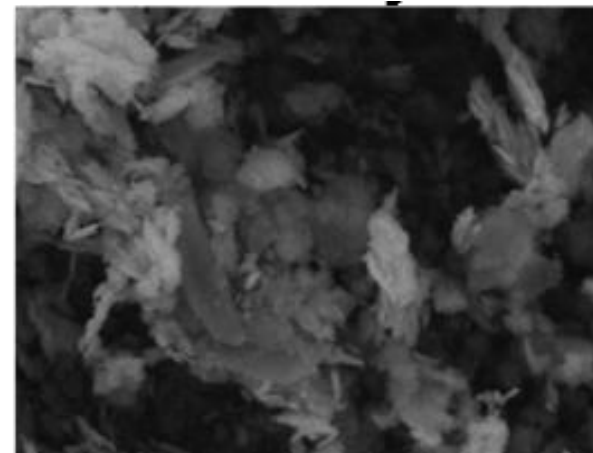
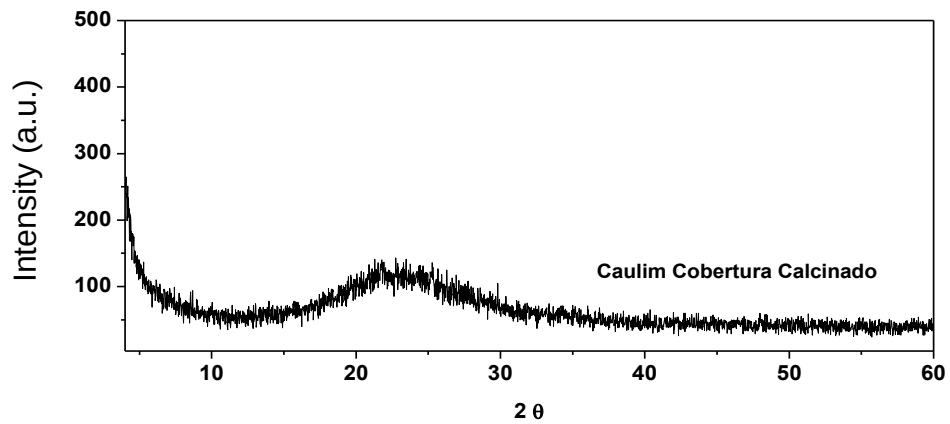
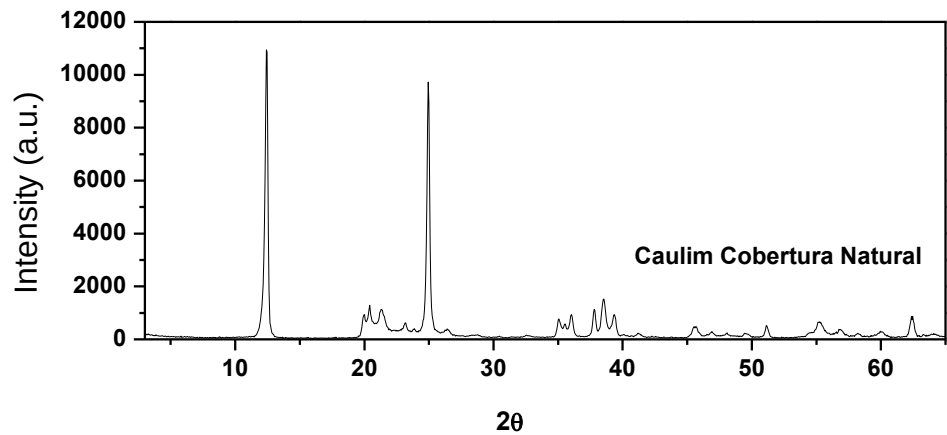
Kaolin
Calcinated at 700°C for 2h
Studied variables:
Ratio NaOH/Kaolin
Crystallization Time

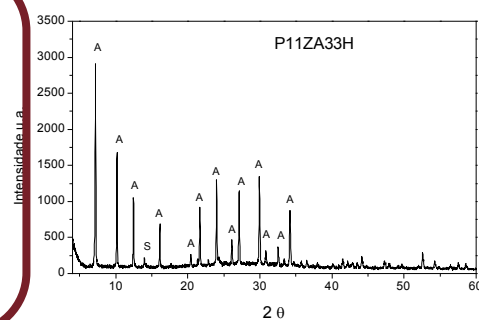
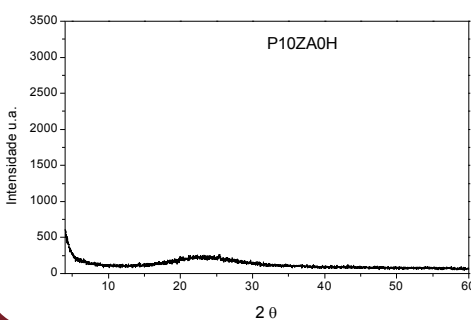
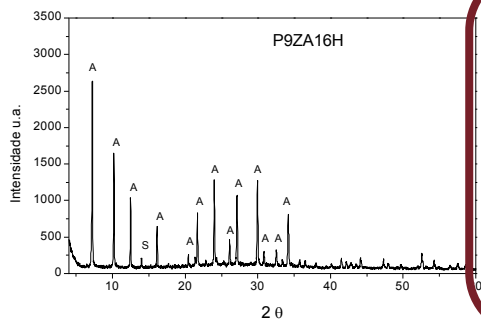
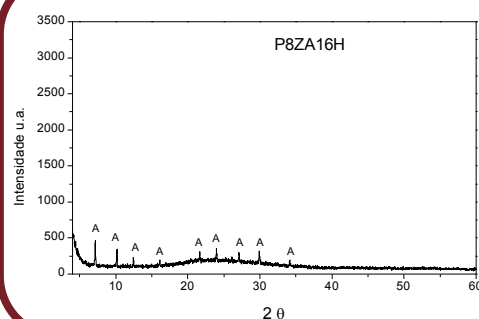
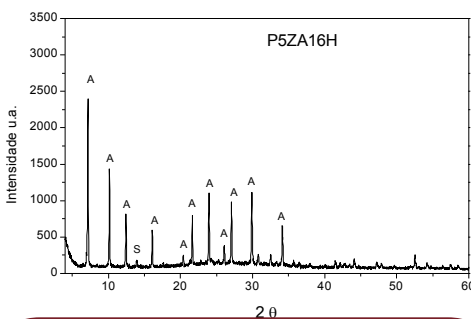
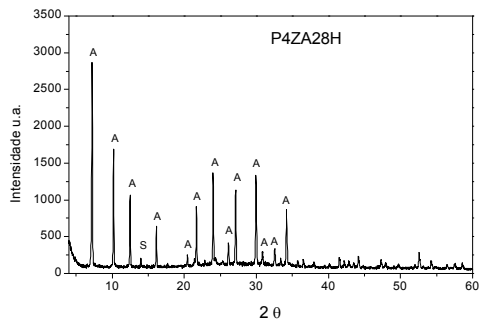
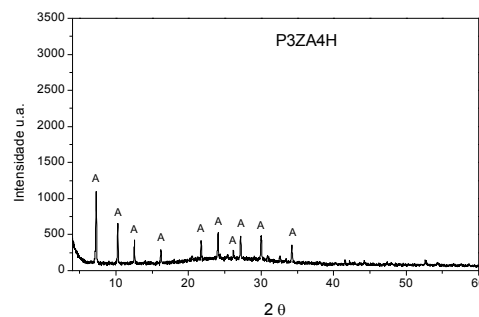
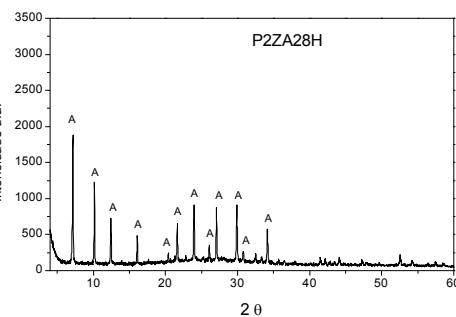
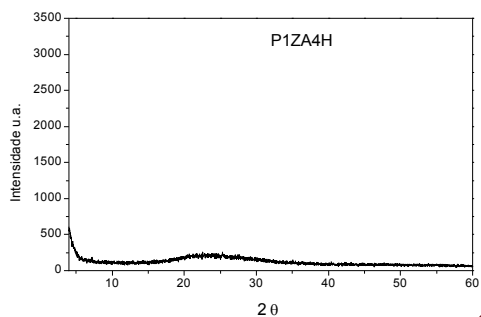
Statistic Desing

Experimentos	Tempo de Cristalização	Razão NaOH/Caulim
P1ZA4H	-1	-1
P2ZA28H	-1	+1
P3ZA4H	+1	-1
P4ZA28H	+1	+1
*P5ZA16H	0	0
*P6ZA16H	0	0
*P7ZA16H	0	0
P8ZA16H	0	- 1,41
P9ZA16H	0	+1,41
P10ZA0H	- 1,41	0
P11ZA33H	+1,41	0

Níveis	Tempo Cristalização (h)	Razão NaOH/Caulim
-1,41	0	0,42
-1	4	0,5
0	16	0,7
+1	28	0,9
+1,41	33	0,99





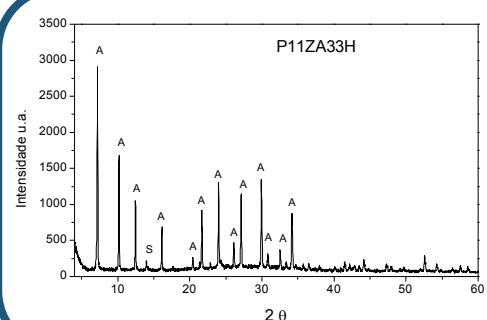
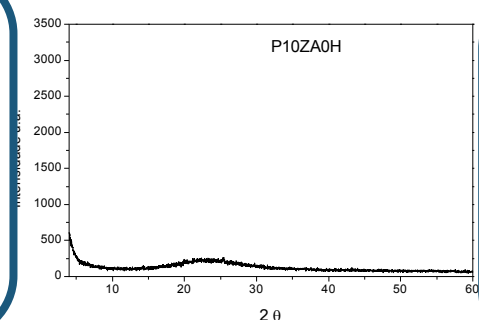
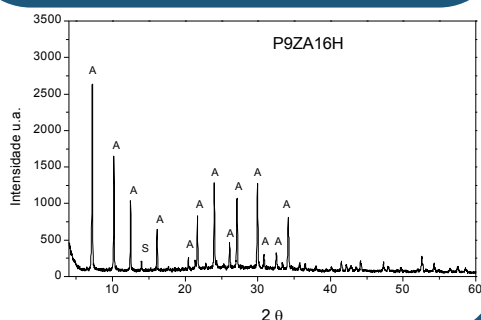
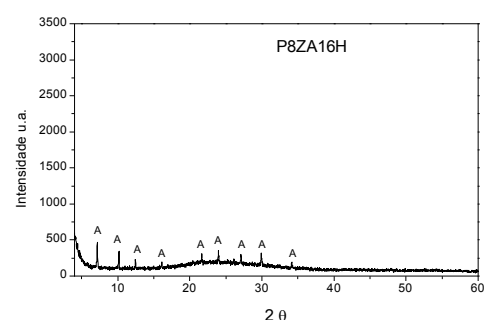
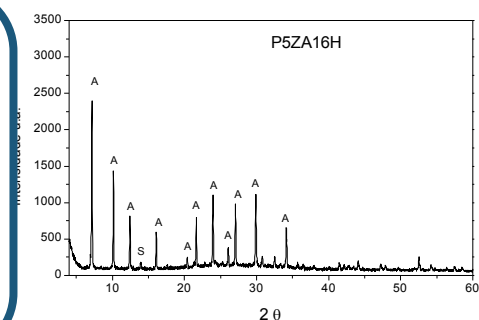
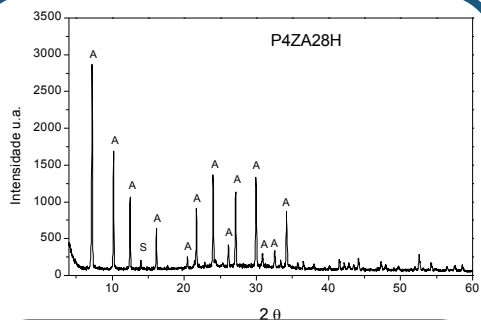
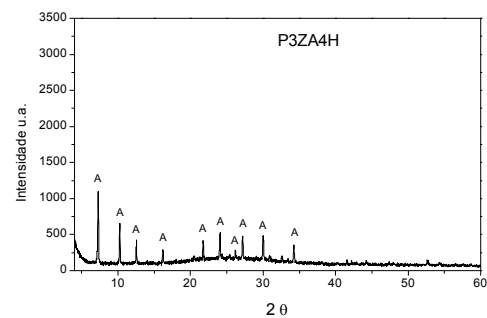
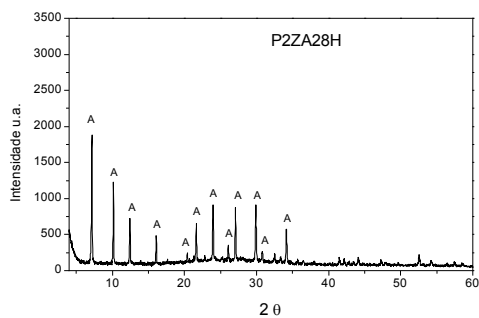
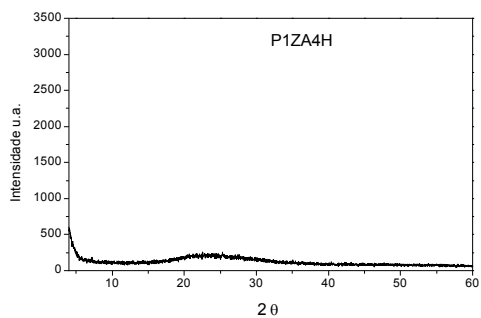


(A = Na A zeolite and S = sodalite)

Amostras	Percentual de Cristalinidade
P1ZA4H	0
P2ZA28H	49,7
P3ZA4H	31,3
P4ZA28H	66,4
P5ZA16H	60,2
P6ZA16H	59,5
P7ZA16H	58,8
P8ZA16H	18,5
P9ZA16H	62,4
P10ZA0H	0
P11ZA33H	65,4

Experimentos	Tempo de Cristalização	Razão NaOH/Caulim
P1ZA4H	-1	-1
P2ZA28H	-1	+1
P3ZA4H	+1	-1
P4ZA28H	+1	+1
*P5ZA16H	0	0
*P6ZA16H	0	0
*P7ZA16H	0	0
P8ZA16H	0	- 1,41
P9ZA16H	0	+1,41
P10ZA0H	- 1,41	0
P11ZA33H	+1,41	0

Níveis	Tempo Cristalização (h)	Razão NaOH/Caulim
-1,41	0	0,42
-1	4	0,5
0	16	0,7
+1	28	0,9
+1,41	33	0,99

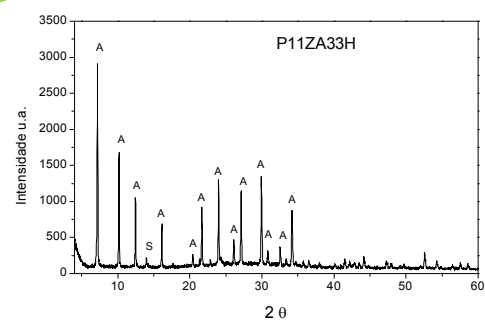
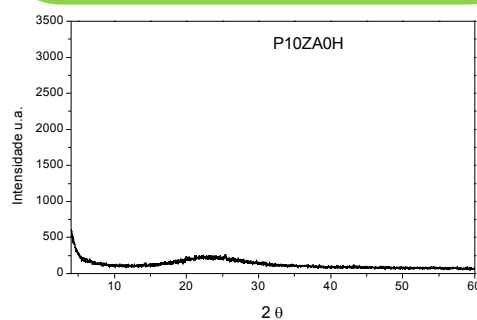
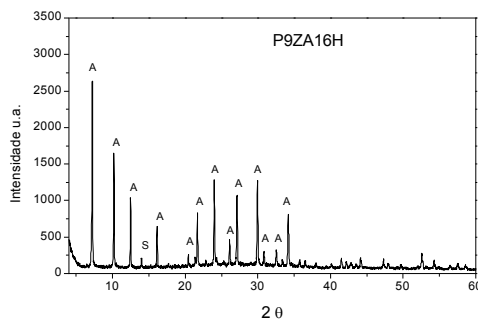
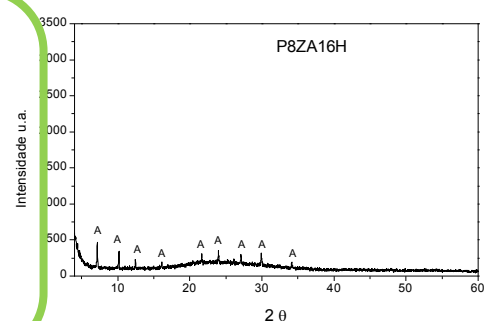
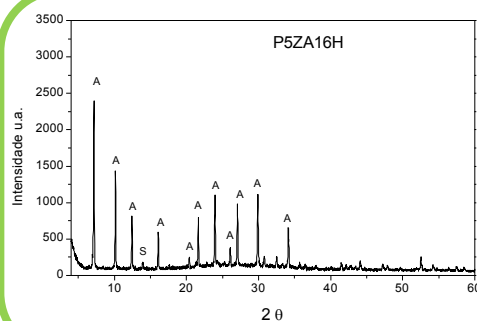
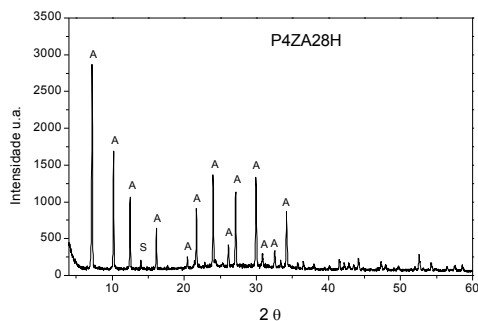
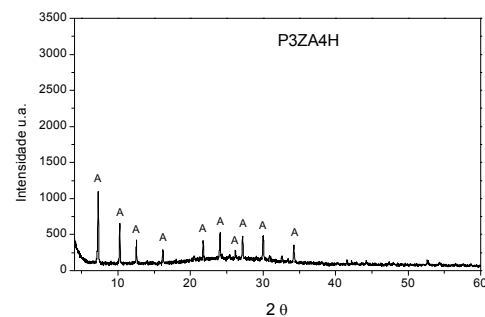
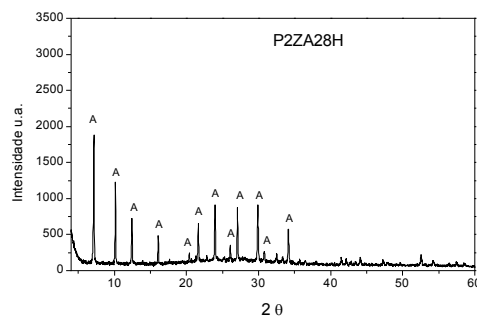
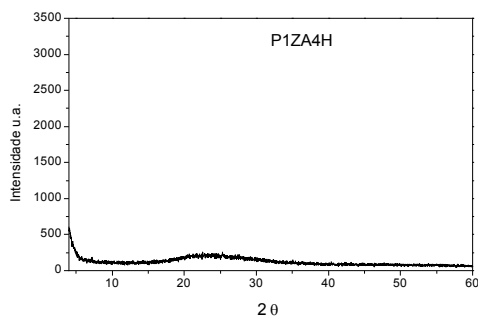


(A = Na A zeolite and S = sodalite)

Amostras	Percentual de Cristalinidade
P1ZA4H	0
P2ZA28H	49,7
P3ZA4H	31,3
P4ZA28H	66,4
P5ZA16H	60,2
P6ZA16H	59,5
P7ZA16H	58,8
P8ZA16H	18,5
P9ZA16H	62,4
P10ZA0H	0
P11ZA33H	65,4

Experimentos	Tempo de Cristalização	Razão NaOH/Caulim
P1ZA4H	-1	-1
P2ZA28H	-1	+1
P3ZA4H	+1	-1
P4ZA28H	+1	+1
*P5ZA16H	0	0
*P6ZA16H	0	0
*P7ZA16H	0	0
P8ZA16H	0	- 1,41
P9ZA16H	0	+1,41
P10ZA0H	- 1,41	0
P11ZA33H	+1,41	0

Níveis	Tempo Cristalização (h)	Razão NaOH/Caulim
-1,41	0	0,42
-1	4	0,5
0	16	0,7
+1	28	0,9
+1,41	33	0,99

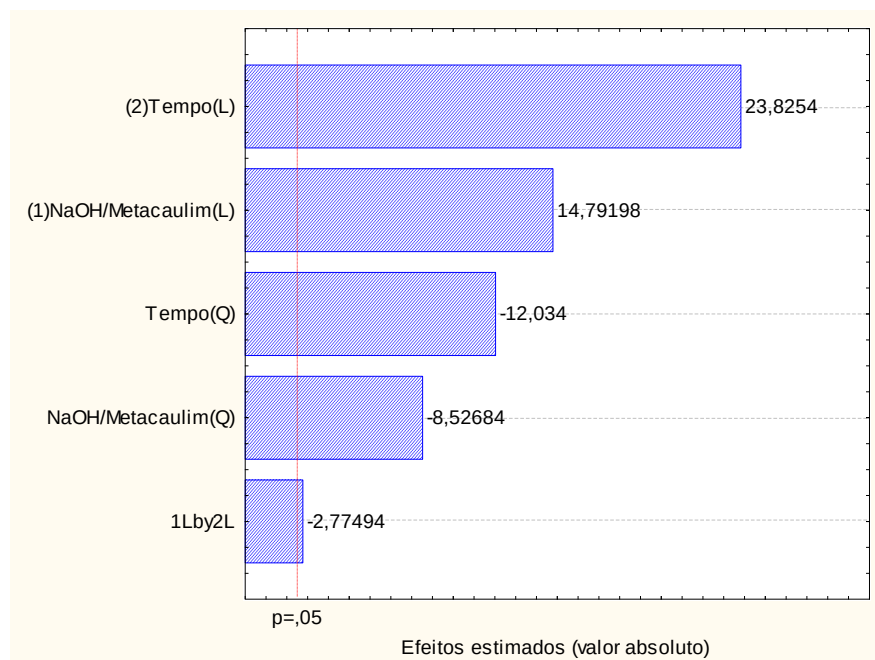


(A = Na A zeolite and S = sodalite)

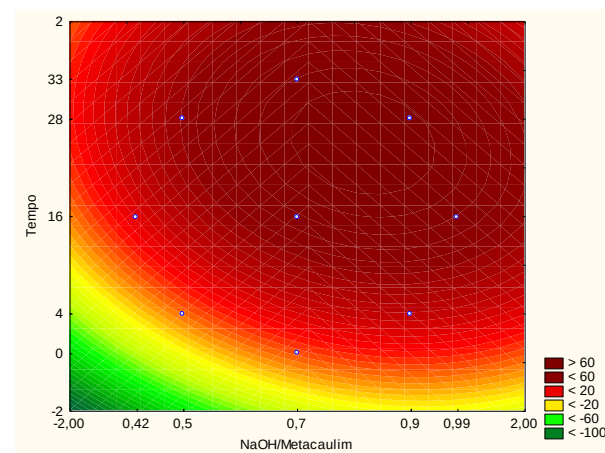
Amostras	Percentual de Cristalinidade
P1ZA4H	0
P2ZA28H	49,7
P3ZA4H	31,3
P4ZA28H	66,4
P5ZA16H	60,2
P6ZA16H	59,5
P7ZA16H	58,8
P8ZA16H	18,5
P9ZA16H	62,4
P10ZA0H	0
P11ZA33H	65,4

Experimentos	Tempo de Cristalização	Razão NaOH/Caulim
P1ZA4H	-1	-1
P2ZA28H	-1	+1
P3ZA4H	+1	-1
P4ZA28H	+1	+1
*P5ZA16H	0	0
*P6ZA16H	0	0
*P7ZA16H	0	0
P8ZA16H	0	- 1,41
P9ZA16H	0	+1,41
P10ZA0H	- 1,41	0
P11ZA33H	+1,41	0

Níveis	Tempo Cristalização (h)	Razão NaOH/Caulim
-1,41	0	0,42
-1	4	0,5
0	16	0,7
+1	28	0,9
+1,41	33	0,99



Pareto Grafic



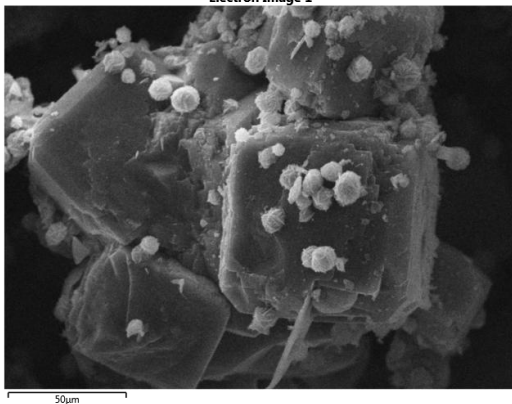
Superficial Response

Coded model	$59.5 + 6.89.N - 4.74.N^2 + 11.10. T - 6.69. T^2 - 3.65. N. T$			
	Sum of Squares	Degress of Freedom	Mean of squares	F calculated
Regression	6688,8	5	1337,7	193,3
Residues	34,6	5	6,9	
Total	6723,4	10		

Listed F5;5;0.95 = 5,05

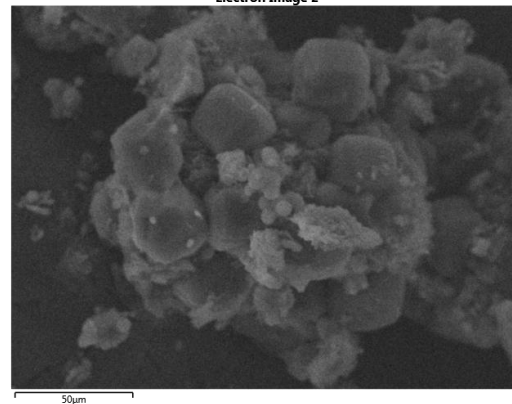
Empirical Model
(NaOH / Metakaolin = N
Crystallization time = T).

Electron Image 1



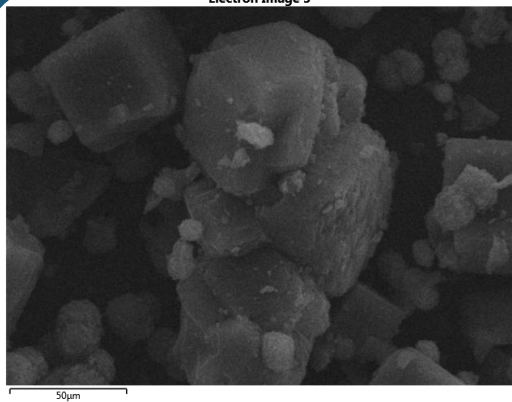
P2ZA28H

Electron Image 2



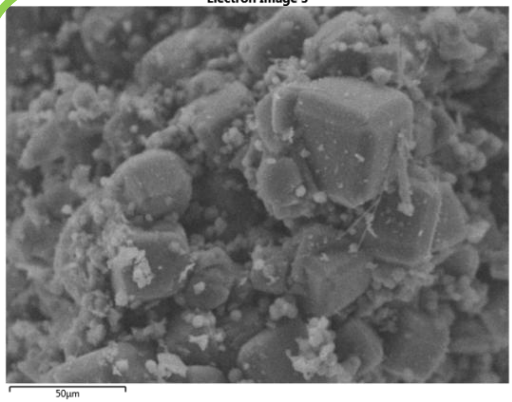
P3ZA4H

Electron Image 3



P4ZA28H

Electron Image 3



P6ZA16H

Conclusion

- ✓ The increase of NaOH/Metakaolin ratio leads to a formation of a NaA Zeolite phase more crystalline, but more sodalite phase is also observed.
- ✓ The crystallization time influences positively on the increase of crystallinity.
- ✓ By working in a low ratio NaOH / metakaolin increasing time is favorable for the formation of zeolite A.
- ✓ The use of statistical design proved to be a good tool to evaluate different synthesis conditions, determining areas in which the parameters of time and NaOH/metakaolin ratio can be estimated to obtain a phase pure NaA.

General conclusion for zeolite synthesis from clay minerals

- ✓ It is possible synthesize zeolites using clay minerals as Si and Al sources.
- ✓ Pre-treatments of clay is very important to give Si and Al availability.
- ✓ The synthesis method is important to lead crystalline phases.



Programa de Pós-Graduação em
PPgCEM
Ciência e Engenharia de Materiais



CBL

UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE





MINICURSOS 2015.1
3/02/2015

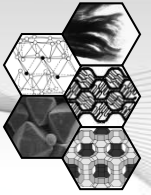
SÍNTESE DE ZEÓLITAS: ESTUDO DE CASOS

SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE PÓ DE VIDRO: ESTUDO DAS ZEÓLITAS MFI E MEL

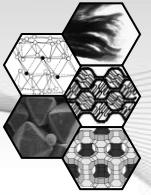
Paloma Vinaches Melguizo

LABPEMOL
Laboratório de Peneiras Moleculares





- 1. Introdução**
- 2. Objetivos e Estratégias**
- 3. Processo de concentração de Si**
- 4. Síntese da zeólita MFI com alto conteúdo em Si**
- 5. Síntese da zeólita MEL com alto conteúdo em Si**
- 6. Conclusões**



1. Introdução

2. Objetivos e Estratégias

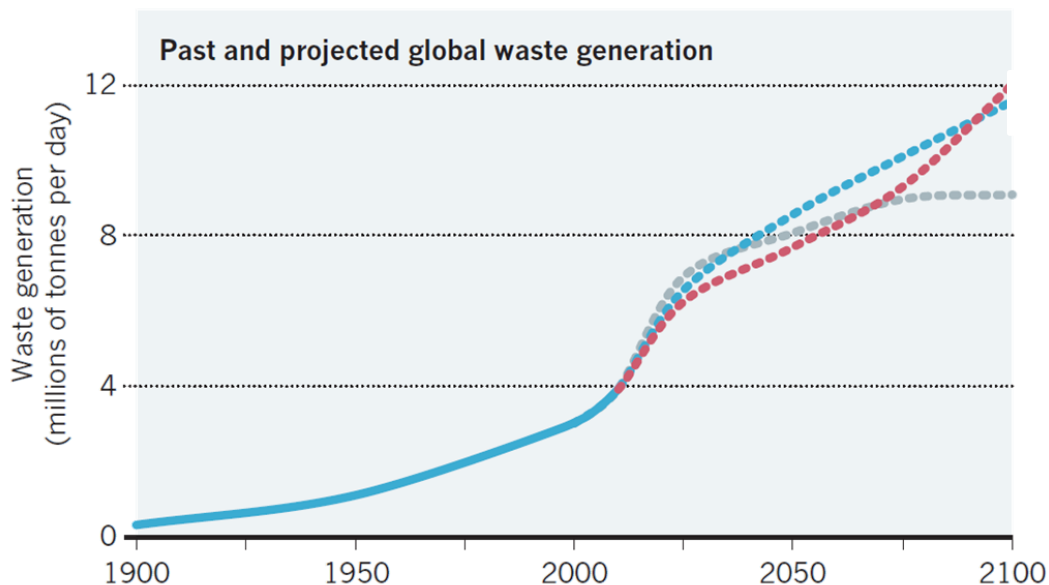
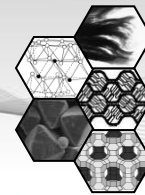
3. Processo de concentração de Si

4. Síntese da zeólita MFI com alto conteúdo em Si

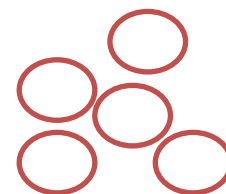
5. Síntese da zeólita MEL com alto conteúdo em Si

6. Conclusões

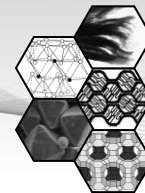
Introdução



A produção de resíduos aumentou e a tendência é continuar crescendo



Resíduos de pó de vidro:
Difíceis de Reciclar



Zeólitas

- Tectosilicatos cristalinos

- Cavidades estruturais

- Cátions e H_2O

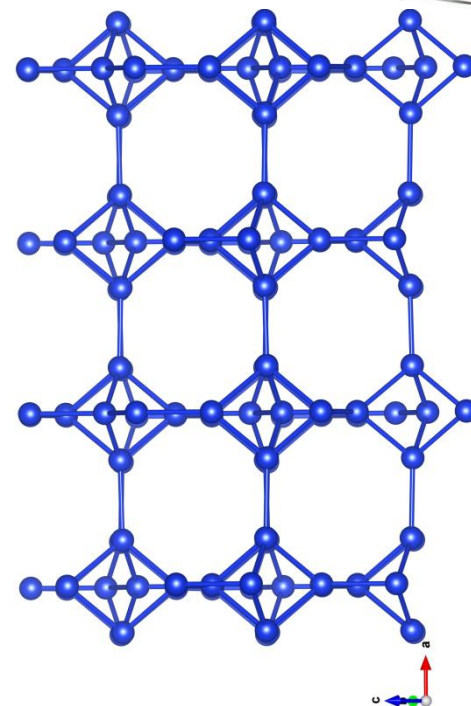
- Variedade de propriedades e aplicações

- Dependência da composição

- Estabilidade

- Zeólitas são termodinamicamente metaestáveis

- Regra de Ostwald: Sólidos metaestáveis tendem a se transformar em fases mais estáveis



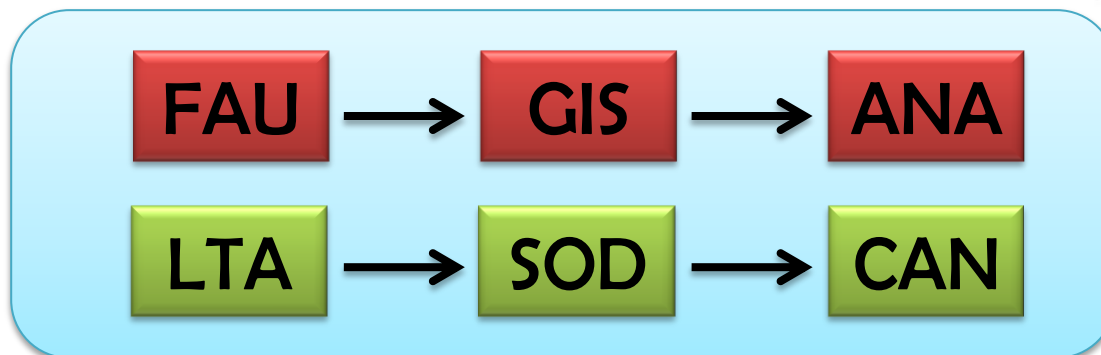
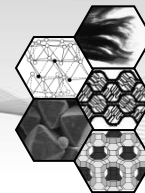
(1) CAMBLOR, M.A., HONG, S.B. Synthetic silicate zeolites: Diverse materials accessible through geoinspiration, in Porous Materials, edited by Bruce, D.W., O'Hare, D., Walton, R. I., Inorganic Materials Series, Ed. John Wiley and Sons, 2011.

(2) PAYRA, P., DUTTA, P.K. Zeolites: a primer, in Handbook of Zeolite Science and Technology, edited by Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., Ed. Marcel Dekker. Inc., 2003.

(3) Zeolite model made with VESTA (K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).) for P. Vinaches MSc Project (2013)

(4) VAN BEKKUM, H. et al. Introduction to zeolite science and practice. 2 ed. Ed. Elsevier, 2001.

Introdução



Nome	Fórmula química	Volume (cm ³ /mol)
Faujasita	$ (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \text{Na}^{+})_{29} (\text{H}_2\text{O})_{240} [\text{Al}_{58} \text{Si}_{134} \text{O}_{384}]$ -FAU	45,3
Gismondita	$ \text{Ca}^{2+}_4 (\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32}]$ -GIS	36,7
Analcima	$ \text{Na}^{+}_{16} (\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_{16} \text{Si}_{32} \text{O}_{96}]$ -ANA	31,4
Linde-Type	$ \text{Na}^{+}_{12} (\text{H}_2\text{O})_{27} _8 [\text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48}]_8$ -LTA	42,4
Sodalita	$ \text{Na}^{+}_8 \text{Cl}^{-}_2 [\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}]$ -SOD	36,1
Cancrinita	$ \text{Na}^{+}_6 \text{Ca}^{2+} \text{CO}_3^{2-} (\text{H}_2\text{O})_2 [\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}]$ -CAN	35,6

Introdução

Zeólitas

Síntese hidrotermal (Barrer, 1940)

Fonte T^{III}/T^{IV} + Direcionador
de Estrutura + Agente
Mineralizante + H_2O

P, pH ↓ T, tempo

Zeólita: | Guest | [Host] - FTC

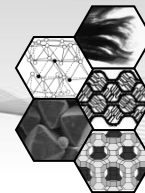
HF como agente mineralizante
(Flanigen et al, 1978)

Primeira zeólita: MFI pura Si
(Silicalita- 1)

Hidrofóbica, boas
propriedades adsortivas

Baixo número de
defeitos de conectividade após
calcinação

- (1) CAMBLOR, M.A., HONG, S.B. Synthetic silicate zeolites: Diverse materials accessible through geoinspiration, in Porous Materials, edited by Bruce, D.W., O'Hare, D., Walton, R. I., Inorganic Materials Series, Ed. John Wiley and Sons, 2011.
- (2) MARTINEZ, C., PÉREZ-PARIENTE, J. Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and Applications. 3rd FEZA School on Zeolites. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. 2011
- (3) FLANIGEN, E.M., et al. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. Nature, 271, p. 512-516, 1978.
- (4) VILLAESCUA, L.A., BARRET, P.A., CAMBLOR, M.A. Calcination of Octadecasil: Fluoride Removal and Symmetry of the Pure SiO_2 Host. Chem. Mater., 10 (12), p. 3966-3973, 1998.



Zeólitas

OSDA:

-  Os alquilamonios foram empregados pela primeira vez por Barrer et al (1961)

-  Permitem maiores razões Si/Al.

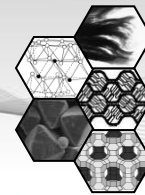
-  Menor densidade de carga necessária na síntese.

Características:

-  Importância da forma e tamanho dos cátions.

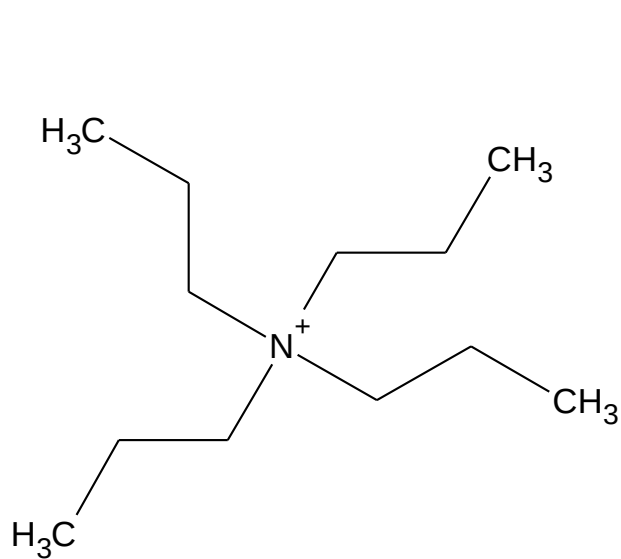
-  Flexibilidade resulta num maior número de conformações.

-  Certo grau de hidrofobicidade.

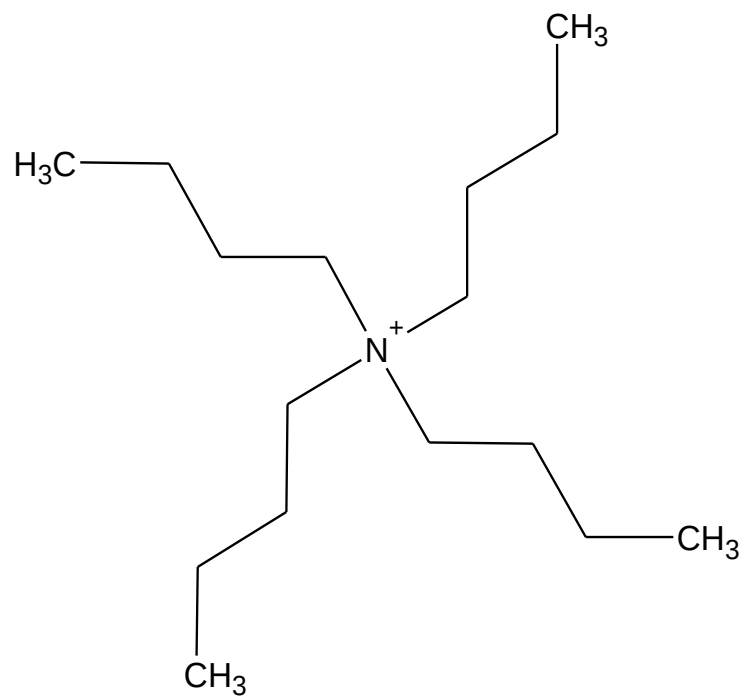


Zeólitas

 OSDA:

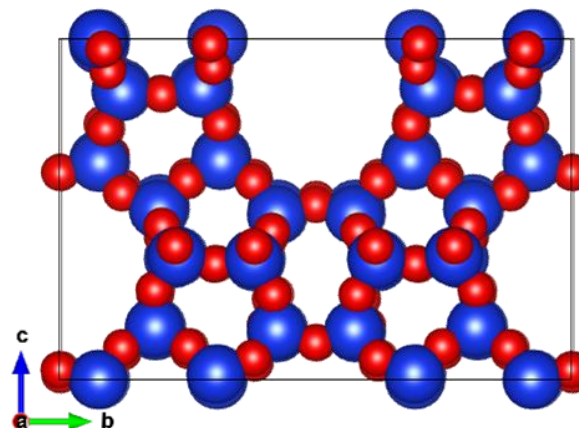
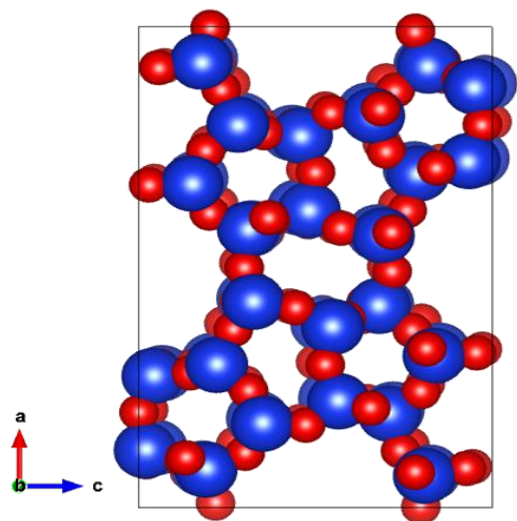
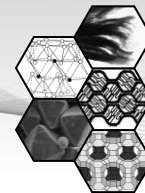


TPA⁺



TBA⁺

Introdução



Nome	Silicalita-1	Silicalita-2
Tipo	MFI	MEL
Fórmula	$\text{Na}^+_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}](\text{H}_2\text{O})_{16}, n < 27$	$\text{Na}^+_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}](\text{H}_2\text{O})_{16}, n < 16$
Volume	$5211,28 \text{ \AA}^3$	$5529,94 \text{ \AA}^3$

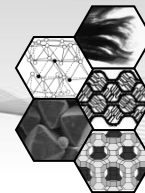
(1) BAERLOCHER, C.H.; MCCUSKER, L.B., Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/> Access on: Mar. 23rd, 2014.

(2) FLANIGEN, E.M., BENNET, J.M., GROSE, R.W., COHEN, J.P., PATTON, R.L., KIRCHNER, R.M., SMITH, J.V. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature*, 271, p. 512-516, 1978.

(3) MOMMA K., IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276, 2011.

(4) BIBBY, D.M., MILESTONE, N.B., ALDRIDGE, L.P. Silicalite-2, a silica analogue of the aluminosilicate zeolite ZSM-11. *Nature*, 280, p. 664-665, 1979.

Introdução



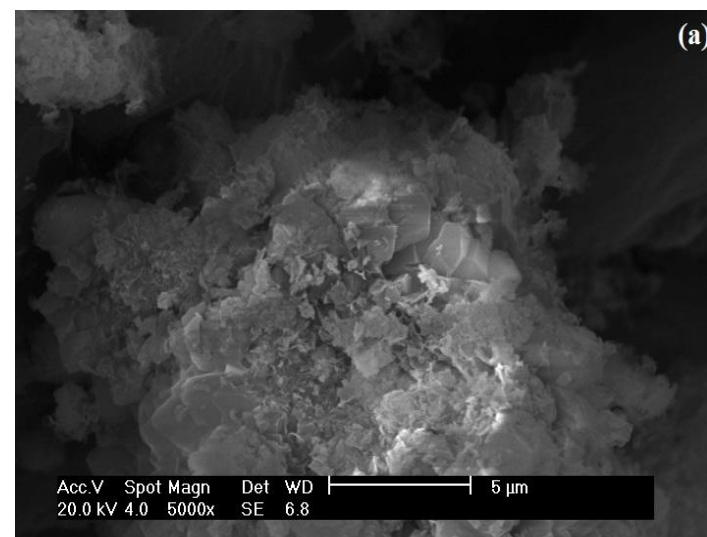
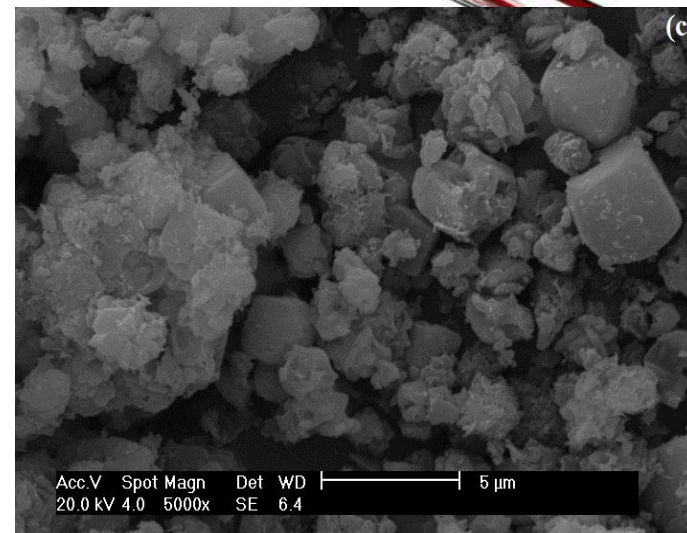
■ Gel de síntese:

■ $3\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5,7\text{Na}_2\text{O} : 228\text{H}_2\text{O}$

■ $3\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1,7 \text{Na}_2\text{O} : 4\text{CaO} : 228\text{H}_2\text{O}$

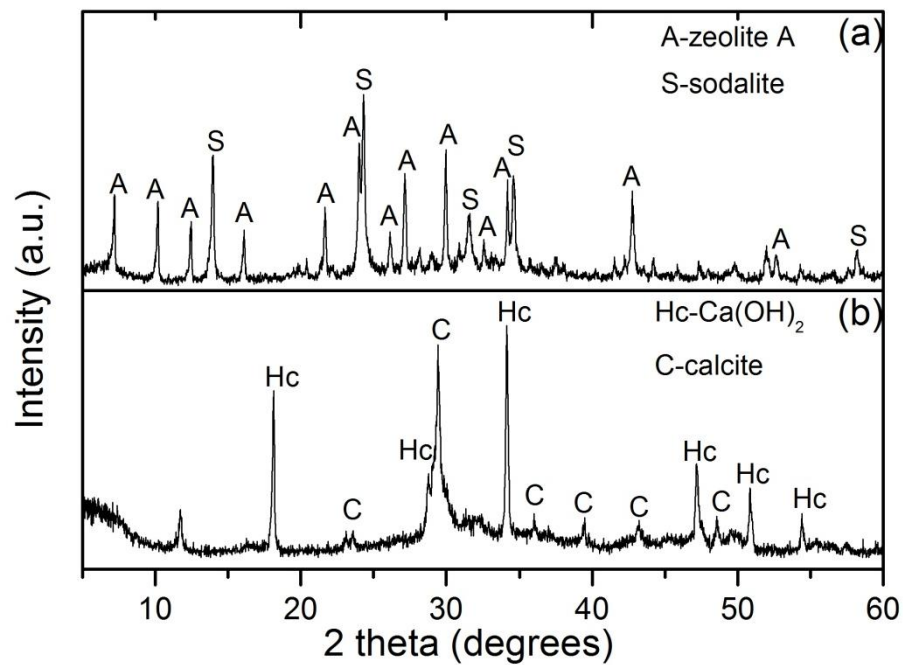
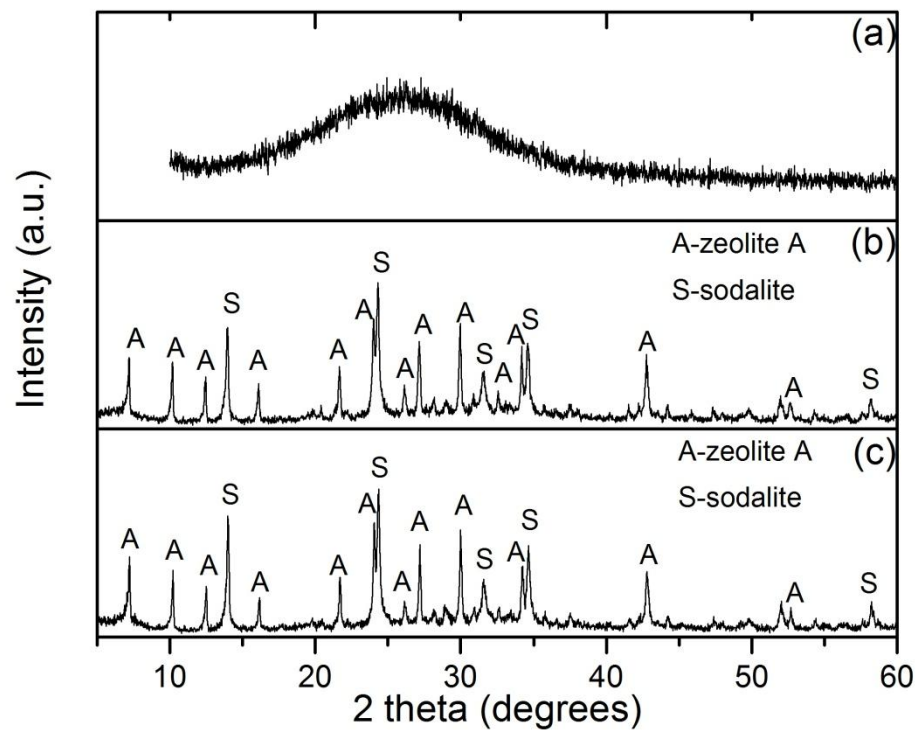
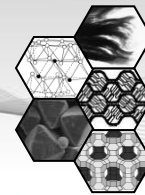
■ Fusão alcalina: 350°C , 2h

■ Forno: 100°C , 24h

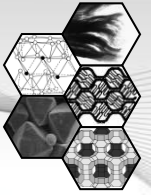


MEV

Introdução

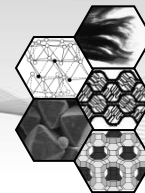


DRX



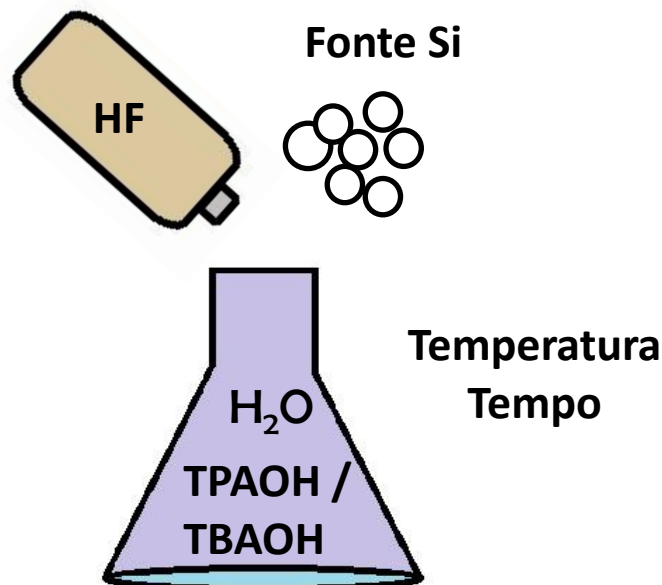
1. Introdução
- 2. Objetivos e Estratégias**
3. Processo de concentração de Si
4. Síntese da zeólita MFI com alto conteúdo em Si
5. Síntese da zeólita MEL com alto conteúdo em Si
6. Conclusões

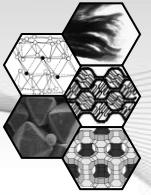
Objetivos e Estratégias



OBJETIVOS: Agregar valor aos resíduos de pó de vidro empregando-os como fonte de Si na síntese das zeólita MFI e MEL.

ESTRATÉGIAS:





1. Introdução
2. Objetivos e Estratégias
- 3. Processo de concentração de Si**
- 4. Síntese da zeólita MFI com alto conteúdo em Si**
5. Síntese da zeólita MEL com alto conteúdo em Si
6. Conclusões

Processo de concentração de Si

Processo de Concentração de Si

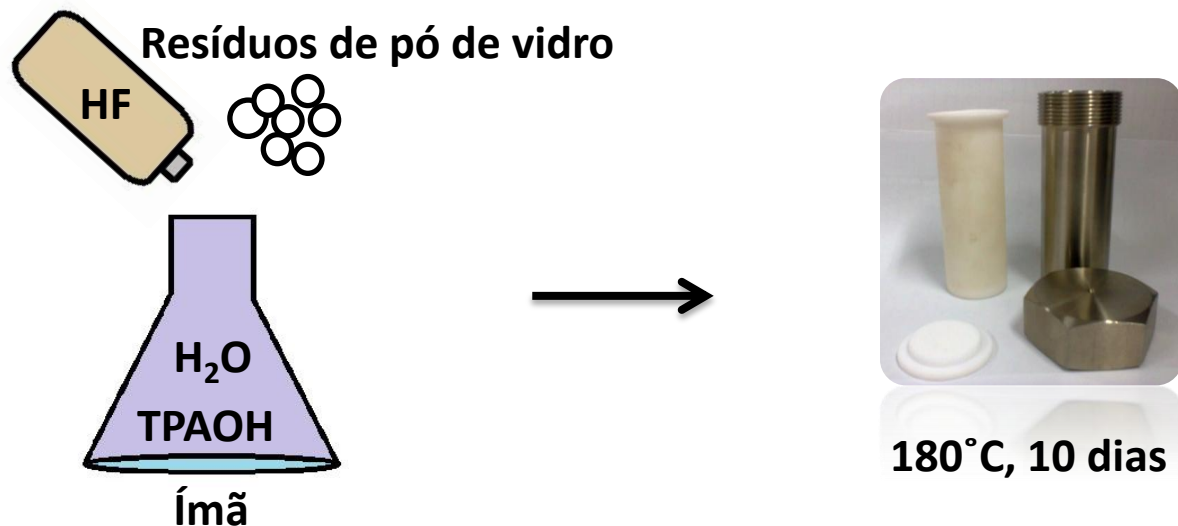
Rendimento do Processo: 72,2% (P02), 58,6% (P03)

Amostra	P01	P02	P03
Tratamento	Sem tratar	HCl	HCl (dois trat.)
SiO ₂ (%)	76,3	80,5	91,6
CaO (%)	21,6	17,7	7,0
SO ₃ (%)	1,4	1,0	1,1
Fe ₂ O ₃ (%)	0,4	0,3	0,3
Outros (%)	0,3	0,4	0,1

Síntese da zeólita MFI

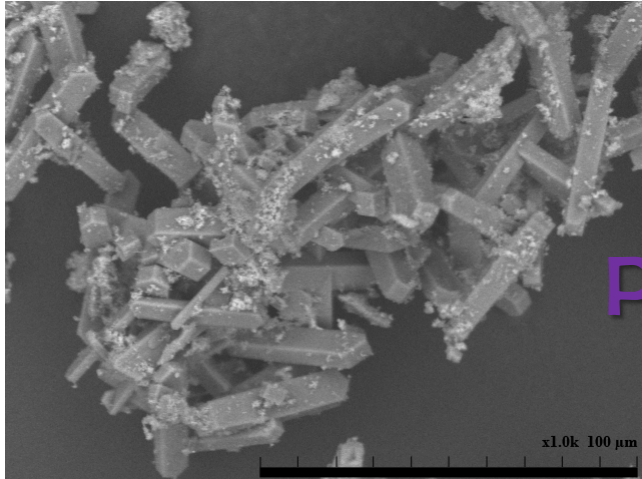
Experimentação:

Gel de Síntese: $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0,5 \cdot \text{TPAOH} : 0,5 \cdot \text{HF} : 40 \cdot \text{H}_2\text{O}$

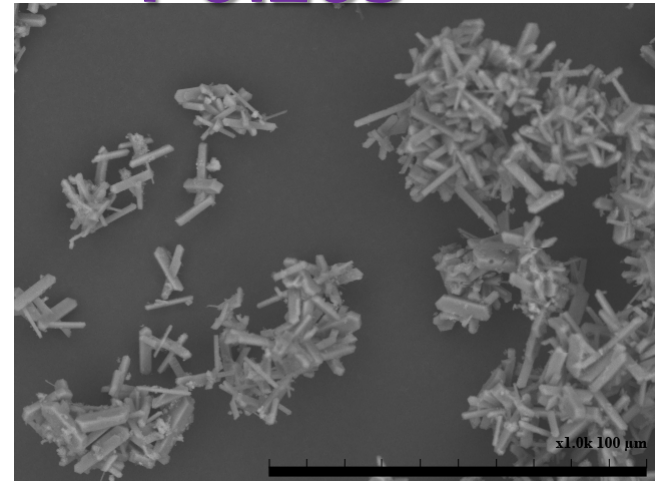


Amostra	P01Z01	P02Z01	P03Z01
Tratamento	Sem tratar	HCl	HCl (dois trat.)
Rendimento	75,5 %	63,0 %	67,8 %

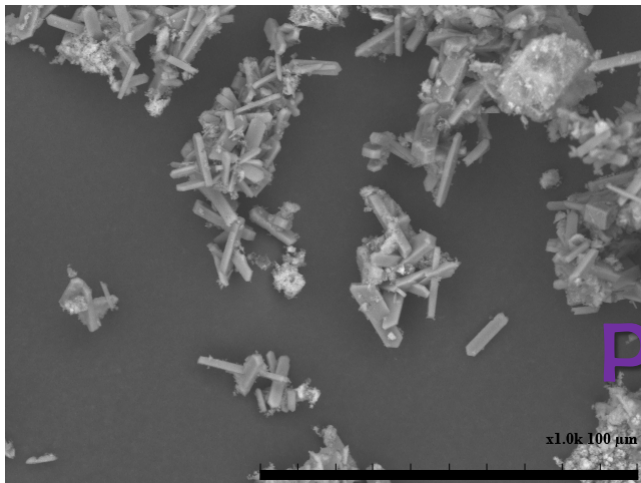
Síntese da zeólita MFI



PO1ZO1



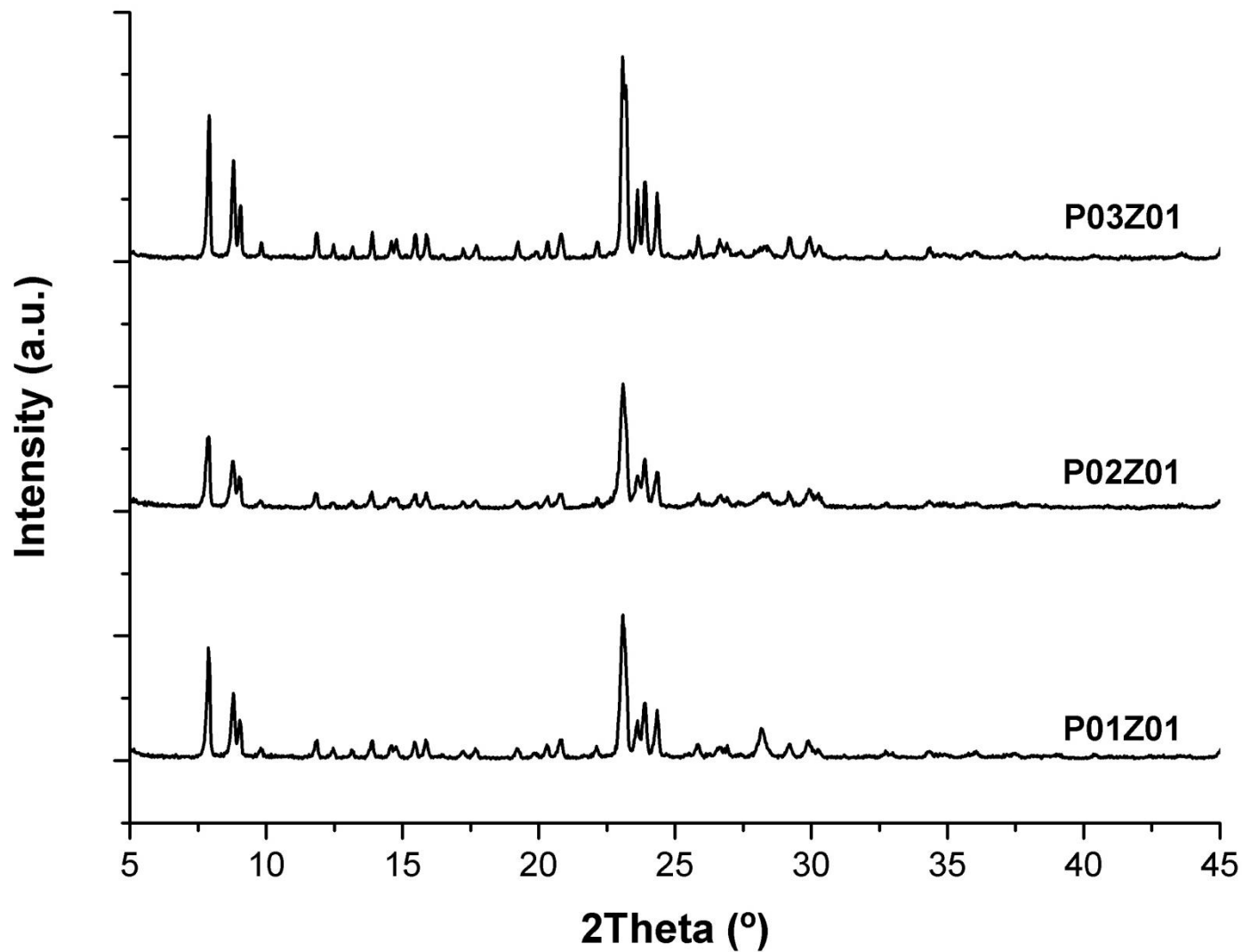
PO1ZO3



PO1ZO2

MEV

Síntese da zeólita MFI



DRX

Síntese da zeólita MFI

TPA-ZSM-5: Simetria Ortorrômbica

Análise de Cristalinidade Relativa

Amostra	P01Z01	P02Z01	P03Z01	P01Z01C	P02Z01C	P03Z01C
Tratamento	Sem tratar	HCl	HCl (dois trat.)	Sem tratar Calcinada	HCl Calcinada	HCl (dois trat.) Calcinada
Cristalinidade pelo método da integral de área	86,53%	82,01 %	100 %	77,28%	100 %	72,58%

DRX

(1) BAERLOCHER, C.H.; MCCUSKER, L.B., Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/> Access on: Mar. 23rd, 2014.

(2) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. *Standard Test Method for determination of relative crystallinity of zeolite ZSM-5 by X-Ray diffraction*. ASTM Designation: D 5758-01. Vol. 05. 05, 2002.

Síntese da zeólita MFI

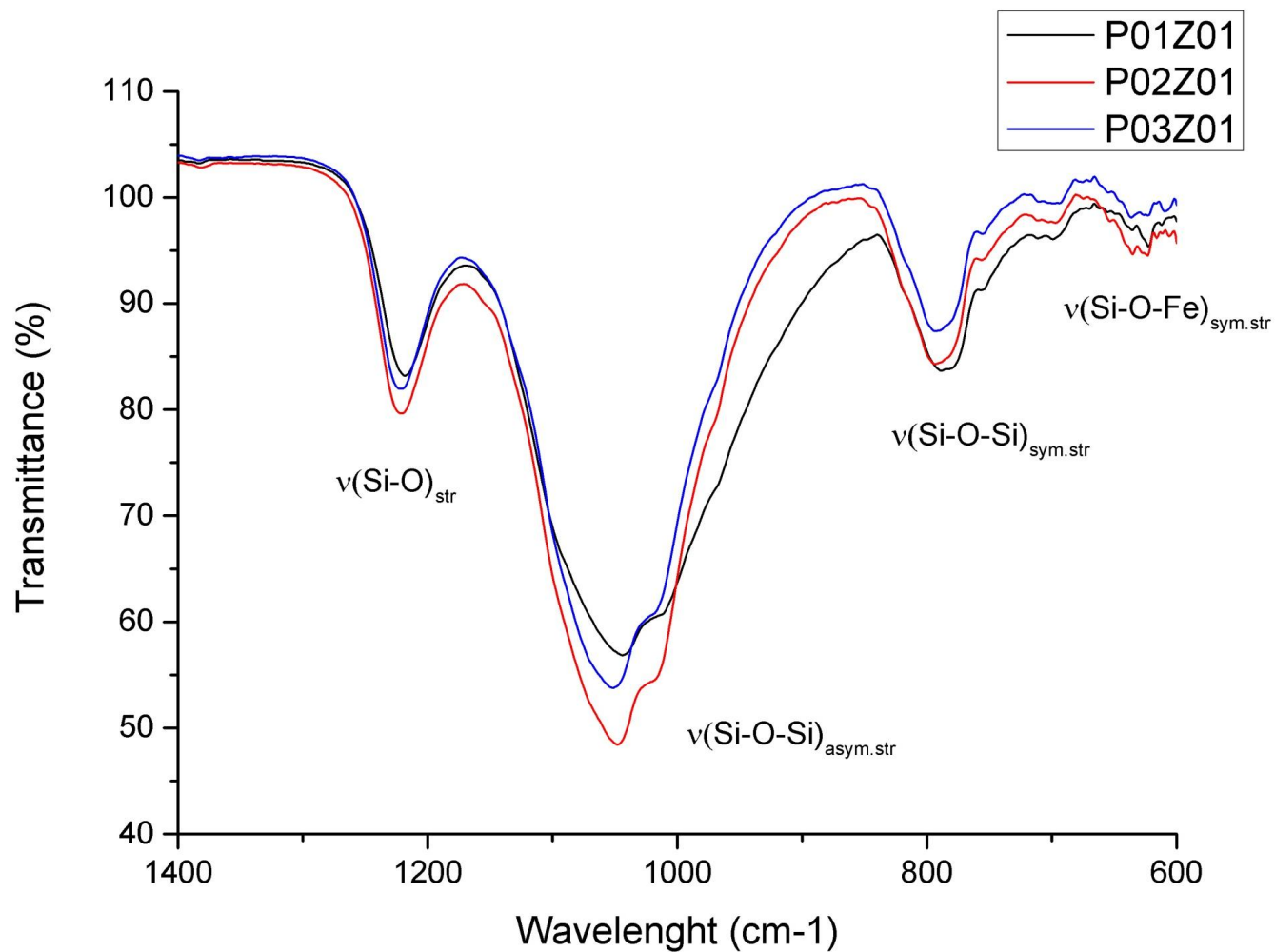
 Calcinação: 550 °C, 6 h.

Amostra	a	b	c	$\alpha=\beta=\gamma$	Volume	Si/Fe
P01Z01C	20,1244	19,9027	13,4064	90	5369,66	99,19
P02Z01C	20,1375	19,9132	13,4030	90	5374,63	86,20
P03Z01C	20,1313	19,8999	13,4002	90	5368,27	102,82

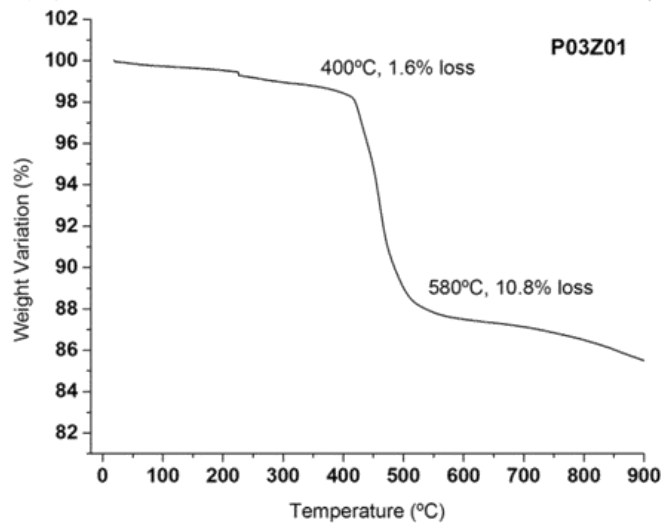
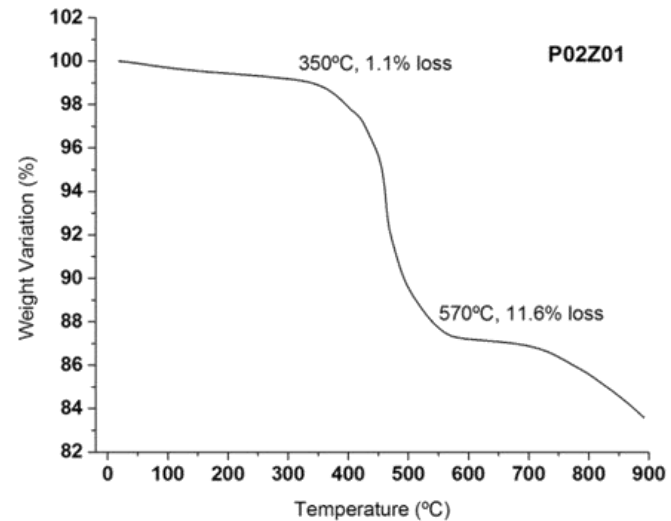
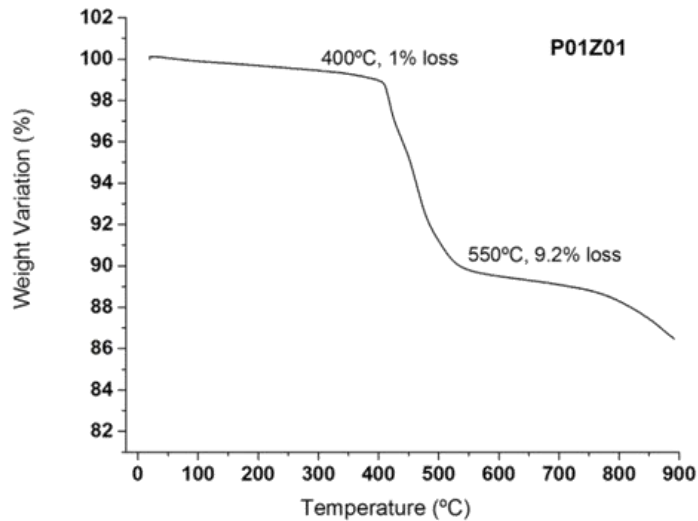
DRX

- (1) LAUGIER, J., BOCHU, B. CELREF. VERSION 3. Cell parameter refinement program from powder diffraction diagram, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), France, 2002
- (2) BHANGE, D.S., RAMASWAMY, R. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 130, 322–326.

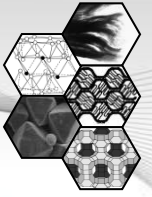
Síntese da zeólita MFI



Síntese da zeólita MFI



TG

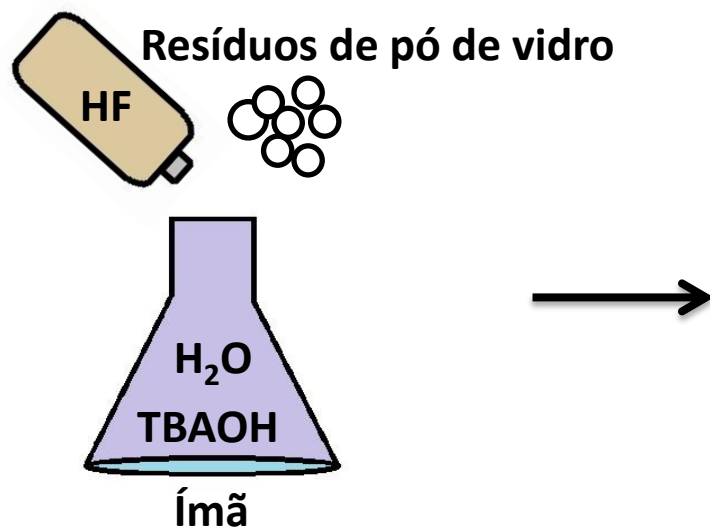


1. Introdução
2. Objetivos e Estratégias
3. Processo de concentração de Si
4. Síntese da zeólita MFI com alto conteúdo em Si
- 5. Síntese da zeólita MEL com alto conteúdo em Si**
6. Conclusões

Síntese da zeólita MEL

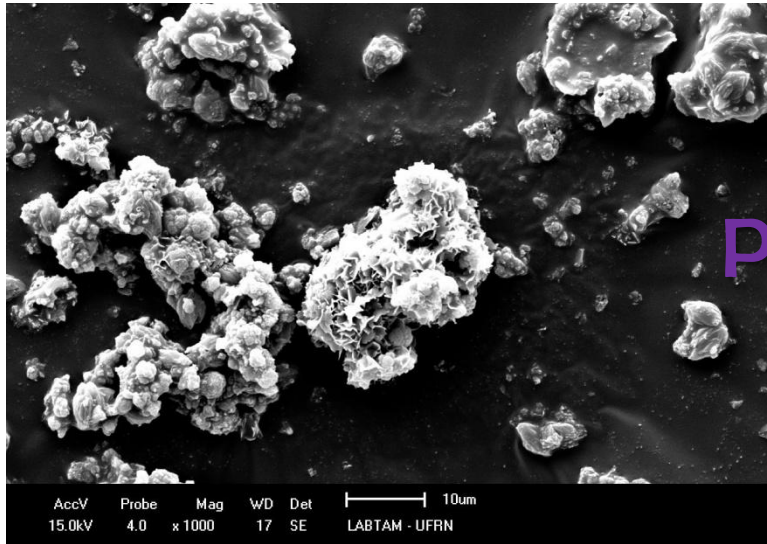
Experimentação:

Gel de Síntese: $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0,35 \cdot \text{TBAOH} : 0,35 \cdot \text{HF} : 12 \cdot \text{H}_2\text{O}$

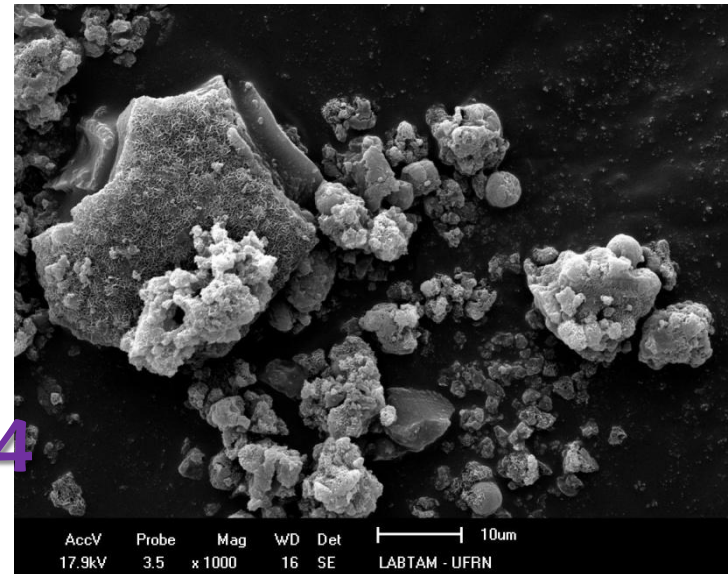


114°C, 21 dias,
150 °C, 21 dias

Síntese da zeólita MEL

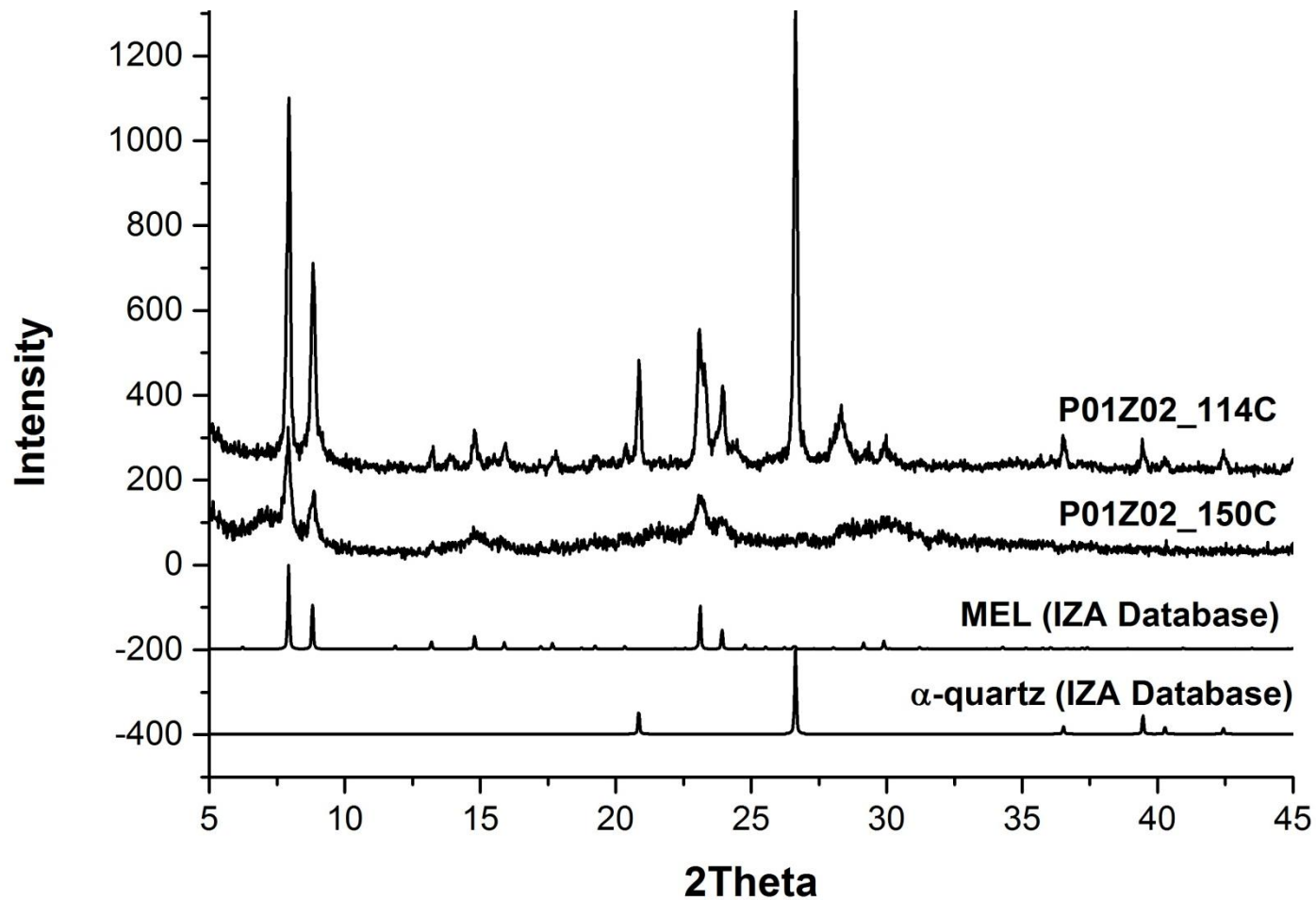


Po1ZrO2_150



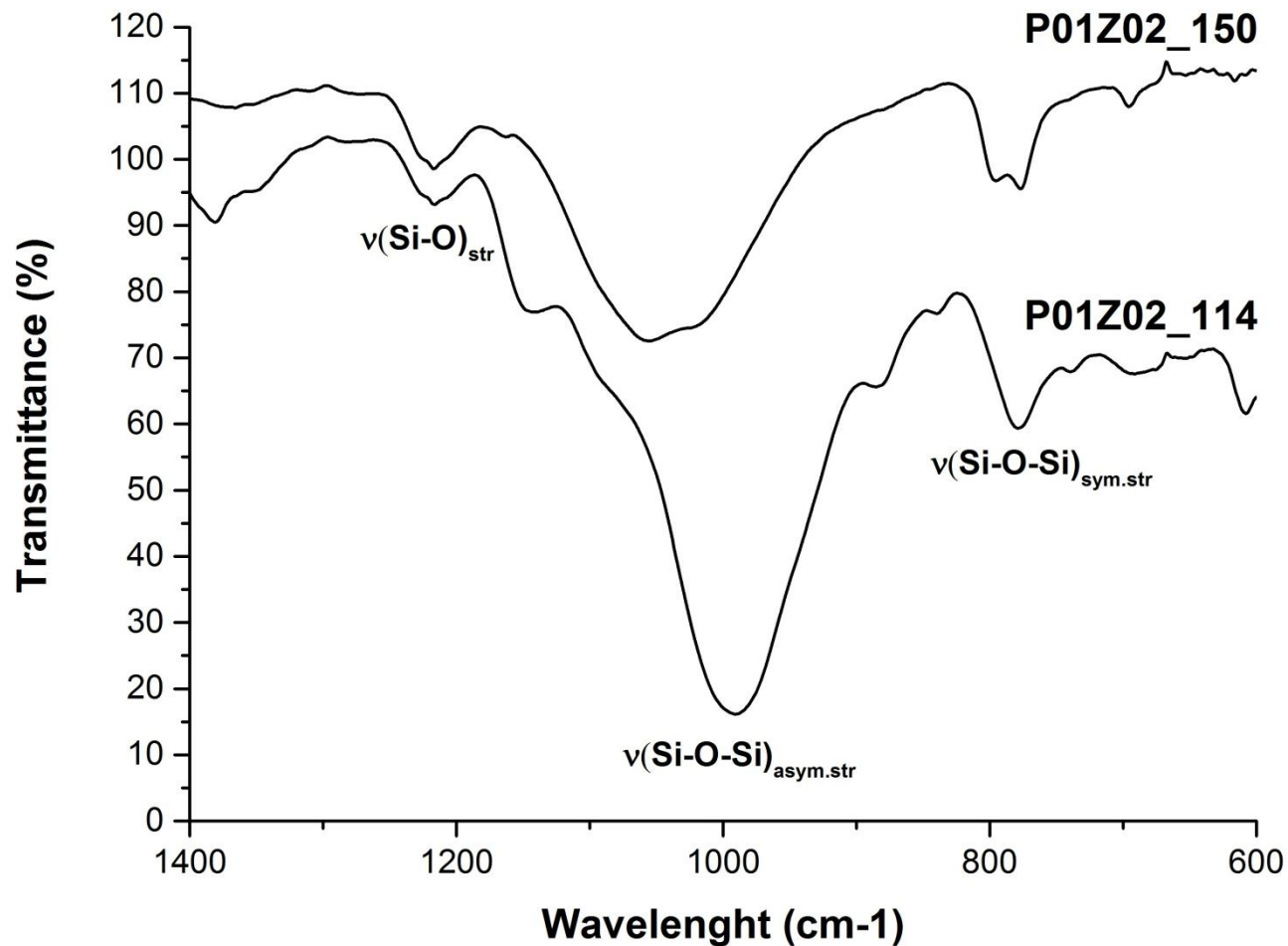
Po1ZrO2_114

Síntese da zeólita MEL

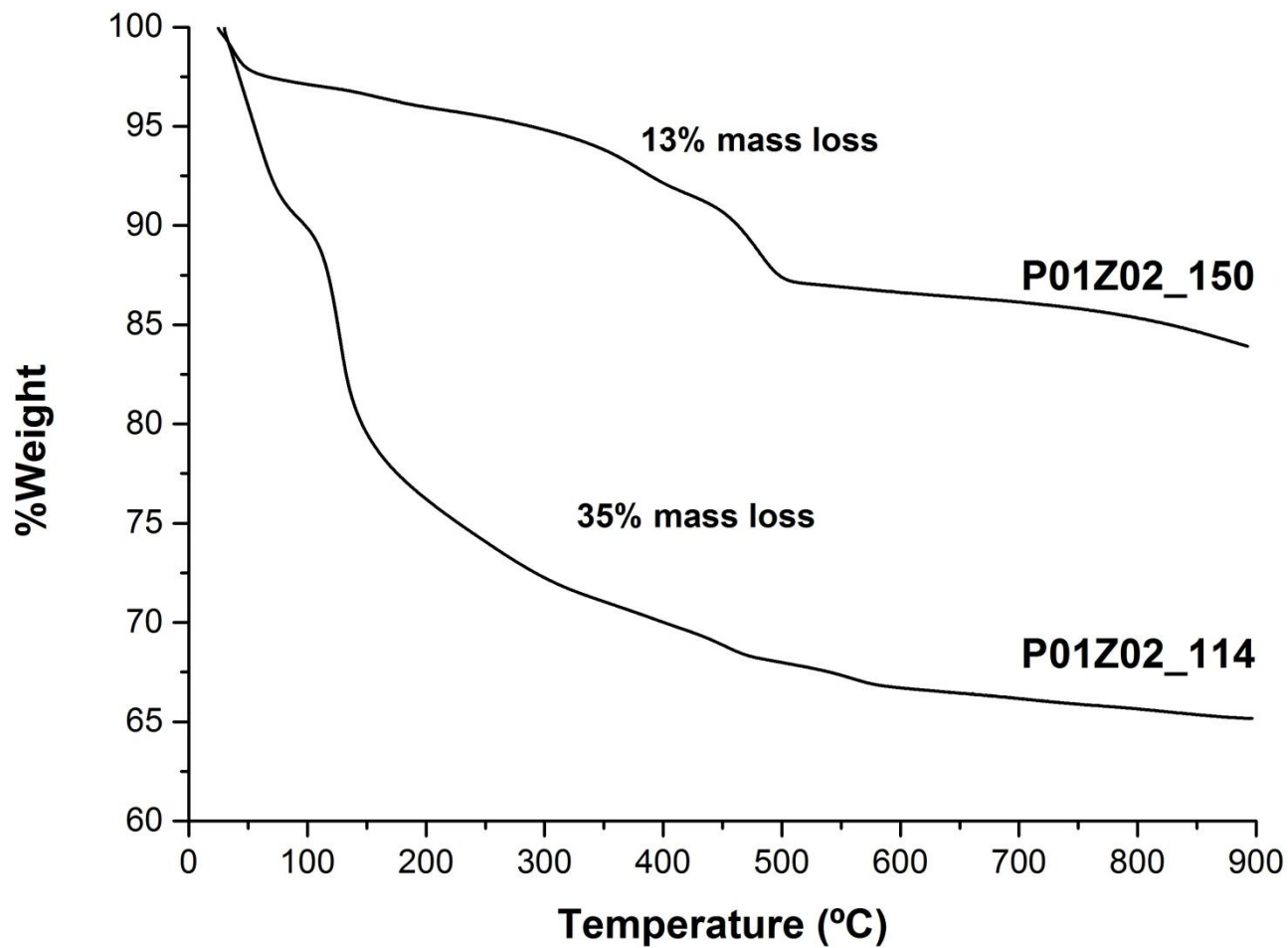


DRX

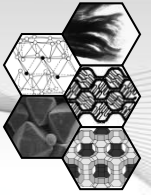
Síntese da zeólita MEL



Síntese da zeólita MEL

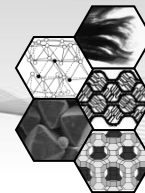


TG

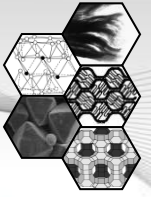


1. Introdução
2. Objetivos e Estratégias
3. Processo de concentração de Si
4. Síntese da zeólita MFI com alto conteúdo em Si
5. Síntese da zeólita MEL com alto conteúdo em Si
- 6. Conclusões**

Conclusões



- ✓ **Processo de Concentração de Si Alcançado**
 - ✓ **Máximo de um 91,6% Si**
- ✓ **Síntese de uma zeólita MFI com alto teor de Si com bons resultados**
 - ✓ **Prismas alargados**
 - ✓ **Elevada cristalinidade relativa e boa estabilidade térmica**
 - ✓ **Fe incluso na estrutura, também após a calcinação**
- ✓ **Síntese de uma zeólita MEL com alto teor de Si com bons resultados**
 - ✓ **Morfologia de zeólita MEL coloidal (prismas e plaquinhas)**
 - ✓ **Na síntese obtêm-se quartzo também**
 - ✓ **Estabilidade térmica relativa**



GRACIAS

Perguntas?

OBRIGADA

THANKS

DANKU

MERCI

GRAZIE

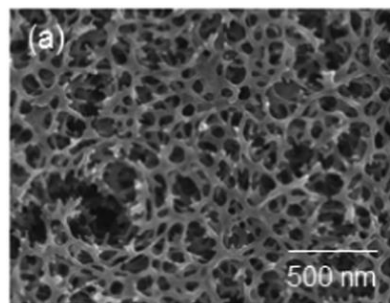
Síntese de zeólitas puramente silícicas pela via fluoreto

Alejandro Rojas Nuñez

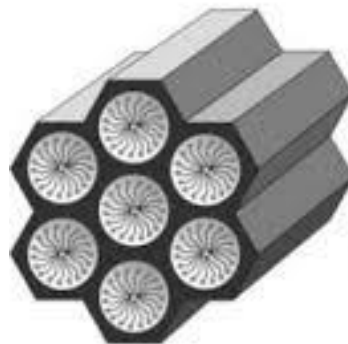
04-02-2015

➤ Materiais Porosos

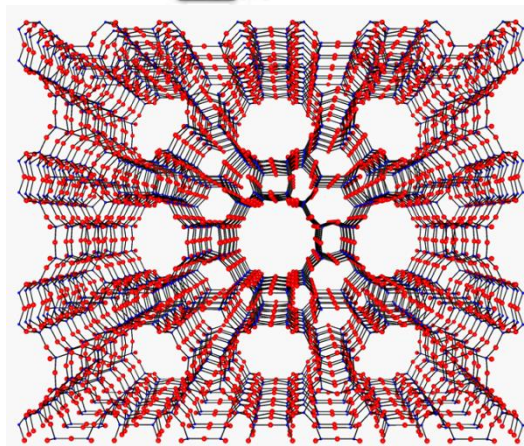
Macroporosos $>500 \text{ \AA}$
ex. vidro, cerâmicos



Mesoporosos 20-500 $\text{\AA}$
ex. Aerogéis, Família M41S

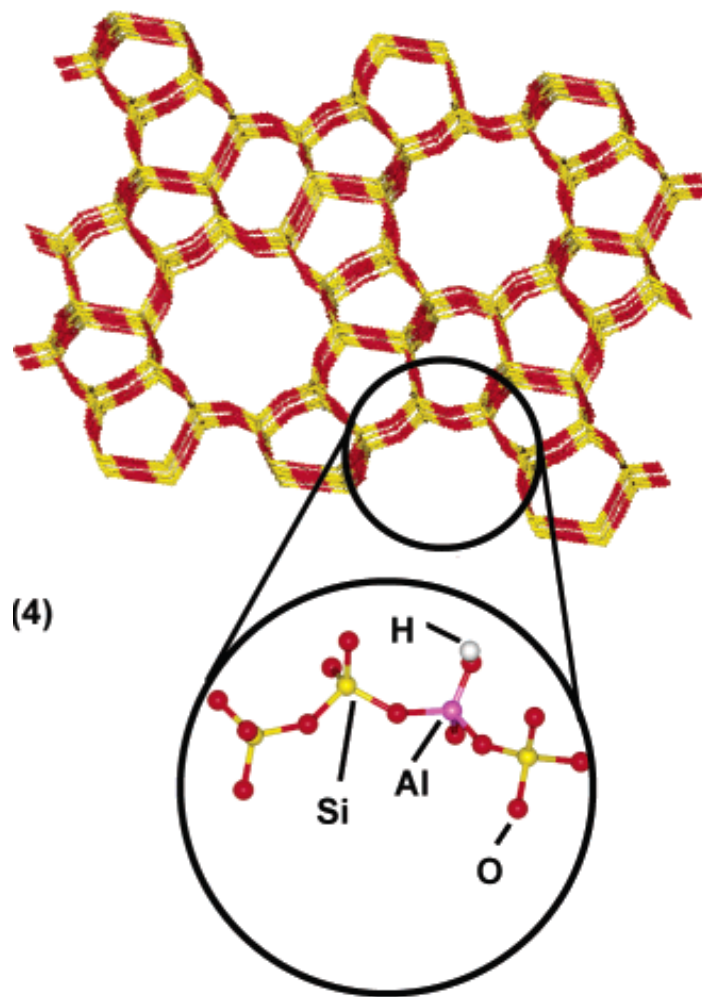


Microporosos $<20 \text{ \AA}$
ex. Zeólitas, carvão ativado



➤ Zeólitas

- Raiz etimológica
“Pedra (litos) que ferve (zeo)”
- Definição clássica (restritiva):
“As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos microporosos com canais e cavidades de dimensões moleculares”

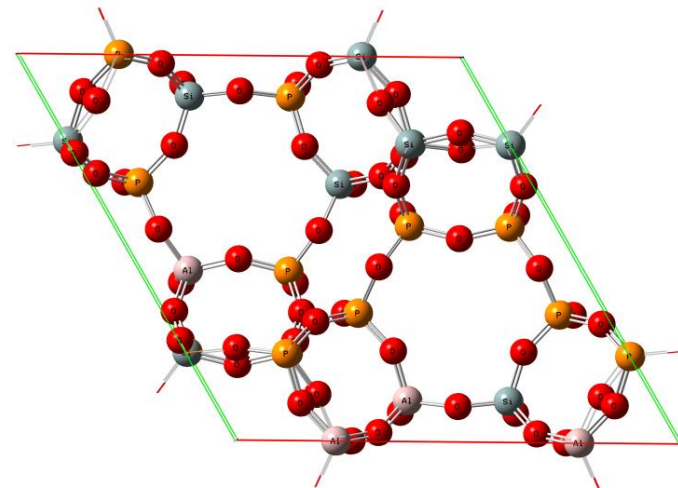
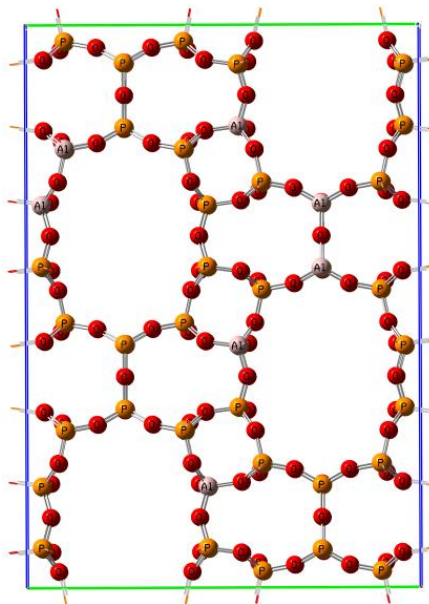


Até onde podemos considerar então uma zeólita ??

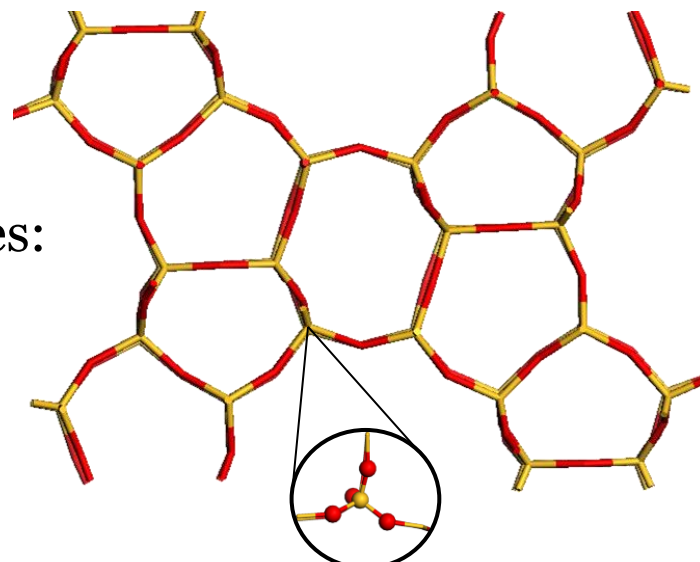
Com 1 Al por 10^{10000} Si em a rede é zeólita??

- Outras composições:
 - Aluminofosfatos (AlPOs),
 - silicoaluminofosfatos (SAPOs),
 - Pura sílica (SiO_2)...

*São zeólitas???



➤ Definição que engloba as distintas composições:



➤ Classificação das zeólitas

- Tamanho de poro

Tamanho de poro	Numero de tetraedros (MR)	Diâmetro de poro (Å)
Pequeno	8	~4.0
Mediano	10	~5.5
Grande	12	~7.0
Extra grande	>12	>~7.5

- Sistema de poros (dimensionalidade)

- ✓ 1D (unidirecional)
- ✓ 2D (bidirecional)
- ✓ 3D (tridimensional)

- Naturais (minerais)
 - ✓ Ex. Faujasita (FAU), Sodalita (SOD), Ferrerita (FER), Heuladita...
- Sintéticas
 - ✓ Relacionado com os inventores:
Ex. ZSM-5 (**Z**eolite **S**ocony **M**obil), ITQ-12 (**I**nstituto **T**ecnologico de **Q**uímica)
STA-7 (**ST**. **A**ndrews- university), RUB-13 (**R**uhr **U**niversitat **B**ochum)...
 - ✓ Relacionado com a composição
Ex: ALPO-5, SAPO-37, GaAPO-34, silicalite-1...

*Nota: Existem alguns zeólitas naturais
têm sua versão sintética

Ex.	Natural	Sintética
	Faujasita (FAU)	Zeólita-Y, -X

➤ Códigos estruturais.

- Atualmente tem 218 estruturas zeolíticas distintas (IZA - *International Zeolite Association*)
- Define a estrutura (topologia) da zeólita (conectividade dos tetraedros)

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS
AFT	AFV	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO
ATS	ATT	ATV	AVL	AWO	AWW	BCT	*BEA	BEC	BIK	BOF	BOG
BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF	CGS	CHA	-CHI
-CLO	CON	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI	EEI
EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETR	EUO	EZT	FAR	FAU	FER	FRA
GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	IHW	IMF	IRR	-IRY
ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW
JBW	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT
LOS	LOV	LTA	LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP
MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ	*MRE	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT
MTW	MVY	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF
OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	PUN	RHO	-RON
RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV
SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS
*SFV	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOS	SSF	SSY	STF	STI	*STO
STT	STW	-SVR	SVV	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI
UFI	UOS	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN
YUG	ZON										

*Uma mesma topologia pode ter distintas composições:



ZSM-5
Aluminosilicato

TS-1
Titanosilicato

Silicalite-1
Pura sílica

➤ *Porque são estudadas as zeólitas?*

❖ São materiais com diversas composições e diversidades estruturais.

❖ Importantes propriedades:

- Adsorção
- Troca catiônica
- Caráter ácido-base

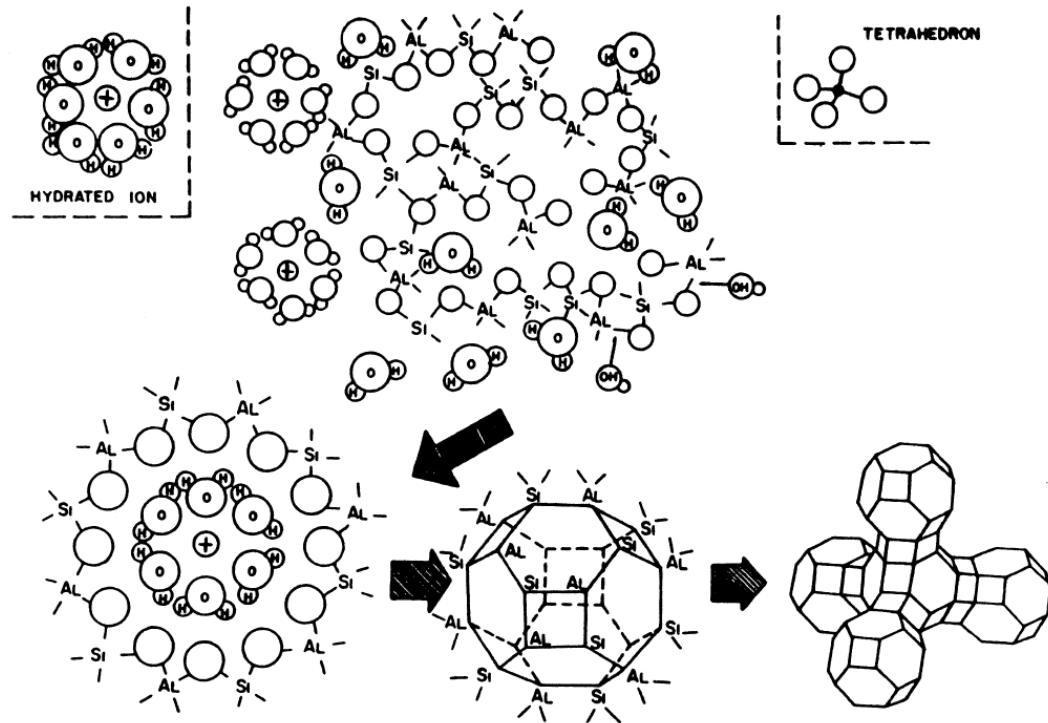
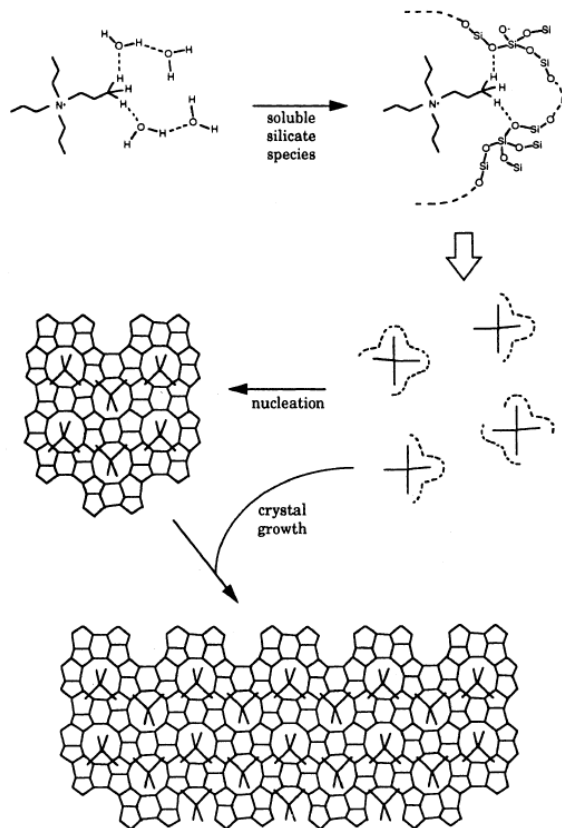
❖ Importantes aplicações:

- Catalises (catalizadores)
- Separação e purificação de gases.
- Tratamento de águas (detergentes,...)

❖ Por se mesmas:

- Tratar de entender uma cristalização zeolítica
- Obter novas estruturas zeolíticas

➤ Cristalização zeolítica (mecanismo proposto)

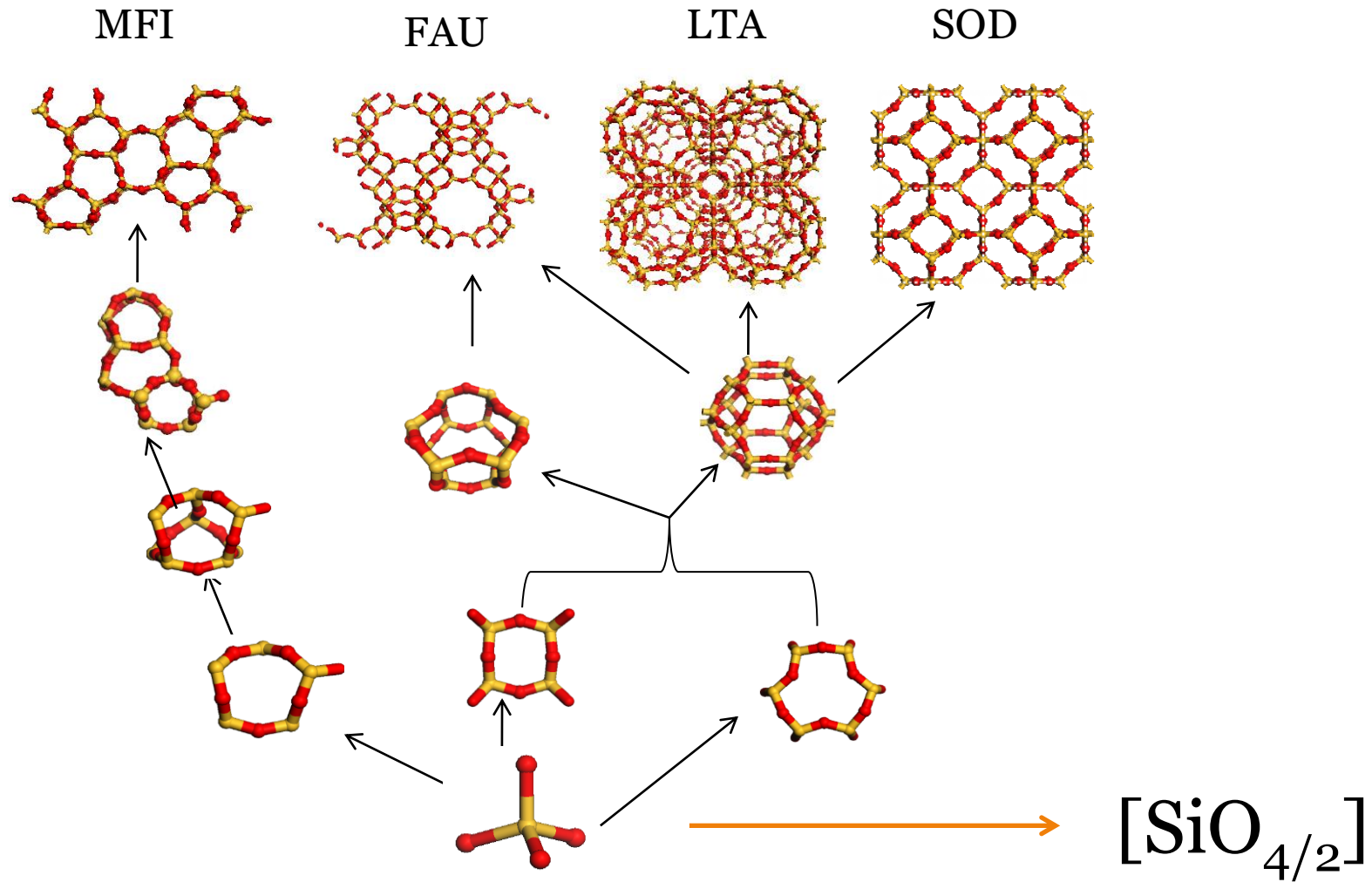


D. W. Breck, *J. Chem. Ed.*, 1964, 41, 678

M. E. Davis, et al. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 4647

- Os componentes inorgânicos (TO_4) substituem as moléculas de água da esfera de hidratação dos cátions
- Esta esfera começa “estruturar-se” mediante enlaces de van der Waals, surgindo então unidades pré-organizadas
- Deste modo, o processo de nucleação começa. E os tetraedros condensam entre si

➤ Zeólitas puramente silícica



➤ Propriedades das zeólitas puramente silícicas

➤ Hidrófobas

- ✓ Carecem de atividade catalítica (neutras)
- ✓ Sem capacidade de troca

➤ Aplicações das zeólitas puramente silícicas

- ✓ Separação de gases
- ✓ Eletrodos inorgânicos
- ✓ sensores

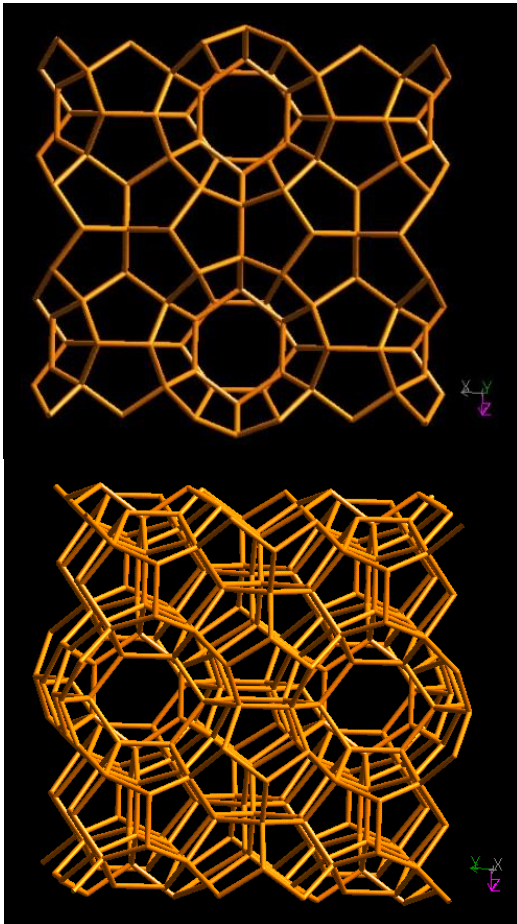
➤ Diferentes fases cristalinas da sílice:

- ✓ quartzo
- ✓ Cristobalita
- ✓ Coesita
- ✓ Moganita
- ✓ Tridimita
- ✓ Melaniflogita

➤ Zeólita puramente silícica Natural (MEP)

- MEP (*Melanoflogita*)

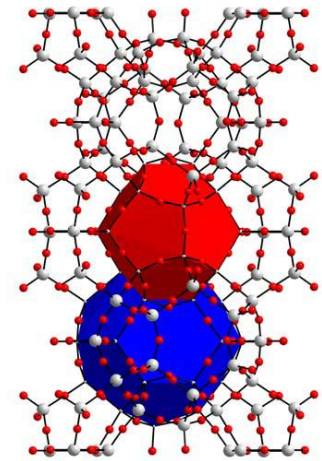
- ✓ 0-dimensões
- ✓ $(\text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}_2)_x[\text{Si}_{46}\text{O}_{92}]\text{-MEP}$
- ✓ Apresenta poros que permitam a difusão de gases.
- ✓ Tipo “*clatrasiles*”
- ✓ É o único polimorfo zeolítico do sílcio que se pode encontra na natureza.
- ✓ Não é uma fase densa do sílcio.



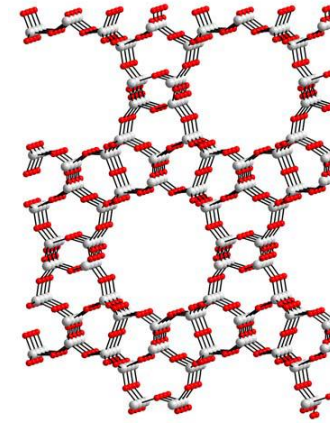
➤ Zeólitas vs Fases Densas. FD: Densidade de rede (Density Framework)

✓ Densidade de rede (FD): numero de tetraédros por nm^3

Melanoflogita = FD: $18,9 \text{ Si/nm}^3$ $\approx$ CFI (CIT-5) = FD: $18,2 \text{ Si/nm}^3$



0 dimensões



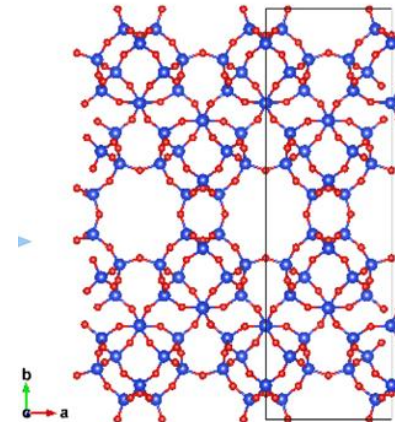
1 dimensões

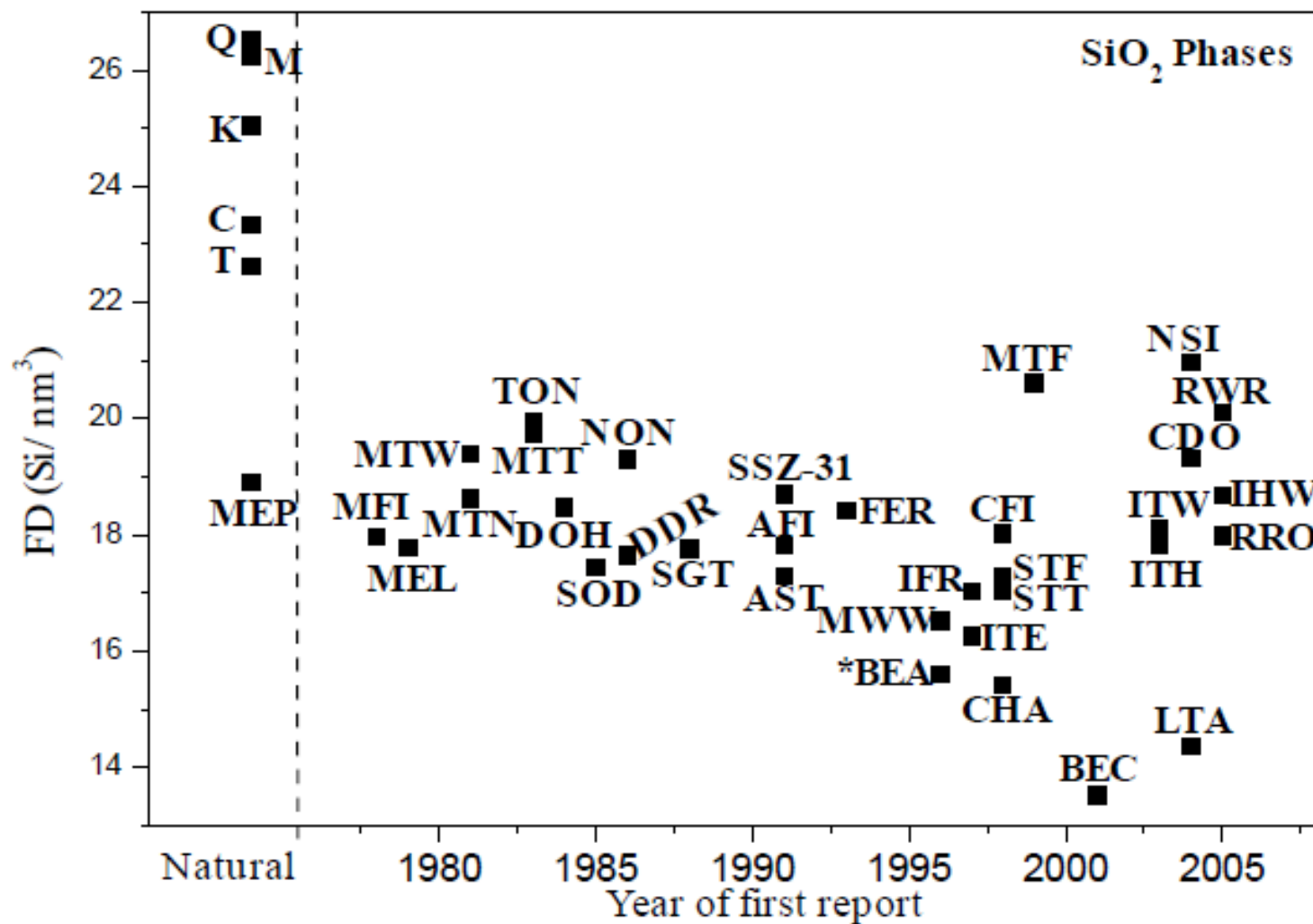
✓ Fases densas que não são zeólitas, geralmente tem uma rede igual o maior da fase tridiminta, FD = $22,61 \text{ Si/nm}^3$

Tridiminta FD = $22,61 \text{ Si/nm}^3$

$\approx$

Zeólita MFT (MCM-35). FD = $20,6 \text{ Si/nm}^3$





Q = quartzo

T = Tridimita

C = Cristobalita

M = Moganita

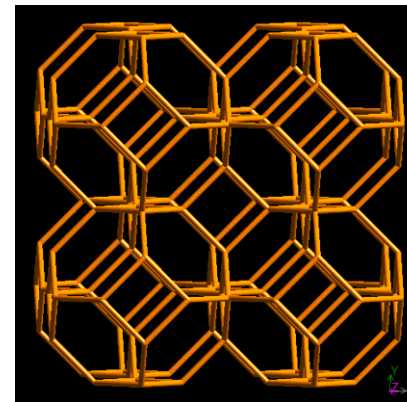
S = Stishovita

K = keatita

MEP =
melanoflogita

➤ Sínteses de zeólitas puramente silícicas

- Em ausência de cátions orgânicos.
 - ✓ Ex. SOD (sodalita)¹
 - ✓ NaOH, sílice amorfa, etilenglicol



- Usando silício e cátions orgânicos em pH alto.
 - ✓ Grande quantidade de defeitos de conectividade (Si-OH^- ou Si-O^-)²
- Usando cátions orgânicos e ânions fluoreto (pH próximo a neutro)
 - ✓ Ex. HPM-1, ITW, Silicalite-1, ITH, ITE...

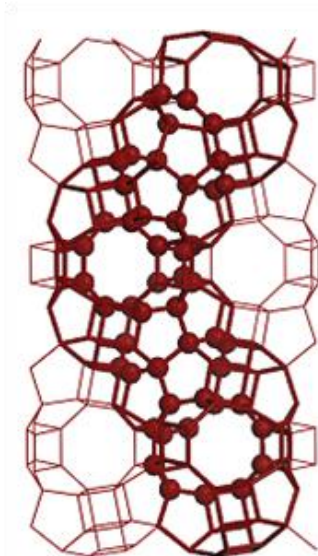
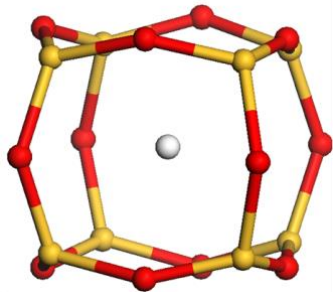
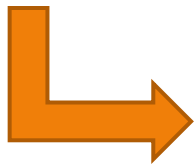
1. Bibby, D.M. and Dale, M.P. *Nature*, **317**, 157-158 (1985)
2. H. Koller, R.F. Lobo, S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 12588.

➤ Senteis em meio fluoreto (via fluoreto)

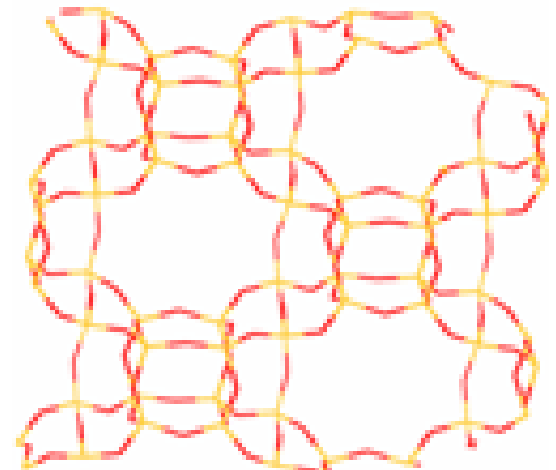
- Pioneiros Flanigen e Patton (Anos 70)
 - ✓ Síntese da zeólita MFI (Silicate-1)
- Explorada mais a diante por Guth e Kessler (anos 80)
 - ✓ Síntese puramente silícicas, aluminofosfatos e outras composições
- Desenvolvida ainda mais por Cambor e colaboradores (anos 90-atual)
 - ✓ Novas estruturas: ITE (ITQ-3), IFR (ITQ-4), ISV (ITQ-7), ITW (ITQ-12), ITH (ITQ-13), BEC (ITQ-14)
 - ✓ Novas composições de estrutura conhecidas: CHA, BEA, MTF

➤ Senteis em meio fluoreto (via fluoreto). Fatores Direcionares de Estrutura

- ânions F⁻:
- ✓ F⁻ atua como mineralizante (ânions OH⁻, via hidróxido)
- ✓ pH ~ neutro
- ✓ Compensa a carga do cátion orgânico introduzida na rede
- ✓ Matérias sem defeitos de conectividade (Si-OH⁻ ou Si-O⁻)
- ✓ Favorece estruturas que contem cavidades de duplos anéis de quatro membros (D4R ou [4⁶])



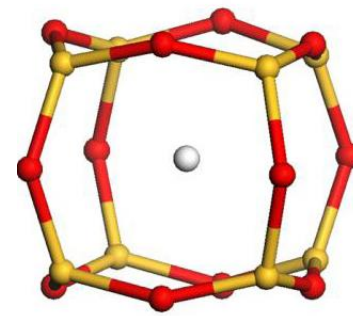
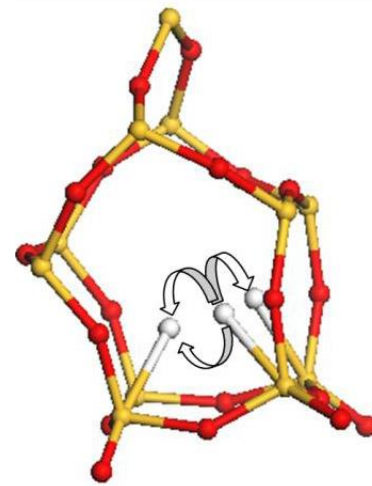
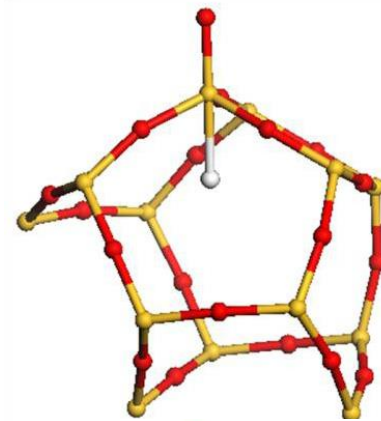
HPM-1



ITW

❖ Diferentes interações e/ou localização dos ânions fluoreto com a rede

- ✓ Os ânions F^- podem interacionar com Si que forma parte da cavidade, dando lugar a uma espécie pentacoordenação $[SiO_4/2F]^-$.
- ✓ Situação “dinâmica” em temperatura ambiente quando os F^- “pulam” entre Si, trocando a coordenação entre tetracoordenado e pentacoordenado.
- ✓ O F^- se encontra dentro do anel de quatro membros (D_4R), onde não se observa nenhuma interação com algum Si se mantém todos eles em coordenação tetraédrica.

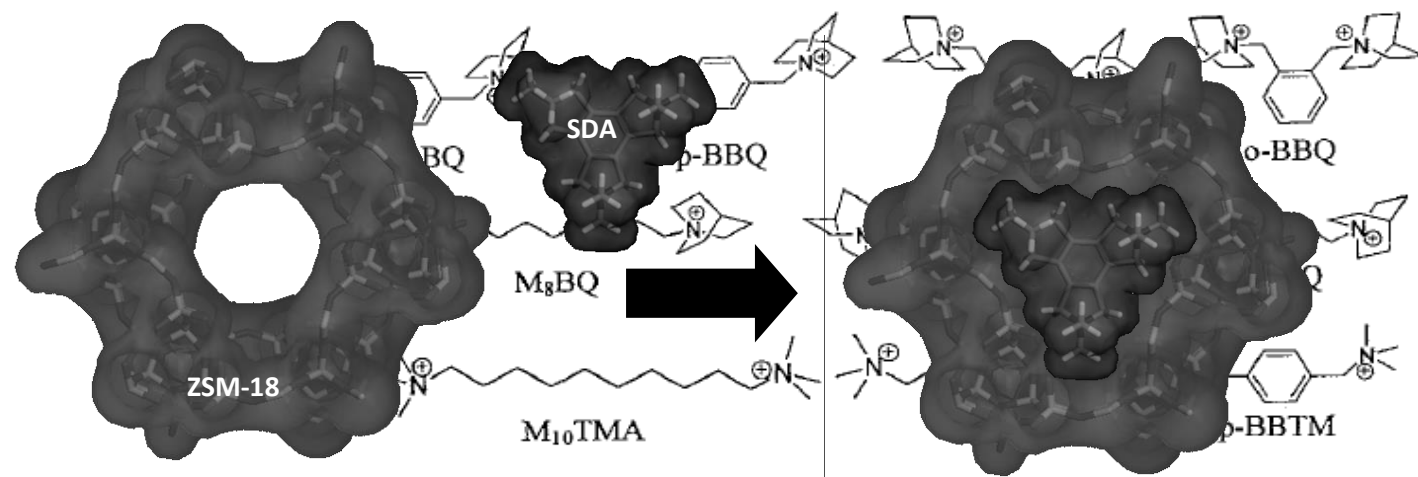
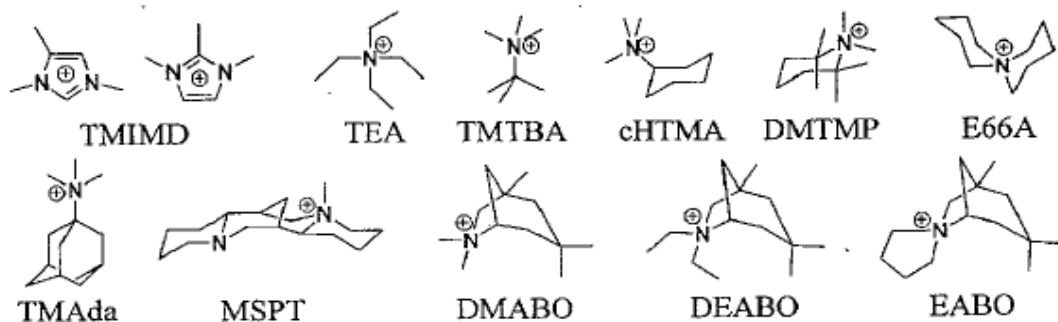


- Uso de cátions especialmente espécies orgânicas como Agentes Direcionadores de Estrutura (SDA)

✓ Tamanho, forma e flexibilidades

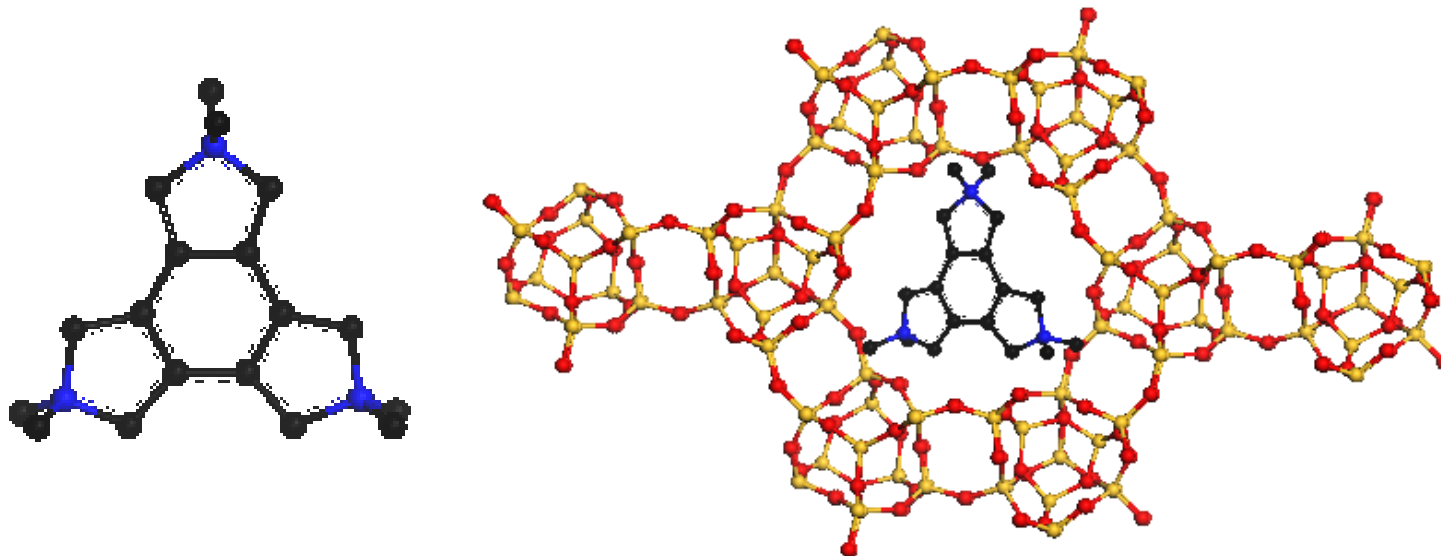
✓ Caráter hidrofóbico

✓ Carga



❖ Efeito “*template*” e efeito direcionador dos cátions como SDA

- Efeito *template* “molde”: Ajuda na cristalização da zeólita mediante um efeito específico de preenchimento das cavidades. Bom acordo de tamanho e forma do cátion com na cavidade/canais (ex. Zeólita MEI, cátion: N,N,N-trimetiletanolamonio)
- ✓ Estruturas por defeito. ex. Para zeólitas puramente silícicas: TON (theta-1), MFI (silicalita-1), MTW (ZSM-12), Beta.

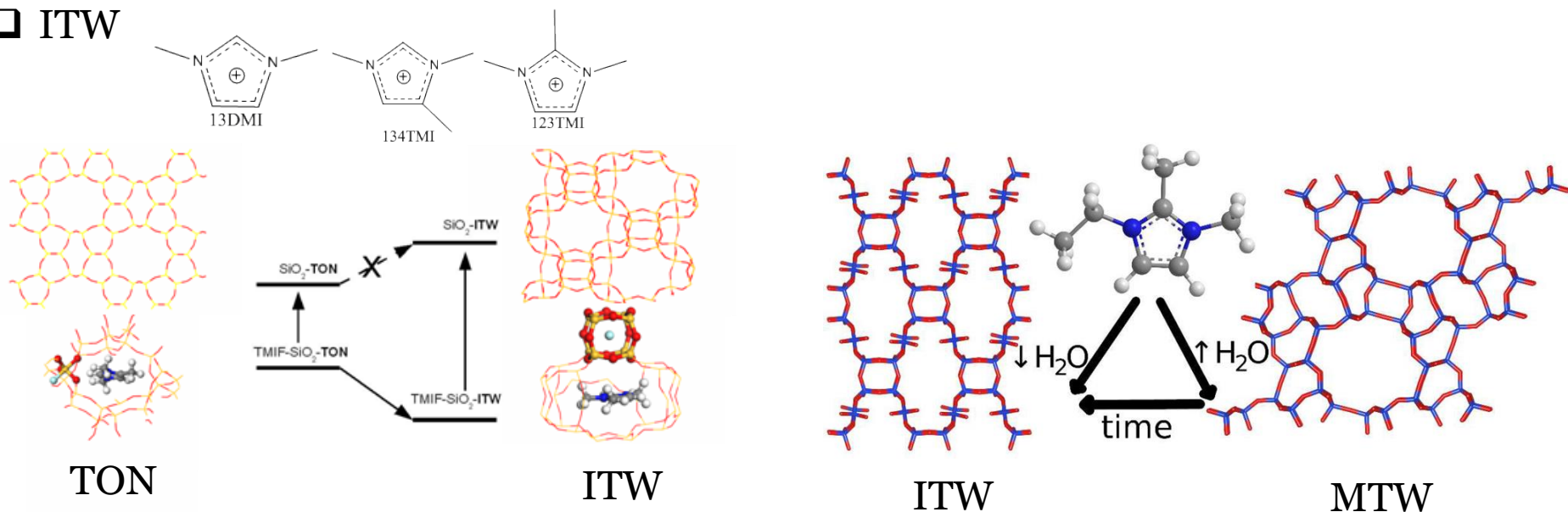


Cátion: N,N,N-trimetiletanolamonio, Zeolita MEI

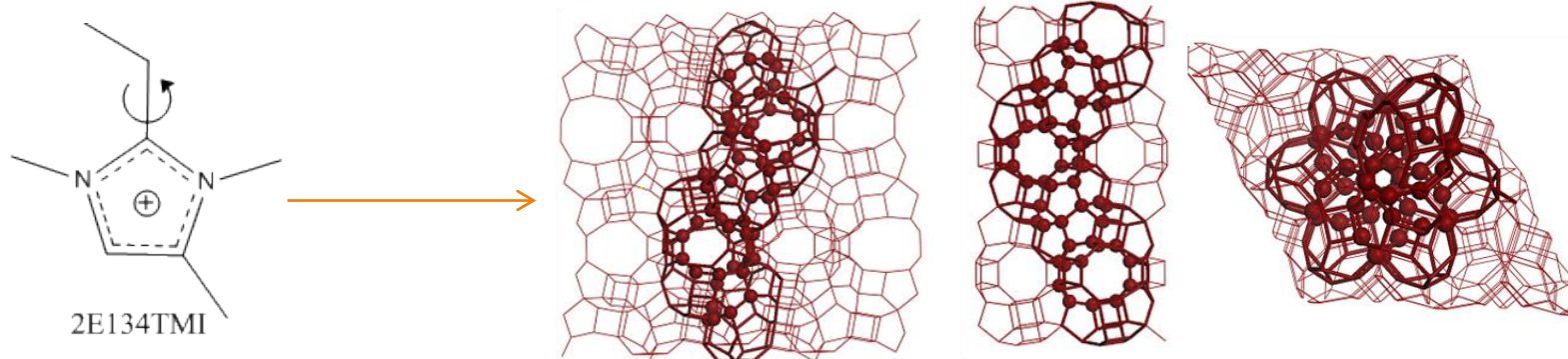
- Cátions com efeito “Direcionador de Estrutura”: Presentam efeitos de transferência electrónica que ajudam estabilizar uma determinada estrutura

✓ Ex. Zeolita ITW (ITQ-12), STW (HPM-1)

ITW

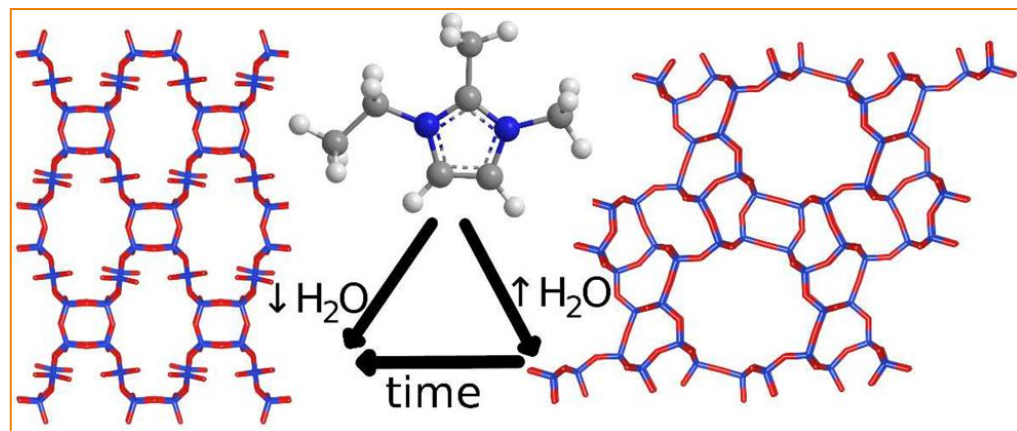
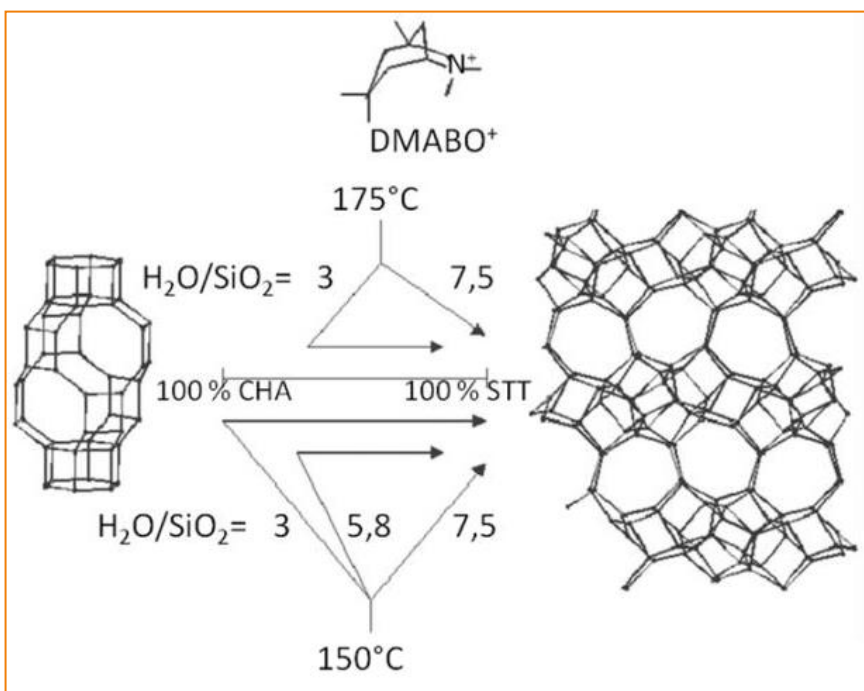


HPM-1



- A concentração do gel de sínteses. Relação $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

- ✓ Baixa relação $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (concentrações altas): Fases zeolíticas mais porosas (baixa densidade de rede)
- ✓ Alta relação $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (concentrações baixas): Fases zeolíticas menos porosas (alta densidade de rede)



❖ O que determina uma cristalização de uma fase zeólítica

- ✓ Uso de cátions especialmente espécies orgânicas como Agentes Direcionadores de Estrutura (SDA)
- ✓ Uso de ânions fluoreto (via fluoreto)
- ✓ Concentração do gel de síntese.
- ✓ Substituição isomórfica de átomos de Si por outros átomos tetraédricos (ex. Ge, P, Ti...)

➤ Outras considerações de síntese puramente sílicas...

• Tratamientos hidrotermais

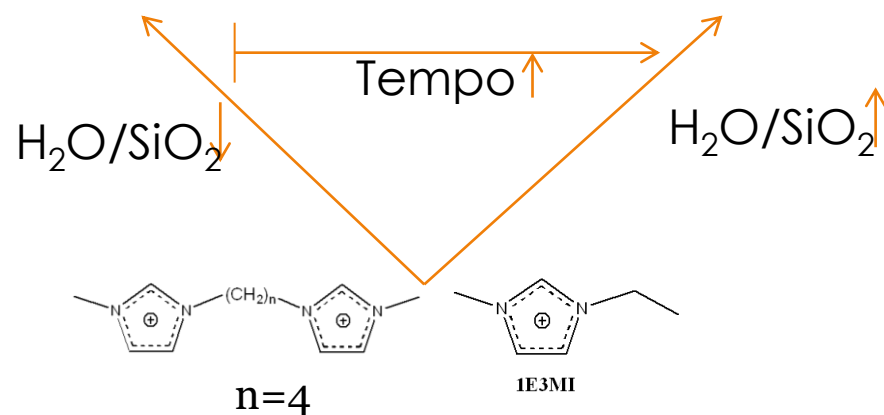
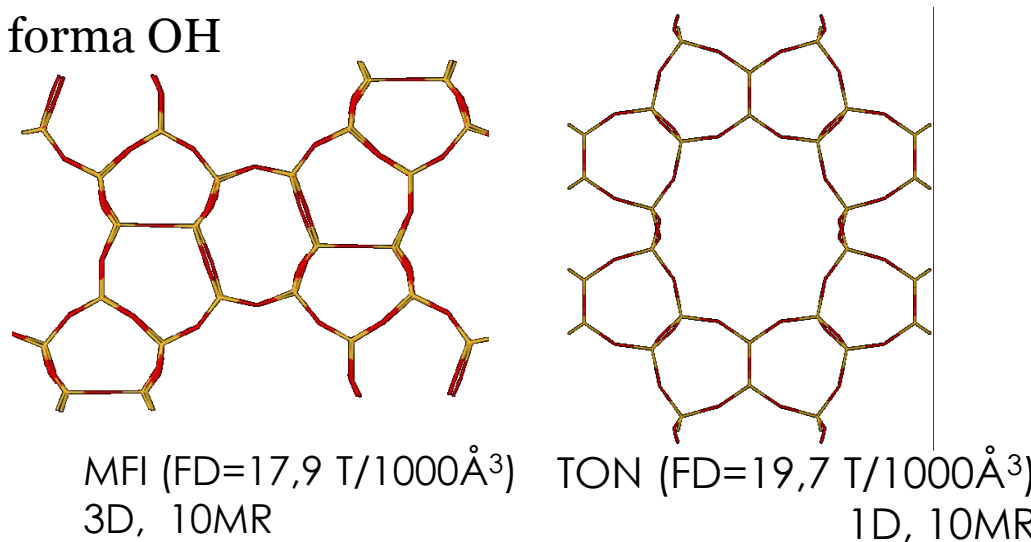
- Composição general: $\text{SiO}_2 : 0.5 \text{ ROH} : 0.5 \text{ HF} : x \text{ H}_2\text{O}$

x = relação $\text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (concentração)

R = equivalente do cátion orgânico em forma OH

- Temperatura. Geralmente 150°C
 - ✓ Regra de “Ostwald ripening”

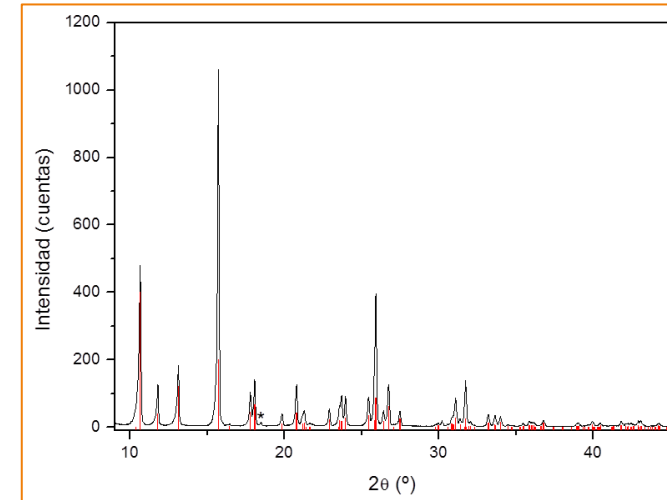
- Em agitação ou estático
 - ✓ Tempo de cristalização
 - ✓ Fases metaestáveis são favorecidas



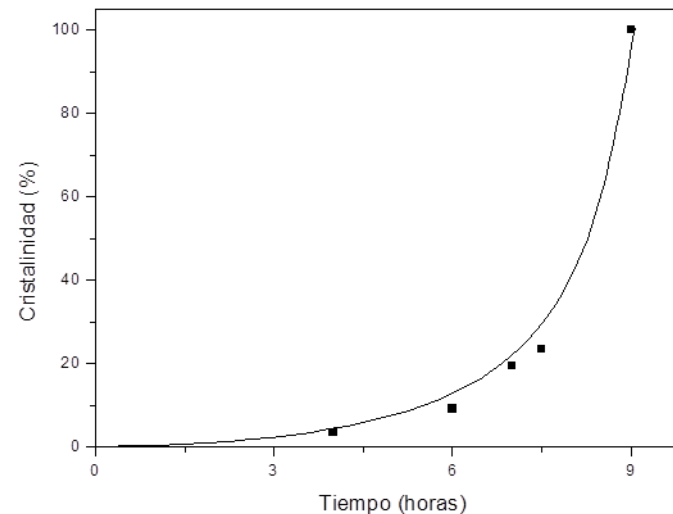
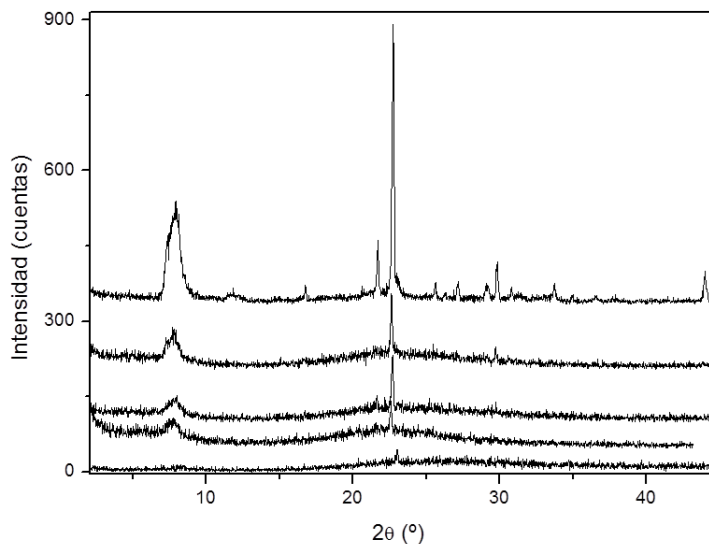
➤ Caracterizações dos materiais zeolíticos

❖ Difração de Raios X

- ✓ Identificação : Comparar as reflexões com as fases conhecidas (base de dados)
 - Libro : Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Treacy, Higgins and von Ballmoos, Third Revised Edition
 - Base de dados IZA : <http://www.iza-structure.org/databases/>



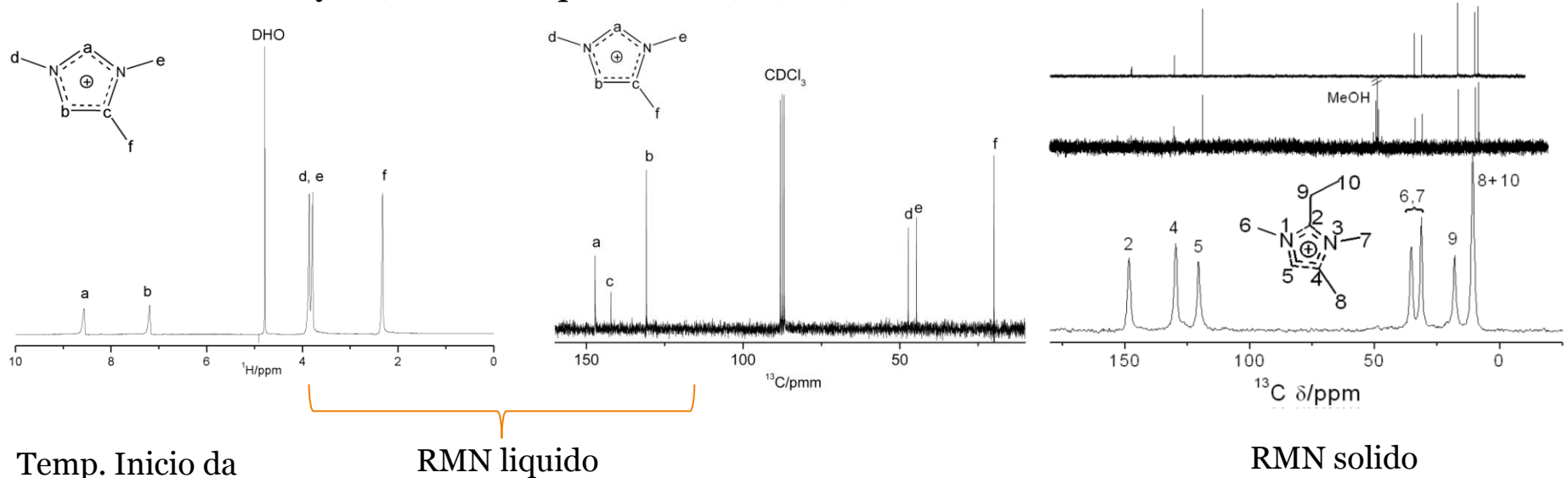
❖ Cinética de cristalização



❖ Estudio estructural

• **Integridade do cátion orgânico e conteúdo na zeólita.**

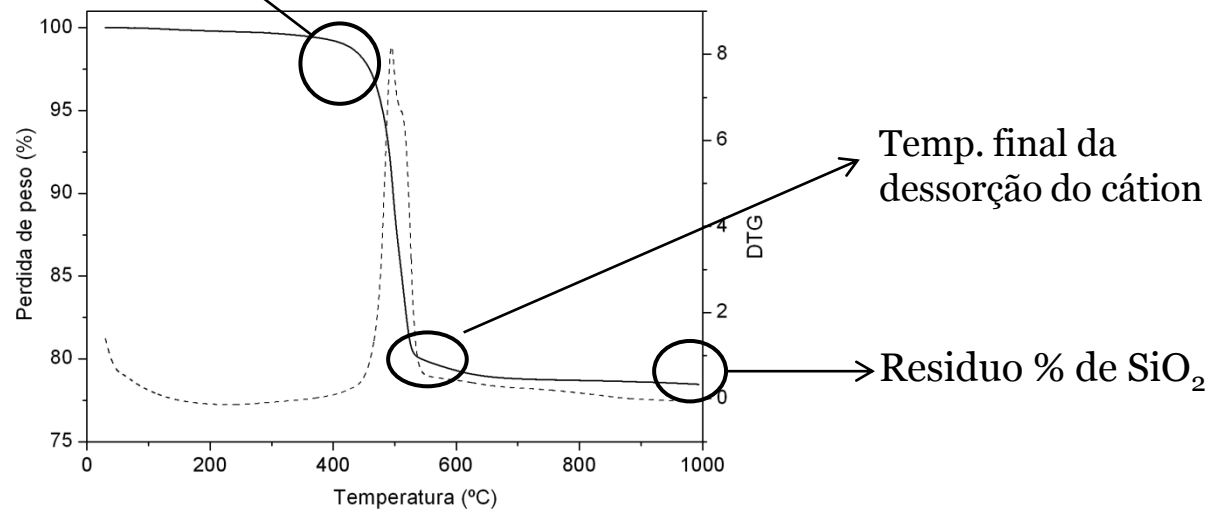
✓ RMN de ^{13}C y ^1H , análises químico (C, H, N), análises térmico



Temp. Início da decomposição do cátion

RMN liquido

RMN solido

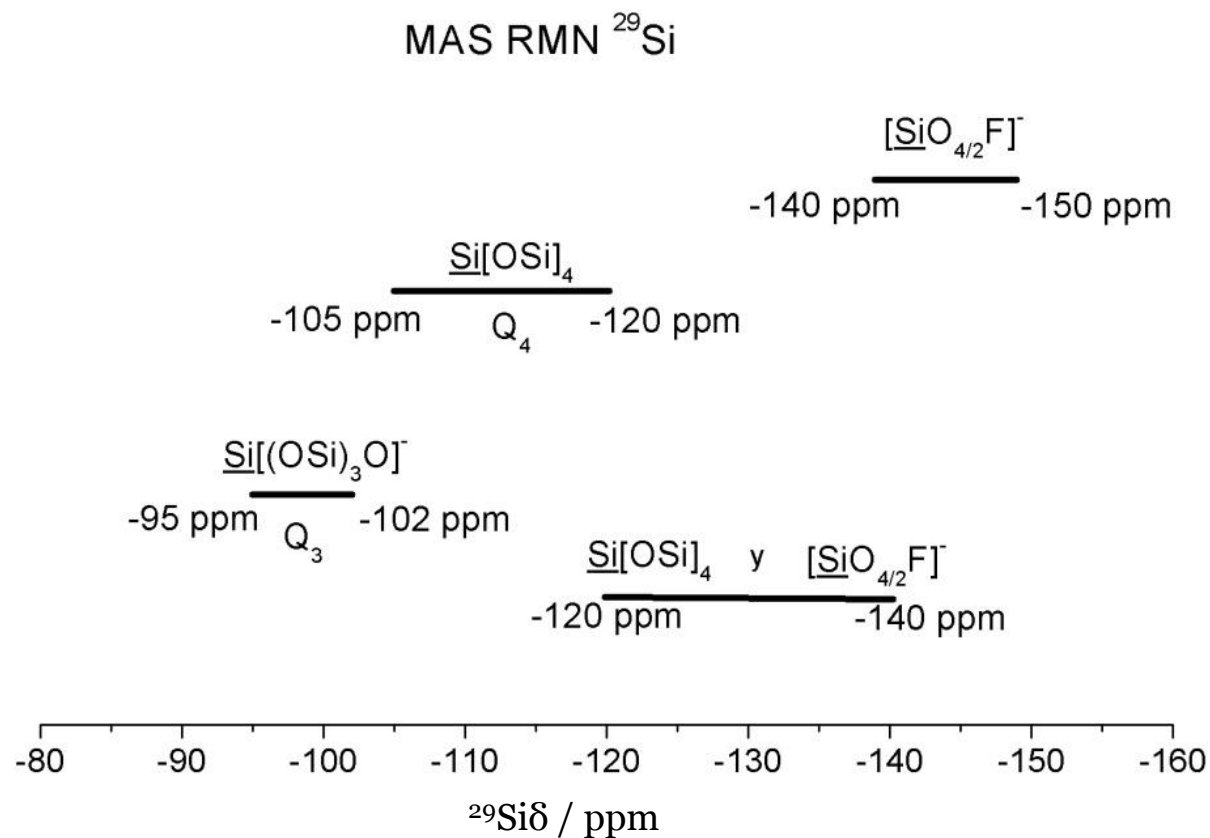


• **Análises químico e térmico**

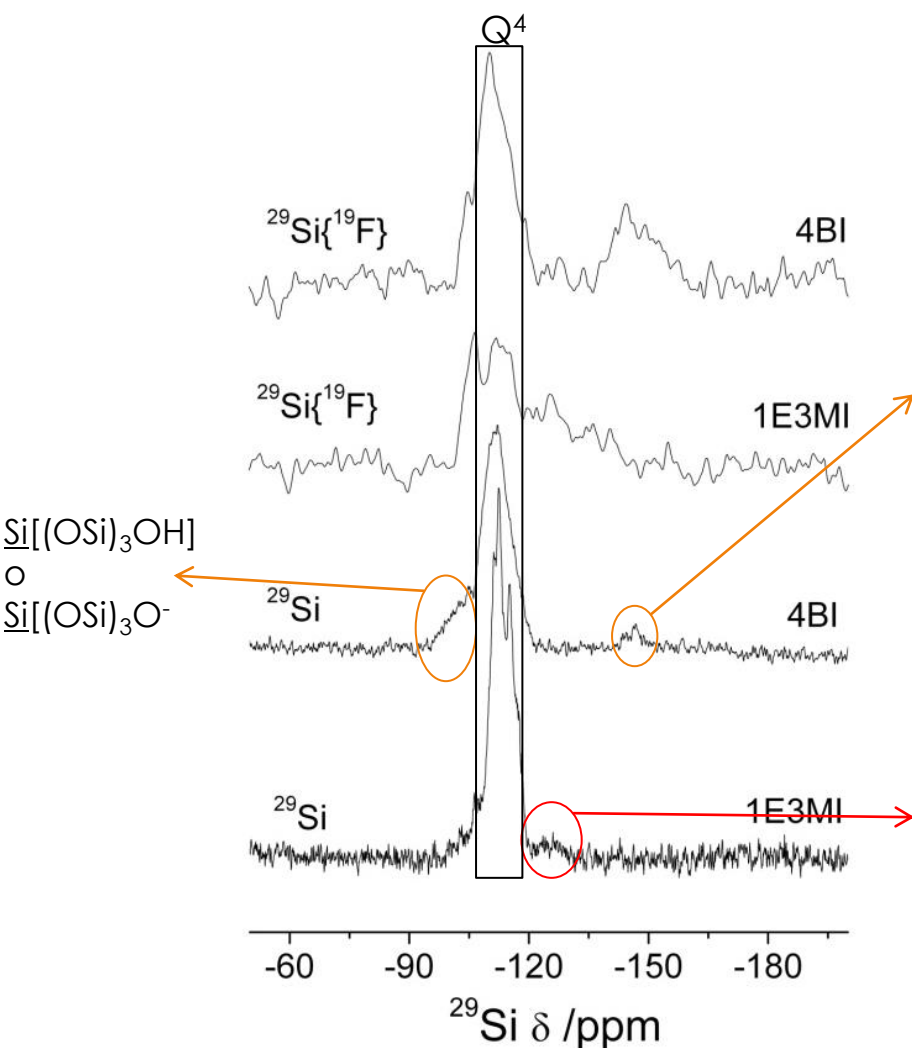
✓ Numero de cátions ocluídos por célula unitária

• Interações Si-F.

✓ RMN de ^{29}Si



✓ EX. RMN de ^{29}Si y CPMAS RMN $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\}$ da zeólita MFI com os cátions 4BI e 1E3MI

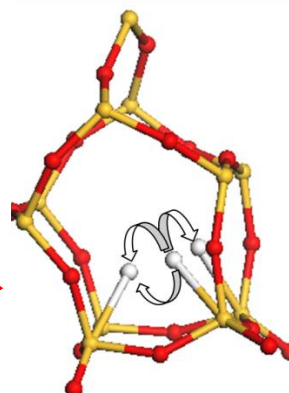


✓ 4BI-MFI r 1E3MI-MFI (-108 a-120 ppm) mostram ambientes $\text{Si}[\text{OSi}]_4$ para o Si

✓ 4BI-MFI (-145 ppm): unidades pentacoordenadas $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$



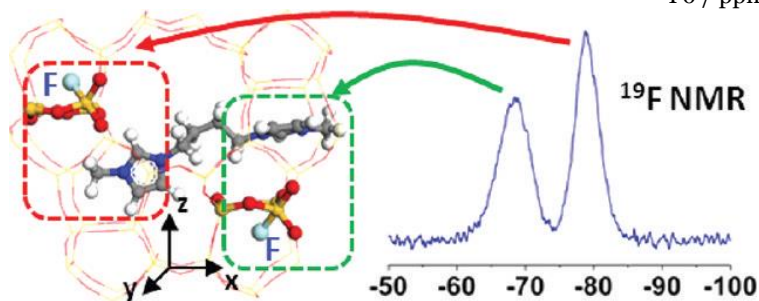
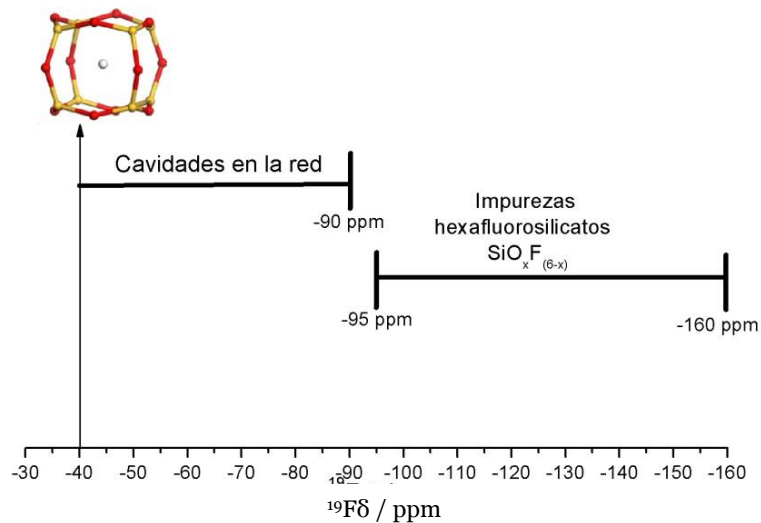
✓ 1E3MI-MFI (-135 ppm): processo dinâmico de cambio de coordenação ($[\text{SiO}_{4/2}]$ y $[\text{SiO}_{4/2}\text{F}]^-$)



✓ 4BI-MFI (-102 ppm): defeitos de conectividade.

✓ RMN de ^{29}Si

MAS RMN ^{19}F

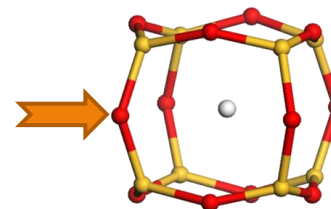


* 1E3MI

* 4BI

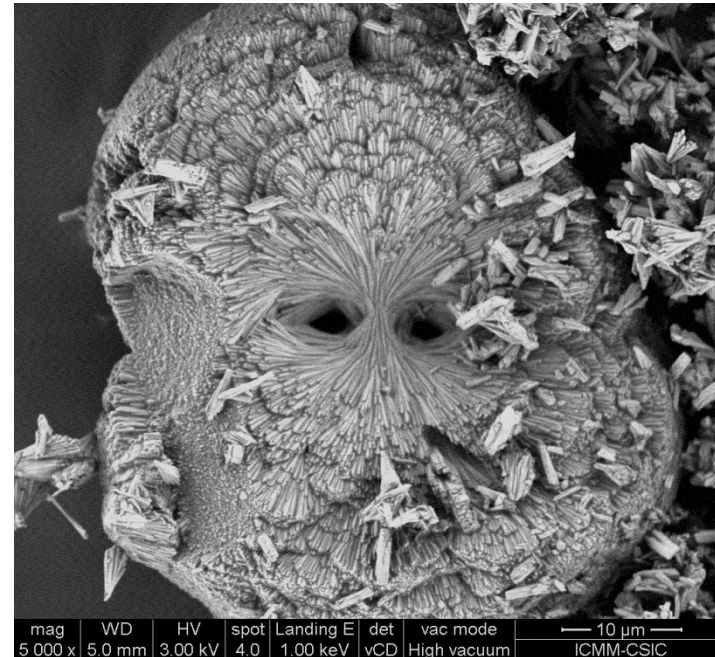
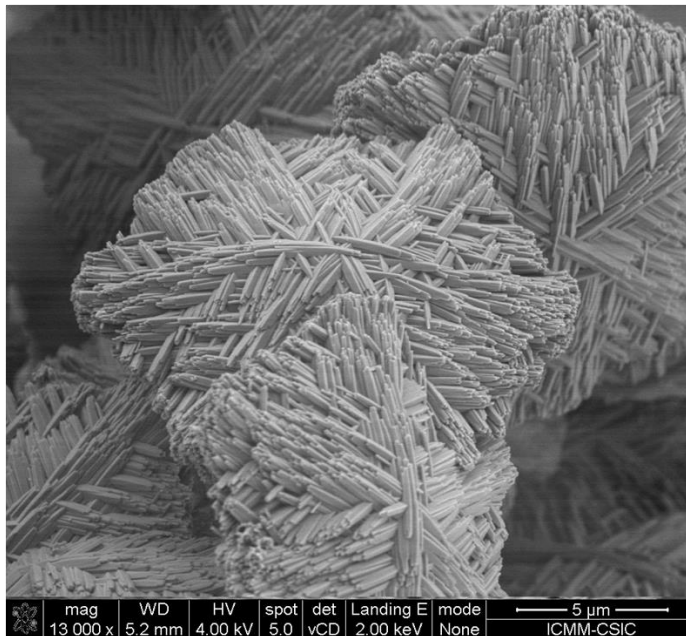
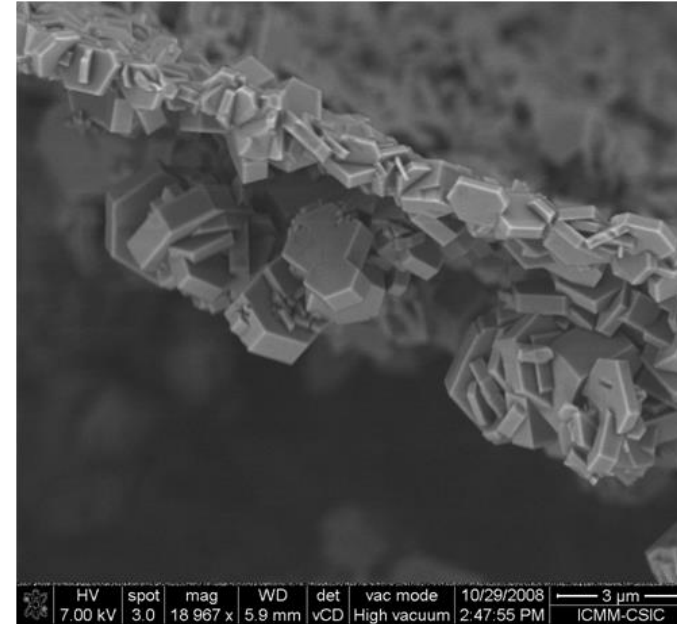
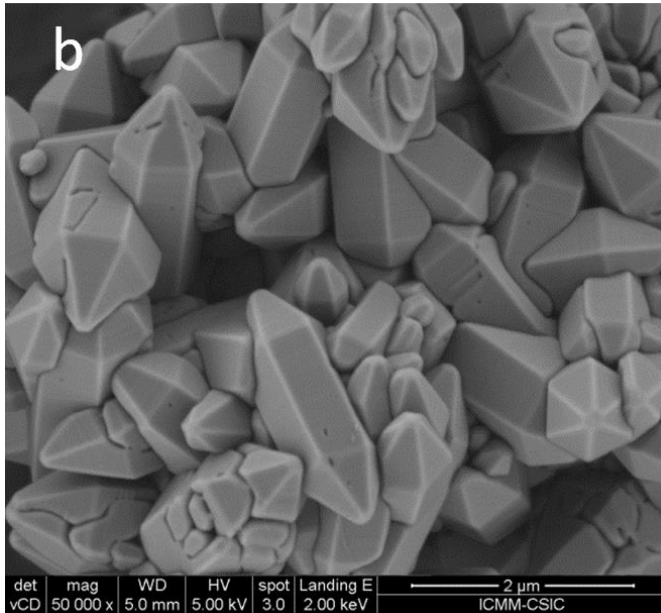
$^{19}\text{F}\delta$ / ppm

-35,7 ppm

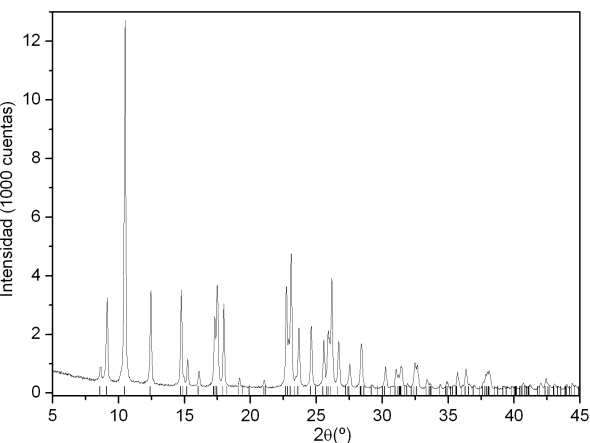


$^{19}\text{F}\delta$ / ppm

➤ Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou SEM)

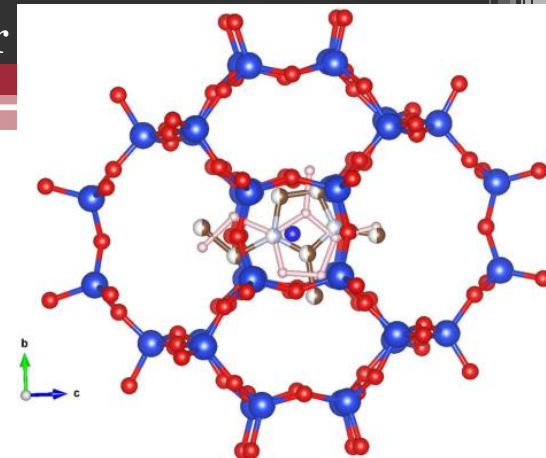


❖ Indexado e grupo espacial

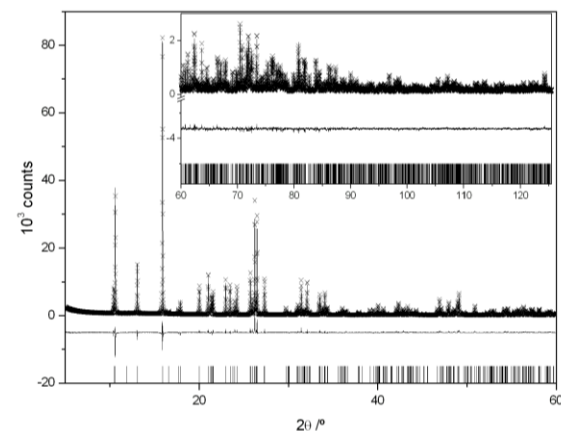


- ✓ Parâmetros de rede
a, b, c
 β , α , γ
- ✓ Grupo espacial
Ej. Monoclínico: *C2*, *Cm*, *C2/m*...

TREOR, VISER....



❖ Refinamento Rietveld

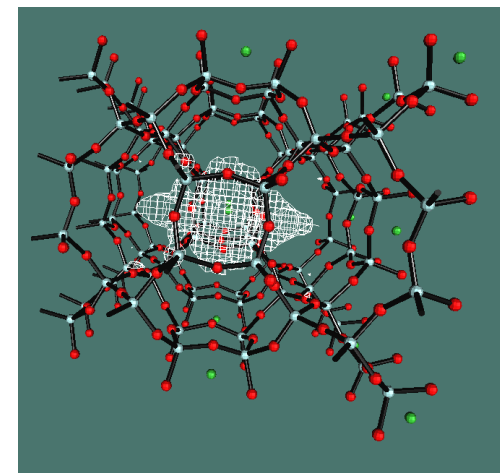


- ✓ $S_y = \sum_i W_i (y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{exp})})^2$
- ✓ Partindo de um modelo, simular seu difratograma
- ✓ Comparar difratograma simulado e experimental
- ✓ Processo iterativo até ter um bom acordo simulado e experimental

GSAS com interfase gráfica EXPGUI

ChemBio 3D ultra

❖ Localização do cátion representada solo por a nuvem eletrônica

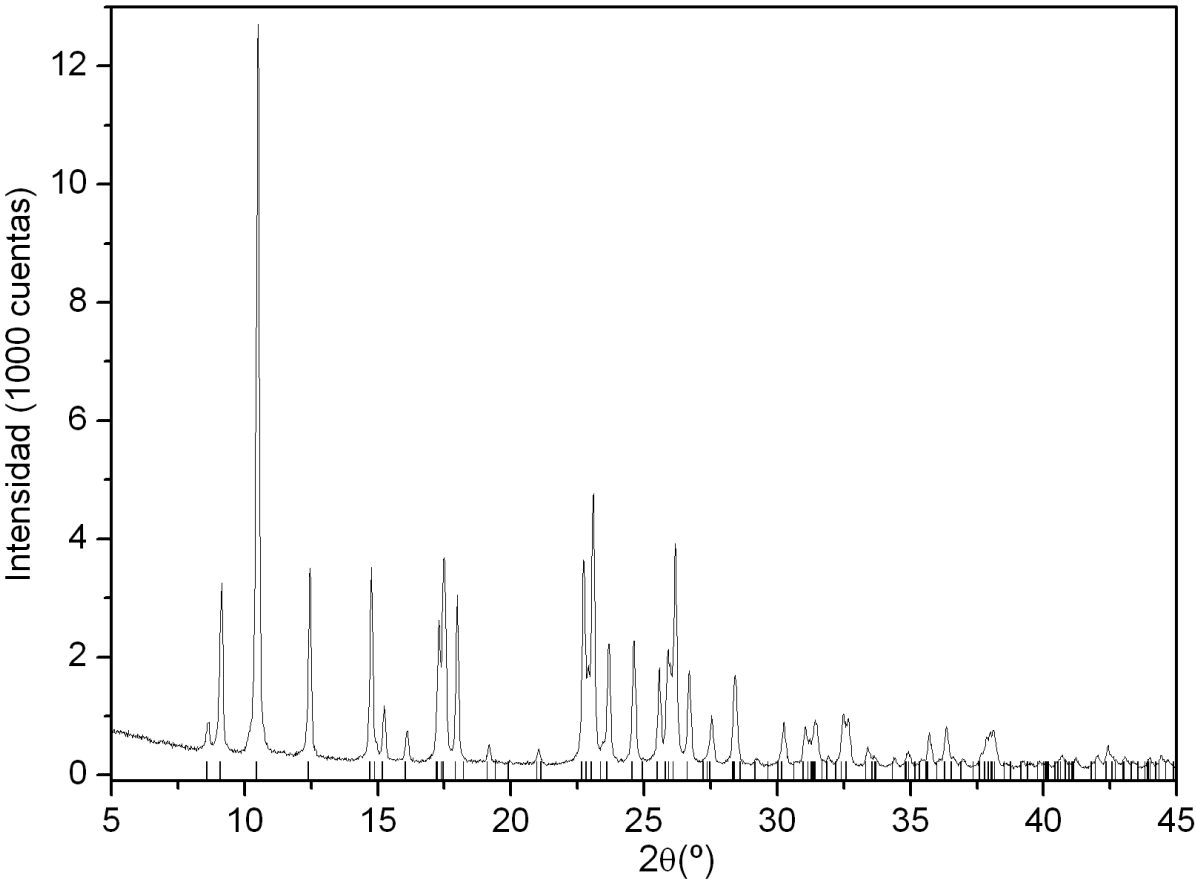


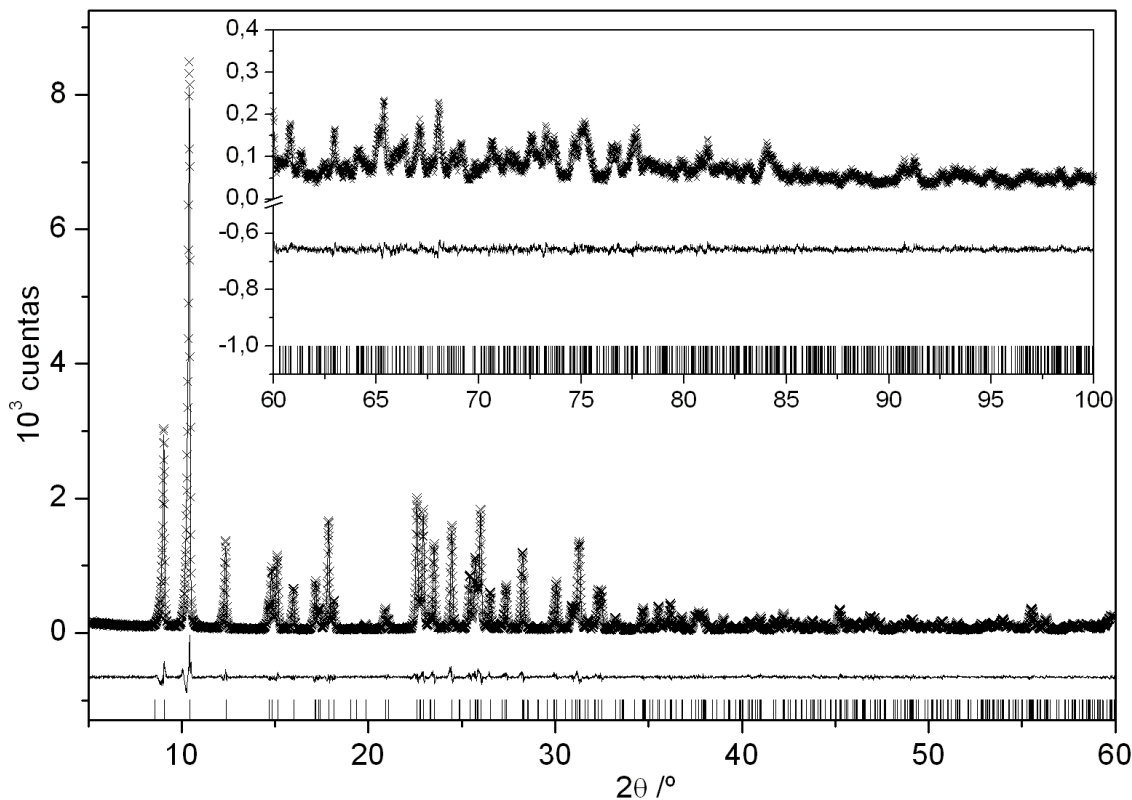
• Ex. Refinamento Rietveld do material HPM-1 calcinada

- ✓ Indexado do DRX
- ✓ Grupo espacial e parametros de rede

HPM-1		
Grupo espacial	P6 ₁ /P6 ₅ y P6 ₁ 22/P6 ₅ 22	
a	11,90Å	
c	29,68Å	

Difração de Raios X

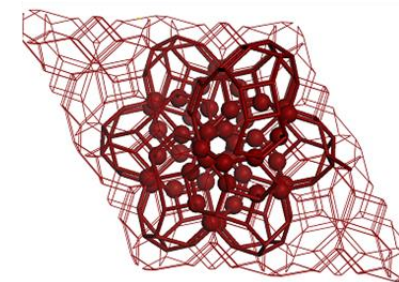
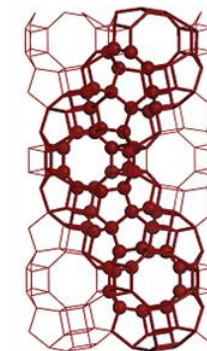
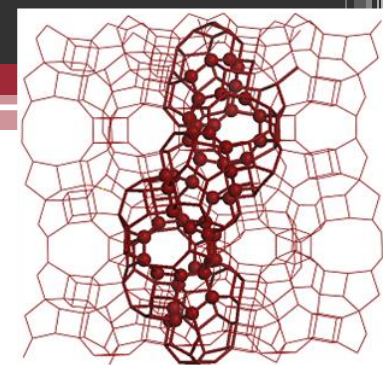
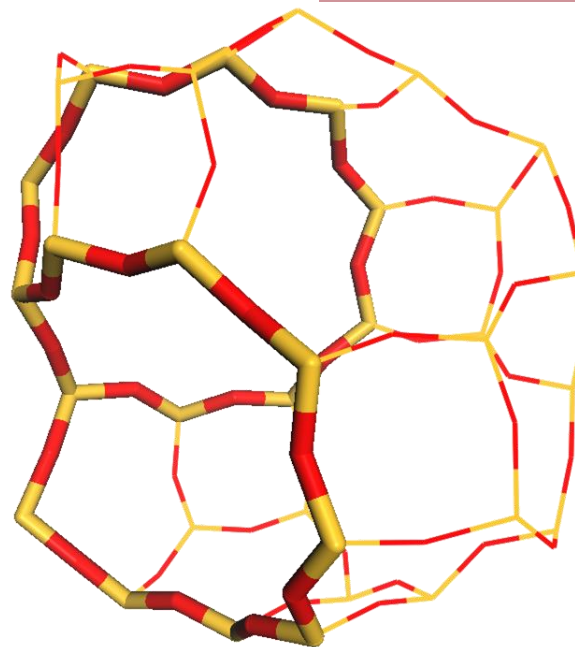
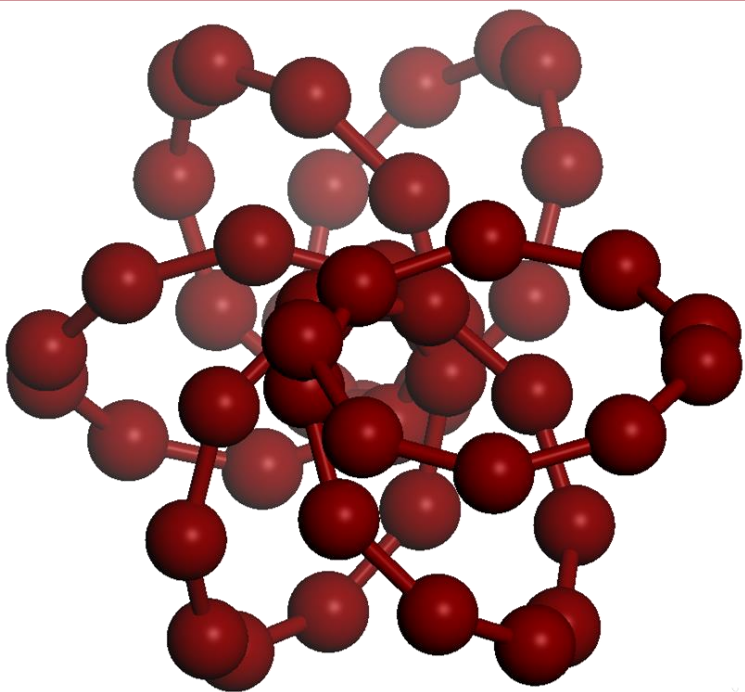




Composición	[SiO ₂] ₆₀
Longitud de onda (Å)	1,5406 Å
Temperatura (K)	293 K
Rango 2θ.	5-100°
Tamaño de paso	0,01°
Número de puntos	9502
Número de reflexiones	823
Grupo espacial	P6 ₁ 22
parámetros de la celda	
unidad	
a (Å)	11,93558(12)
c (Å)	29,7500(4)
Volumen de celda (Å ³)	3670,33
R _{wp}	0,0963
R _p	0,0729
R _F ²	0,03295
x ² reducida	1,285

- ✓ Modelo basado na zeólita STW
- ✓ Indexado obtivo para a zeólita HPM-1

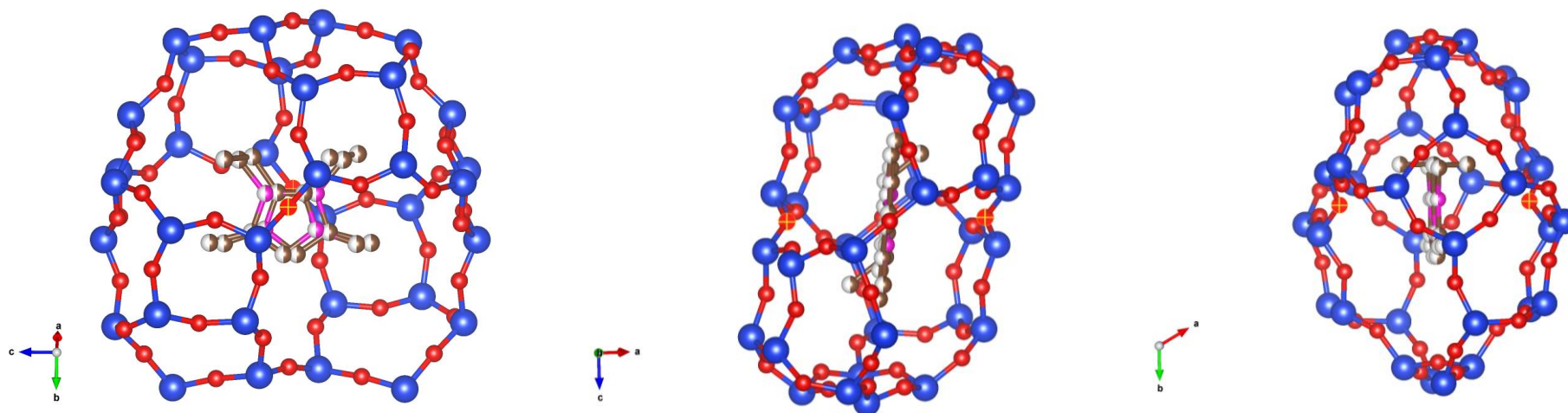
✓ Descrição da estrutura HPM-1 calcinada



✓ El poro principal en HPM-1 consiste en un ordenamiento helicoidal a lo largo de $[001]$ de cavidades $[4^65^88^210^2]$ con acceso a través de ventanas de 10 tetraedros, 10MR.

✓ Existen poros menores, de 8MR, que corren perpendiculares al eje helicoidal.

✓ Localização e conformação do cátion 2-etil-1,3,4-trimetilimidazólio na zeólita HPM-1

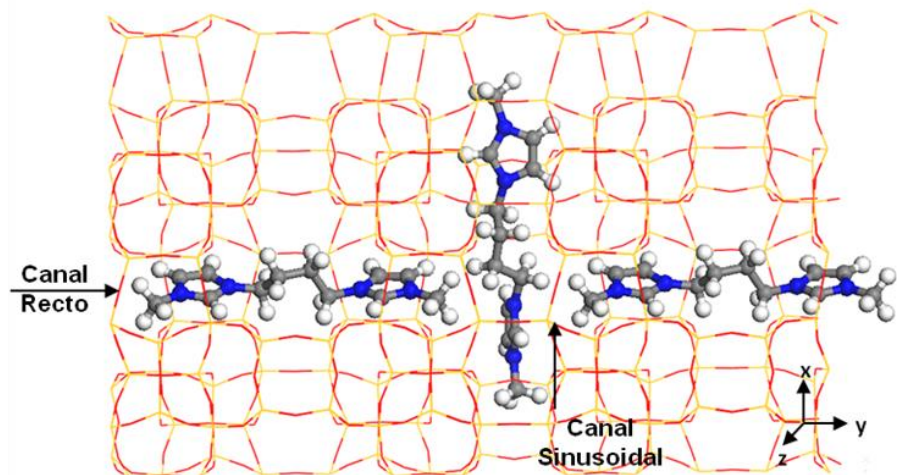
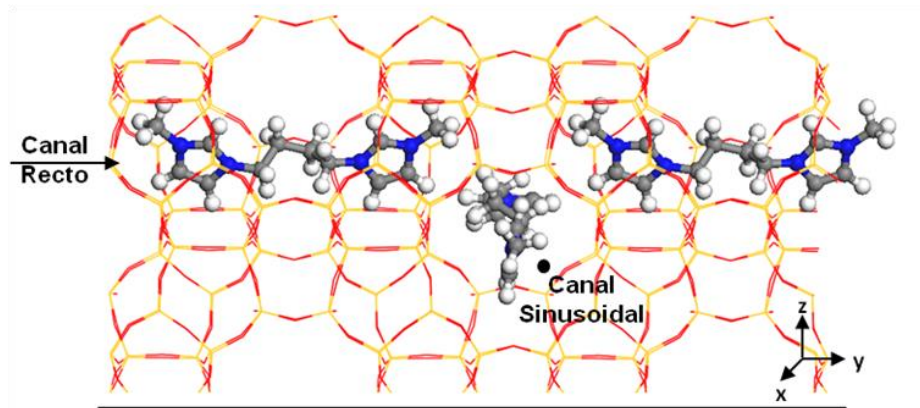


- ✓ O cátion se localiza nas cavidades principais $[4^6 5^8 8^2 10^2]$ da zeólita HPM-1, com o anel imidazólio no plano $\{100\}$
- ✓ O grupo etilo se localiza fora do plano e apontando para o poro de 8 membros

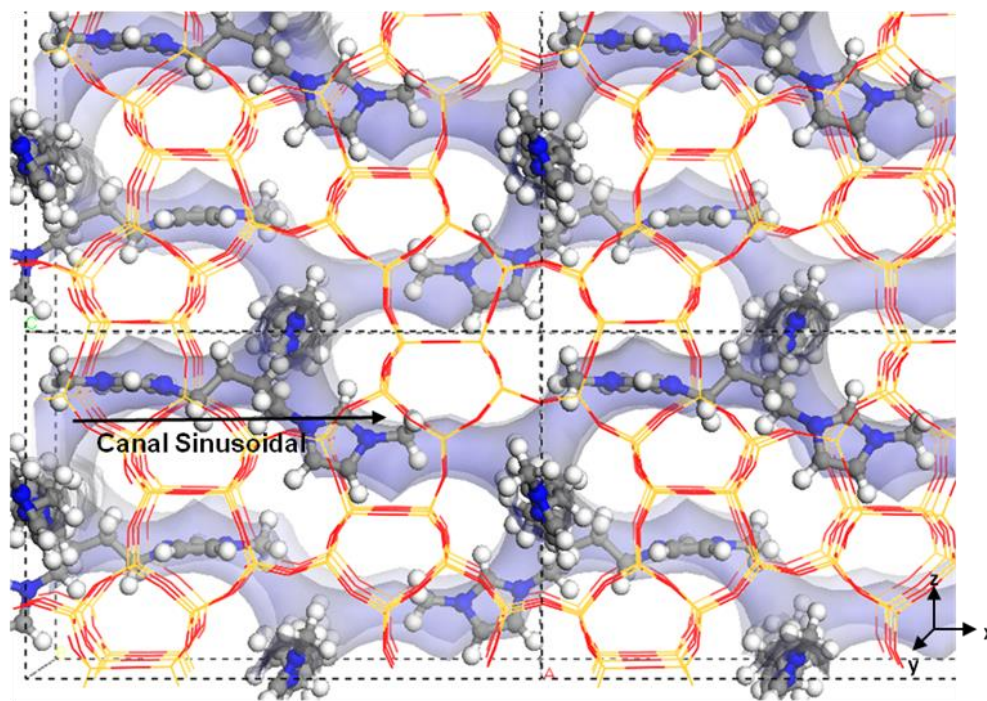
➤ Métodos computacionais

- ✓ Sistema grande. Ex. MFI
 - ✓ Sem dados suficientemente bons.
 - ✓ Comprovação de dados
-
- Mecânica Molecular
 - Teoria do Funcional de Densidade (DFT)
basada da equação de Schrödinger
 - O funcional da energia electrónica é minimizado con respecto na densidade eletrônica

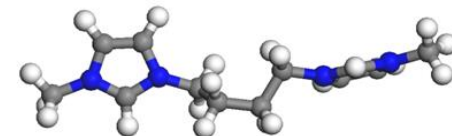
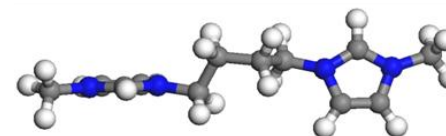
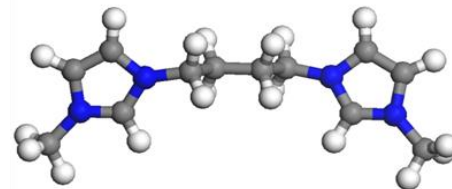
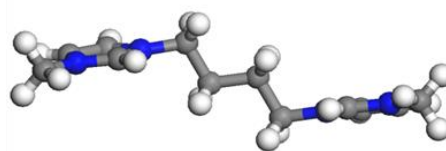
➤ Estudos por mecânica molecular



Vácuo



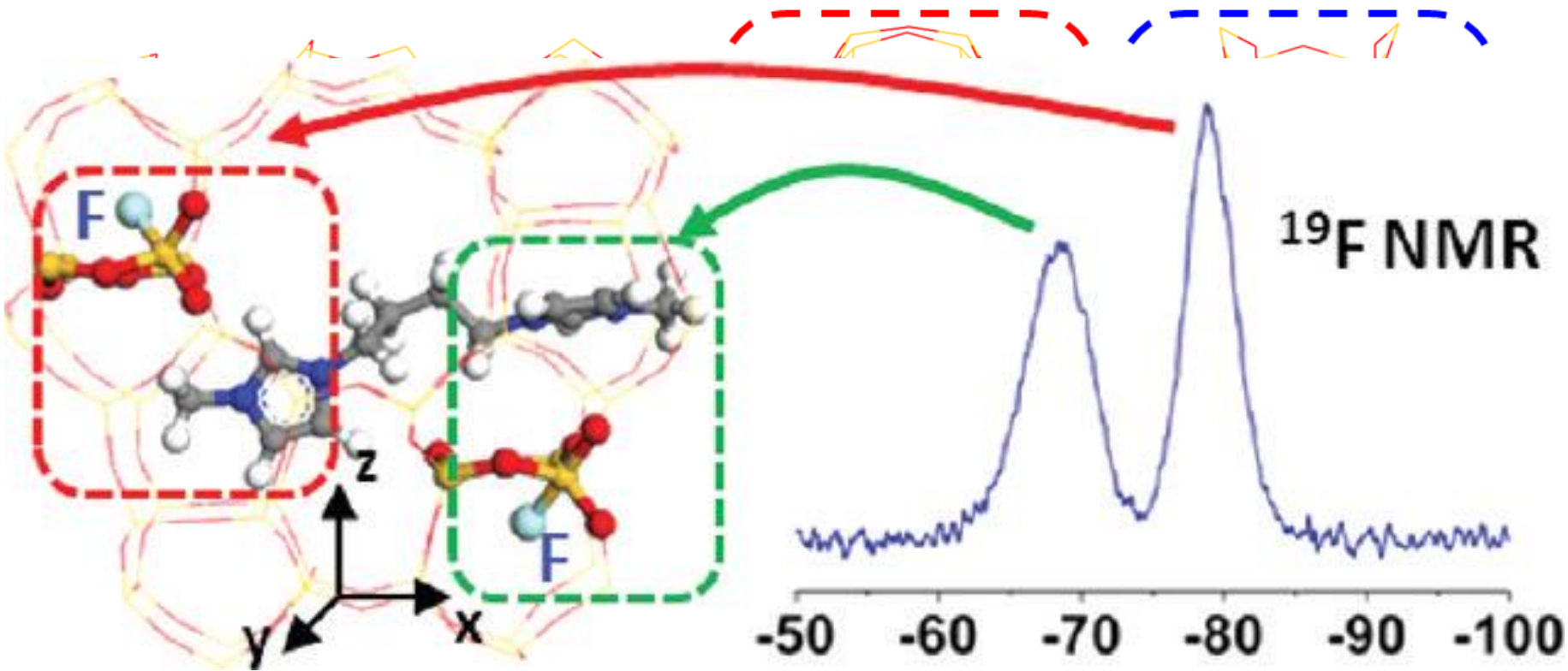
Dentro dos canais



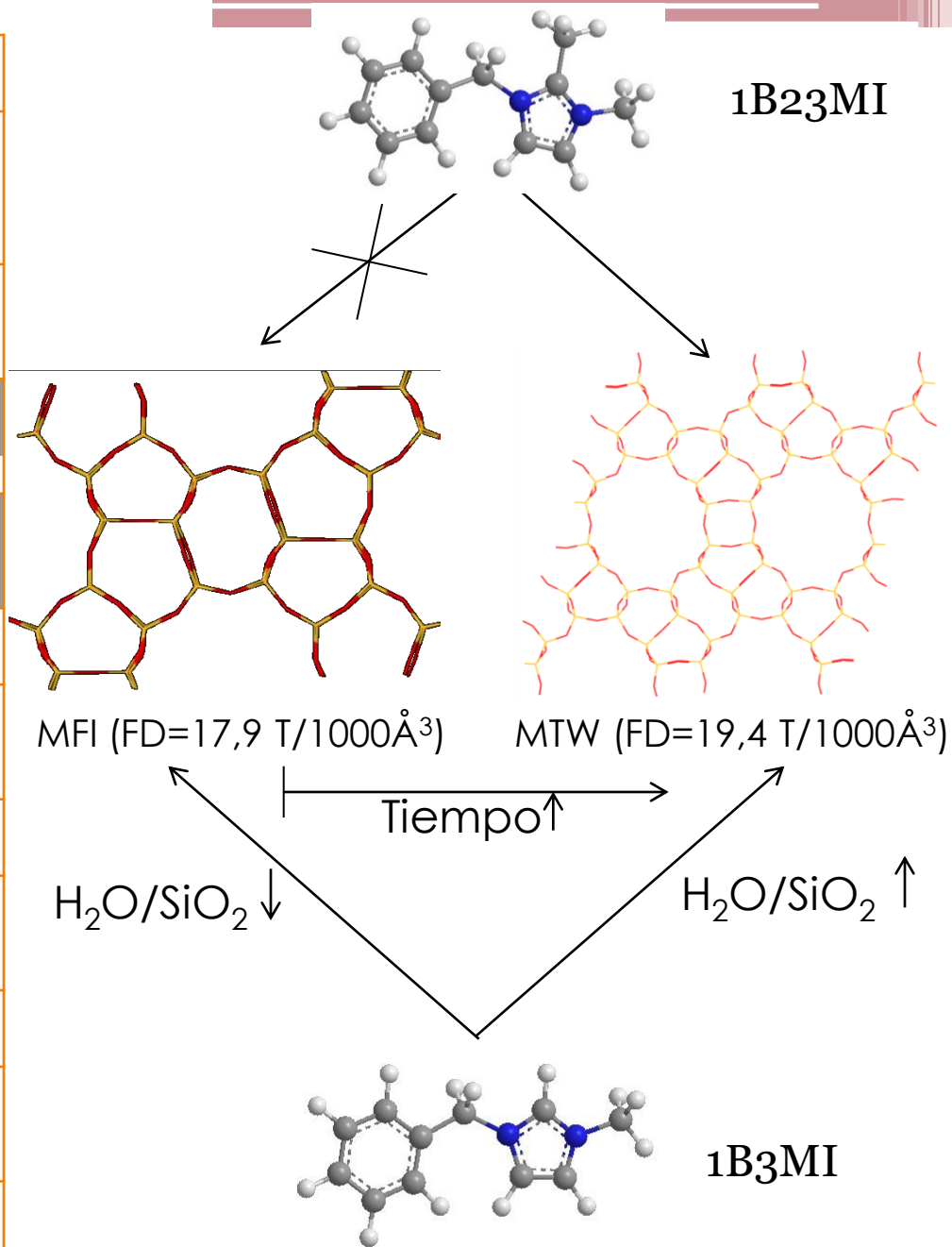
➤ Cálculo de deslocamento químico de ^{19}F em **MFI** por Teoria de funcional de densidade, DFT

- Cálculo de ^{19}F em 4BI- **MFI**

4 cations por célula unitária				Deslocamento químico experimental ppm
Deslocamento químico		Distancia Si-F		
Paralelo ppm	Perpendicular ppm	Paralelo Å	Perpendicular Å	
-64 e -70	-80 e -81	1,79	1,76	

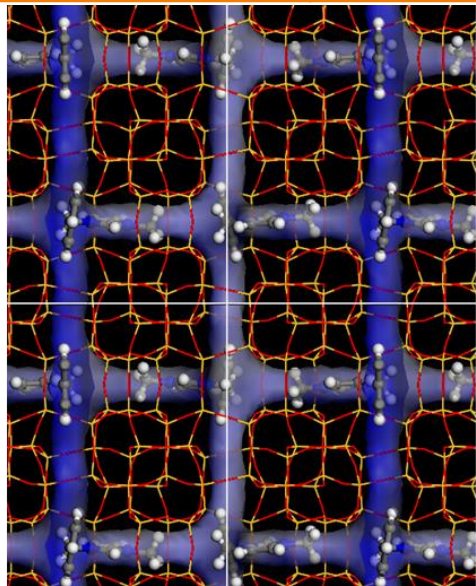
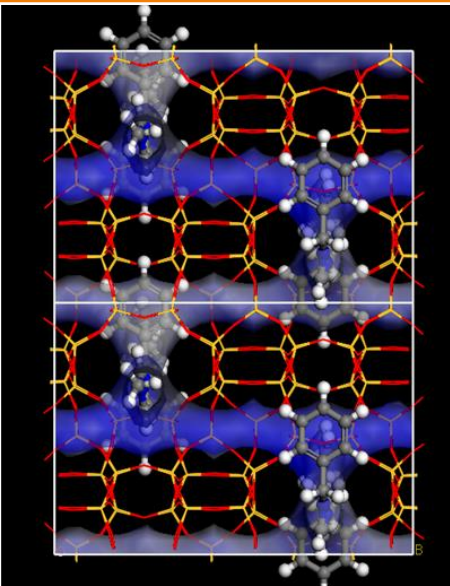
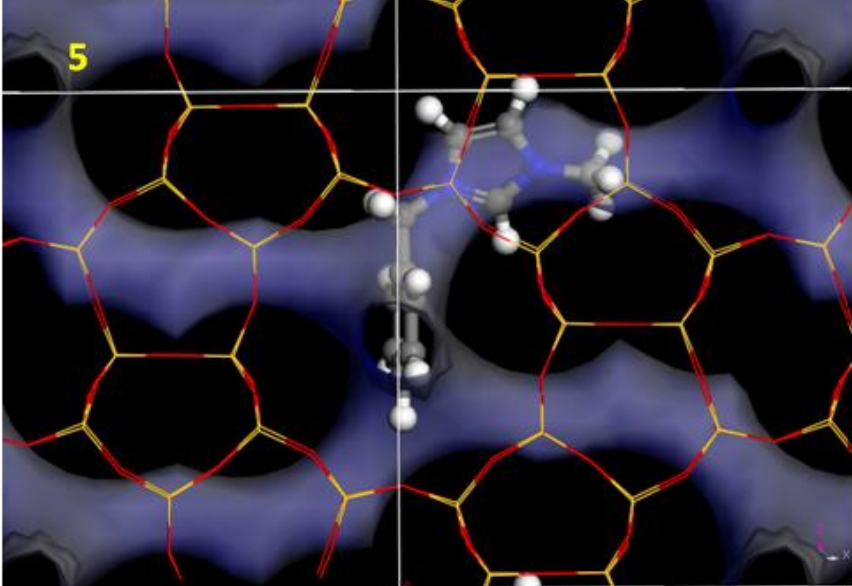


SDA	H ₂ O/SiO ₂	T (°C)	Tiempo (Días)	Fase obtenida
1B ₃ MI	6,3	150	13	MTW
			14	MTW
			25	MTW + fase densa
	5,7		3	Amorfo
			9	MTW+ (MFI)
			14	MTW
	4,7		5	MFI
			6	MFI
			9	MFI + MTW
	3,5		3	MFI
			5	MFI
			9	MFI
1B ₂₃ DMI	10	150	6	MTW
			17	MTW
	6,6		2	MTW
			6	MTW+sol.
			13	MTW+sol.
	5,8		11	MTW
			18	MTW+sol.
	5,3		2	Amorfo
			5	MTW+ITW.
			12	MTW+ITW.
	3,0		6	MTW
			21	MTW+ITW.
4,4	130	7	Amorfo	
		11	Amorfo+sol.	
		16	Amorfo+sol.	
3,4	175	1	Amorfo	
		2	MTW	



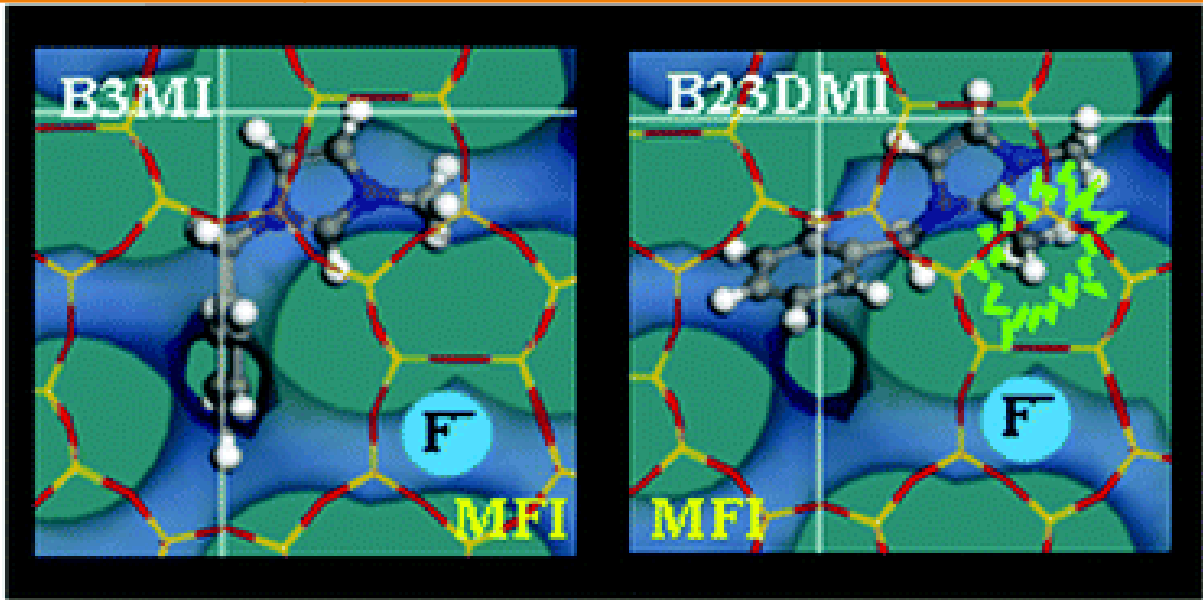
SDA	Fase	Formula empírica
1B3MI	MFI	$ C_{11}H_{13}N_2F _{4,7} [SiO_2]_{96}:10,8H_2O$

Prueba	Localización del catión 1B3MI en la red zeolítica MFI	Orientación del catión 1B3MI dentro de la red zeolítica MFI.	Energía de interacción
1	[010]-canales rectos	Ambos anillos aromáticos (bencilo e imidazolio) alineados dentro de los canales rectos [010]	-77,9
2	Intersección	bencilo en [100]-canal sinusoidal; imidazolio en [010]-canal recto.	-76,8
3		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, paralelo al anillo 4MR	-81,3
4		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, perpendicular al anillo 4MR; N lejos de 4MR	-79,2
5		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, perpendicular al anillo 4MR; N hacia 4MR	-86,2



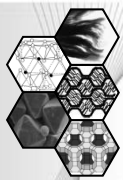
➤Mecánica Molecular 1B23DMI (hipotética conformación do cation na zeolita MFI)

Prueba	Localización del catión 1B3MI en la red zeolítica MFI	Orientación del catión 1B23DMI dentro de la red zeolítica MFI.	Energía de interacción
1	[010]-canales rectos	Ambos anillos aromáticos (bencilo e imidazolio) alineados dentro de los canales rectos [010]	-76,4
2	Intersección	bencilo en [100]-canal sinusoidal; imidazolio en [010]-canal recto.	-71,6
3		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, paralelo al anillo 4MR	-55,9
4		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, perpendicular al anillo 4MR; N lejos de 4MR	-61,3
5		bencilo en [010]-canal recto; imidazolio en [100]-canal sinusoidal, perpendicular al anillo 4MR; N hacia 4MR	-50,2



Obrigado!!!





Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

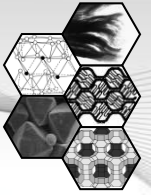


Minicurso de Zeólitas

Síntese da MCM-22

Izabel Costa

Index



1- Introdução

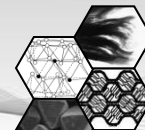
2- Metodologia de Síntese

3- Parâmetros de Síntese

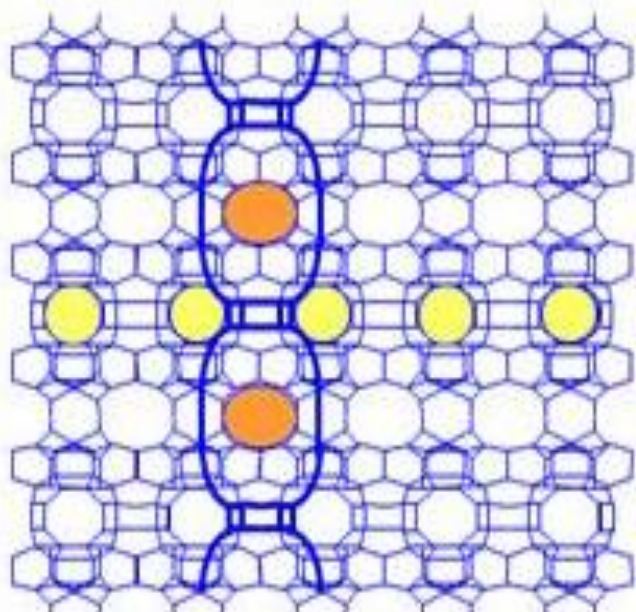
- Relação Si/ Al
- Concentração do HMI
- Adição de sementes e água-mãe
- Temperatura e tempo
- Agitação do gel

4- Conclusão

5- Referências



MCM-22

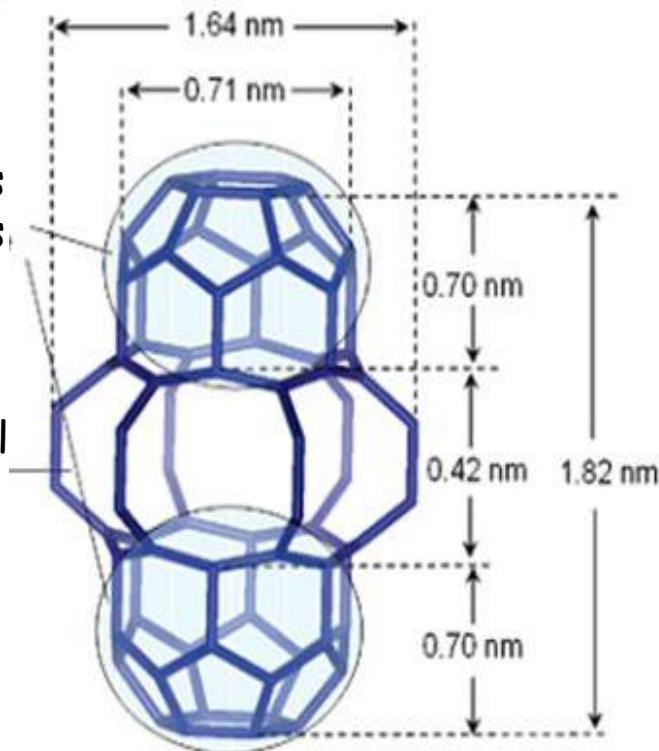


- Canais Sinusoidais de 10MR
- Entrada de 10MR da Supercavidade (7,1Å x 18,2Å)

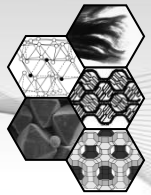
(PERGHER et al, 2003)

Copas superiores e inferiores das supercavidades

Grande seção central da supercavidade

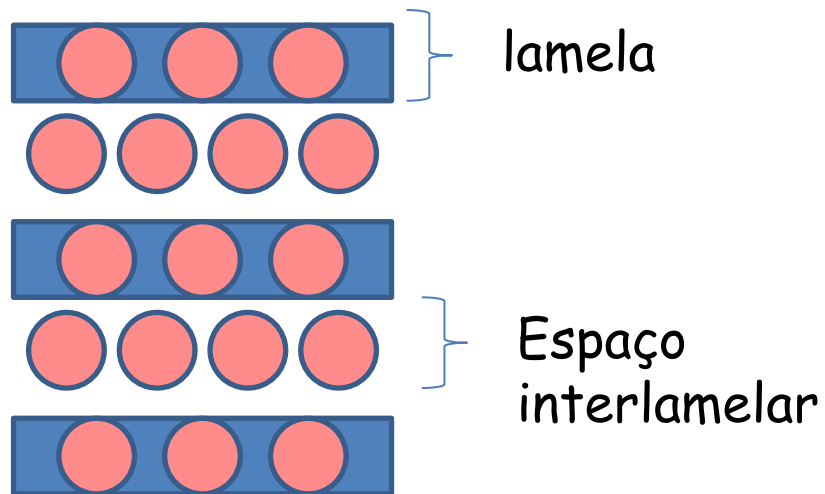


(DENAYER et al, 2006)

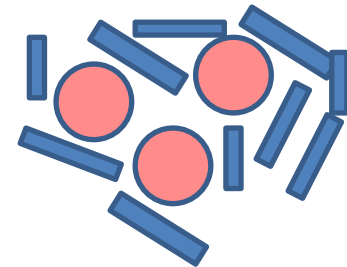


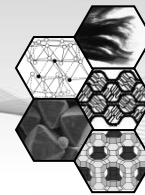
Material Precursor da MCM-22

pMCM-22



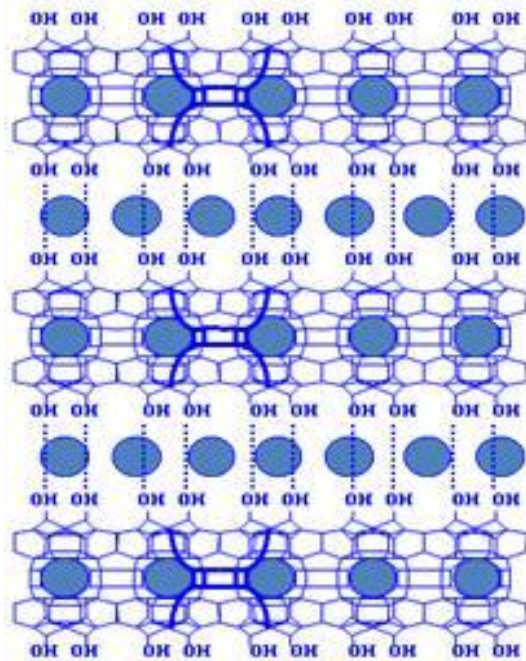
Direcionador orgânico de estrutura





Estrutura lamelar

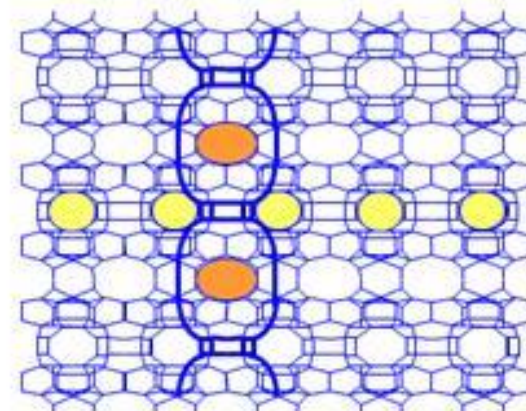
MCM-22



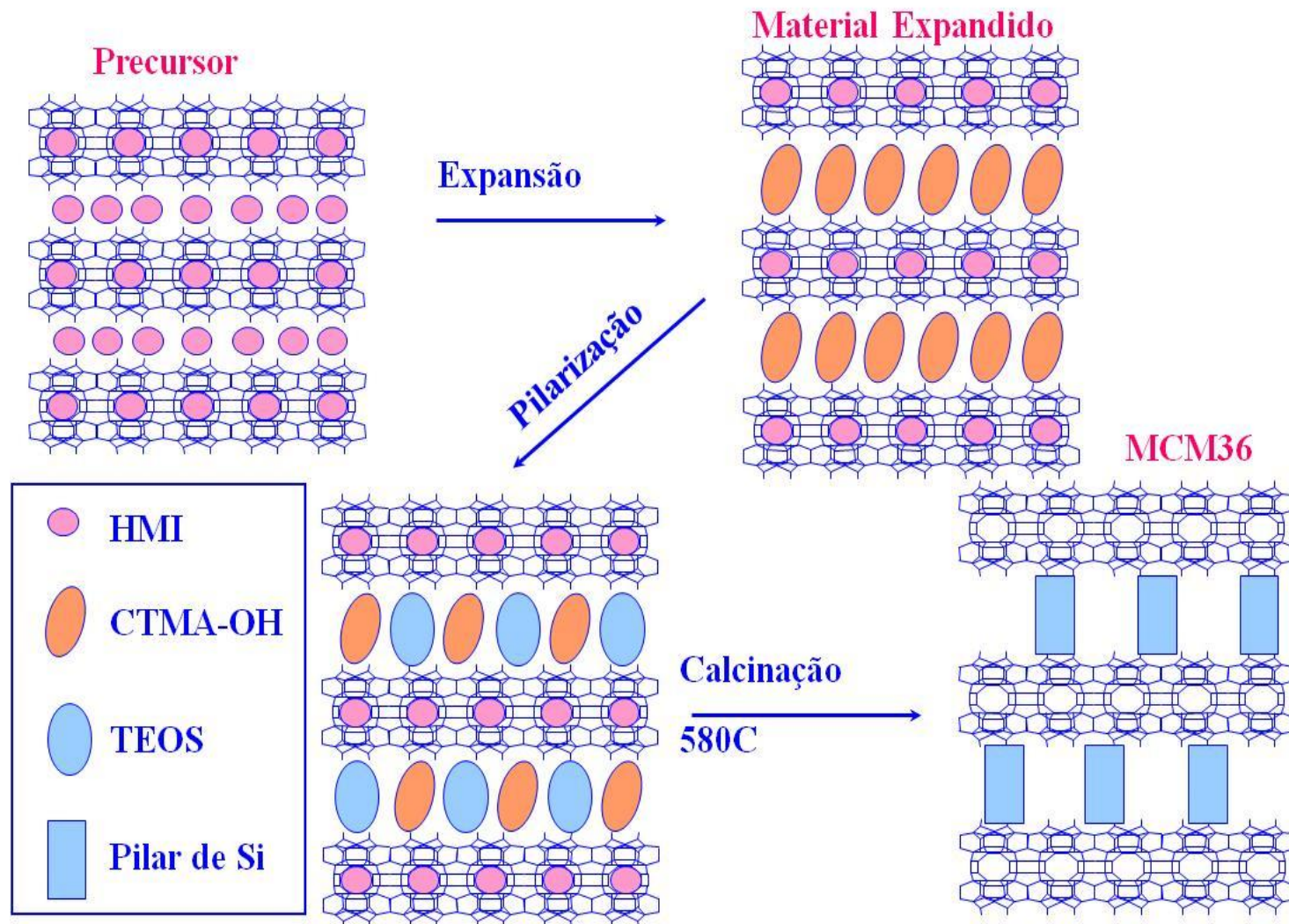
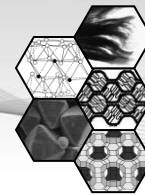
Calcinação a 580C

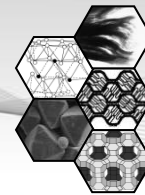
- H₂O

- Materia Orgânica

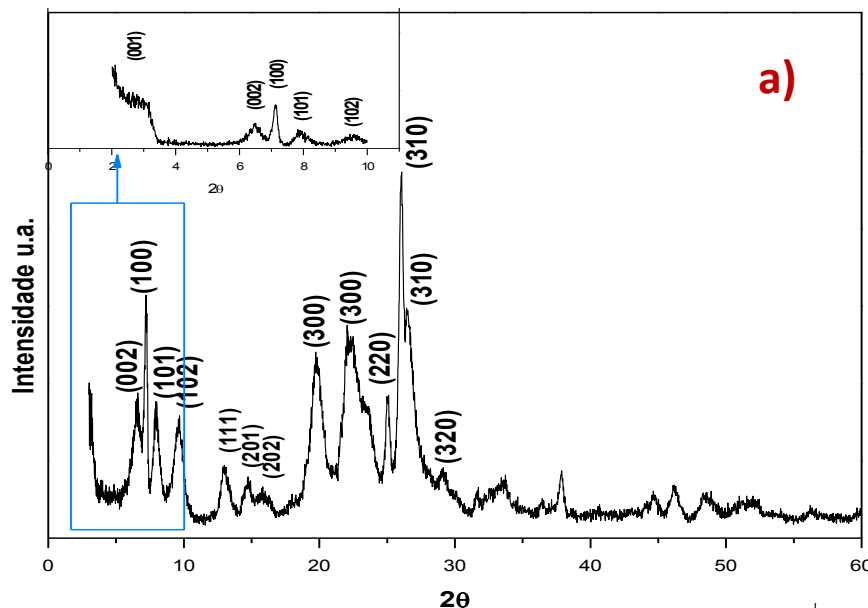


(PERGHER et al, 2003)

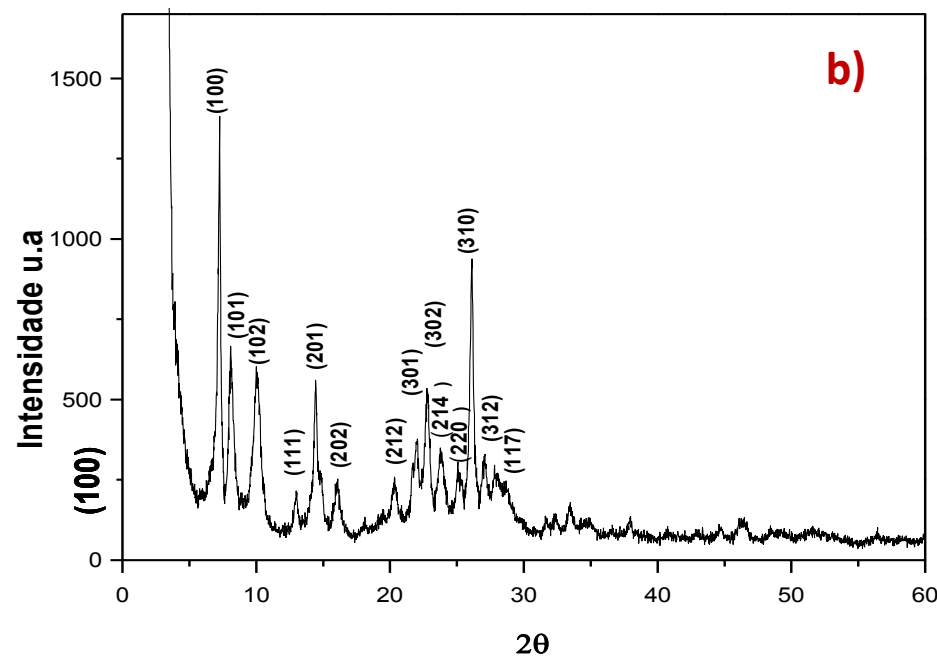




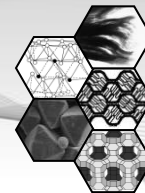
Caracterização



Calcinação (580 °C)



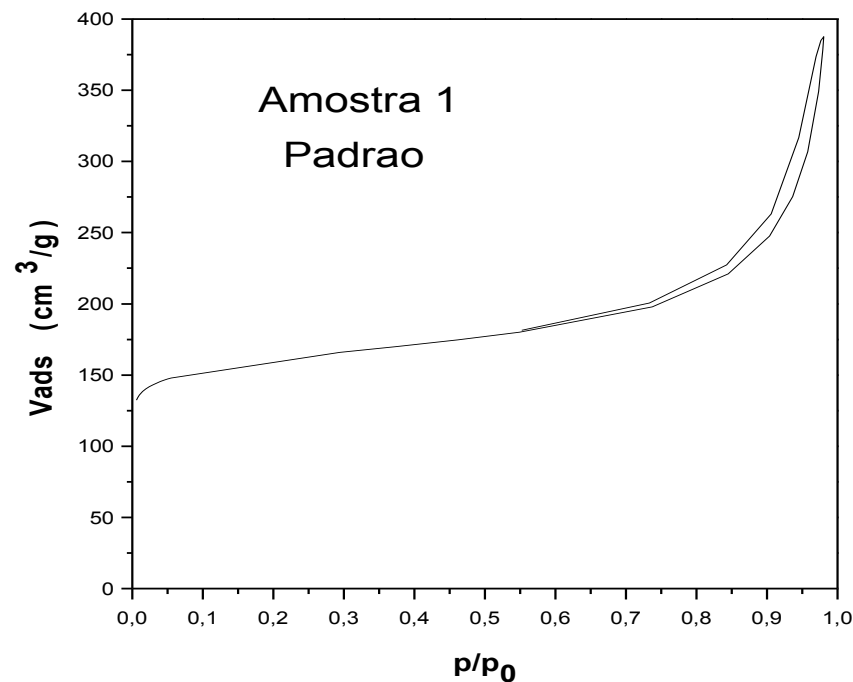
➤ Difratogramas de raios-X da MCM-22 antes **(a)** e após calcinação **(b)**.



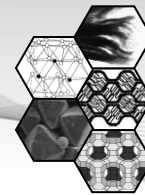
Caracterização

S_{BET} (m^2/g)	S_{t} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	% Crist
614	118	496	0,20	100%

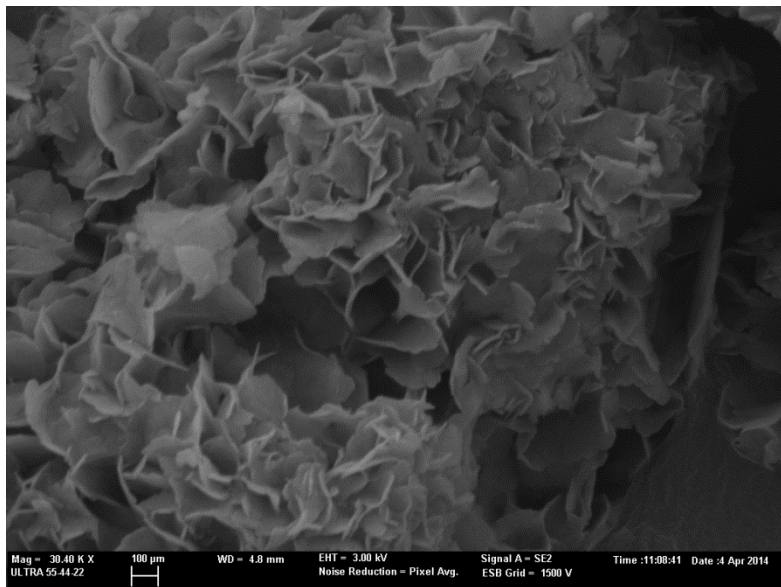
➤ Cristalinidade e Parâmetros texturais para a amostra padrão MCM-22



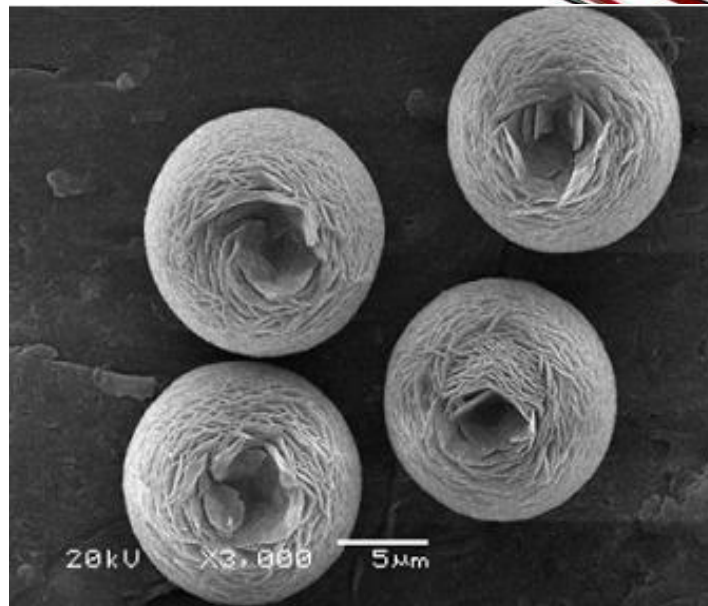
➤ Isotherma de adsorção para a amostra padrão MCM-22



Caracterização

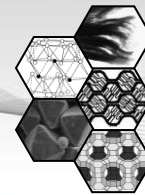


Tratamento dinâmico

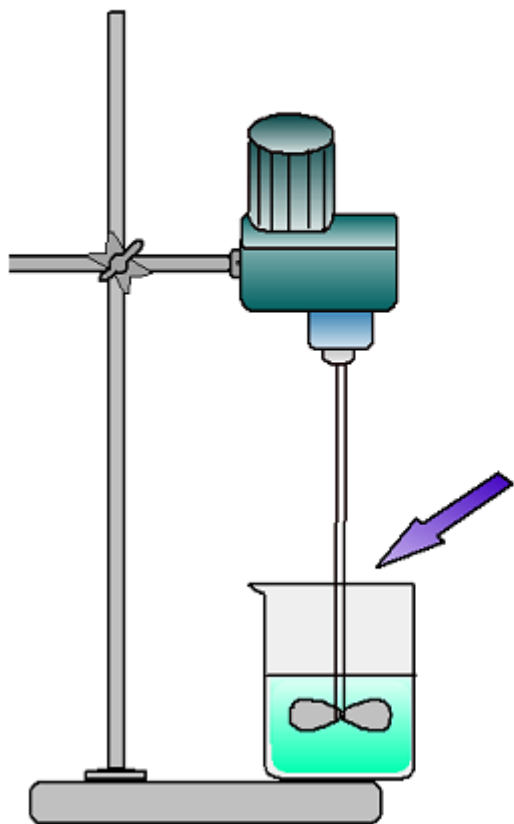


Tratamento estático

2 Metodologia de Síntese



Razão Si/Al = 15



Água
+NaOH + NaAlO₂



Agita-se até que o
aluminato se dissolva



HMI



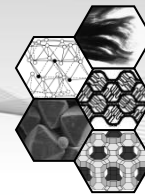
Agitação por 5 min



SiO₂

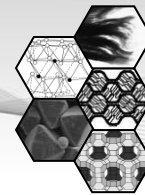


Agitação por 30 min



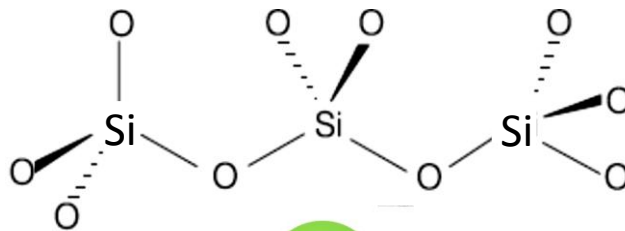
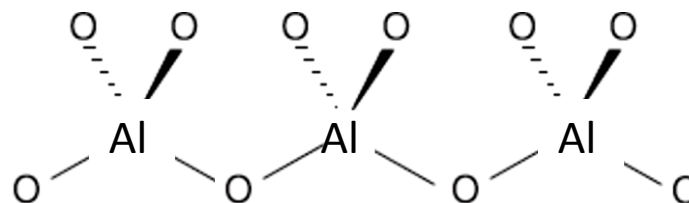
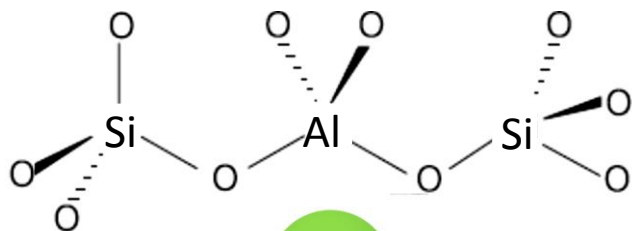
Influencia da relação Si/ Al

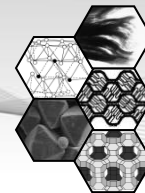
- A medida que inserimos mais alumínio na estrutura, a acidez da zeólita aumenta, porém a força dos sítios diminuem;
- Se aumentamos a relação Si/Al aumentamos a estabilidade térmica e hidrotérmica do material;



Influencia da relação Si/ Al

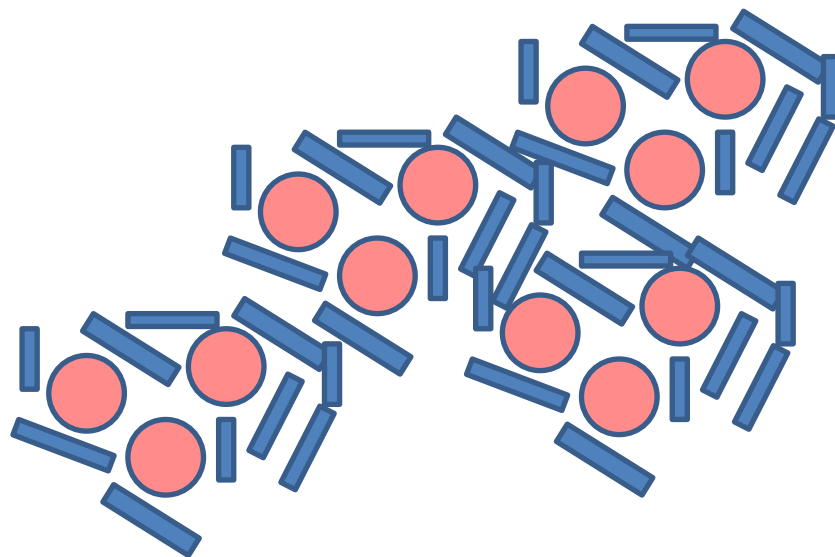
➤ A medida que diminuimos a relação Si/Al também diminuimos o tamanho dos cristais;

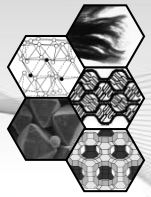




Influencia da quantidade de HMI

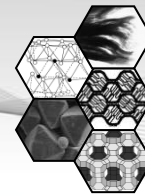
➤ O aumento da quantidade de HMI se traduz em uma maior cristalização da zeólita a tempos de síntese menores.





Efeito da adição de sementes e de água mãe

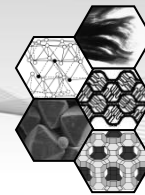
- O que é uma semente?
- A adição de sementes diminui o tempo de cristalização e desfavorece a formação de fases concorrentes;
- O que é água-mãe?
- O efeito da adição da água-mãe é semelhante à adição de sementes.



Influencia da temperatura e do tempo de síntese

- O aumento da temperatura acelera a cristalização e aumenta o tamanho dos cristais;
- Cuidados a serem considerados ao se trabalhar com um aumento de temperatura:
 - Considerar sempre o tempo;
 - Observar a densidade das fases concorrentes.

Menores temperaturas favorecem as fases menos densas.

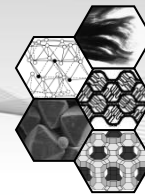


Influencia da temperatura e do tempo de síntese

- O aumento da temperatura acelera a cristalização e aumenta o tamanho dos cristais;
- Cuidados a serem considerados ao se trabalhar com um aumento de temperatura:
 - Considerar sempre o tempo;
 - Observar a densidade das fases concorrentes.



Menores temperaturas favorecem as fases menos densas.



Influencia da temperatura e do tempo de síntese

Competição de fases MCM-22 (SAR= 100) X ZSM-5

Densidade

16,7

17,9

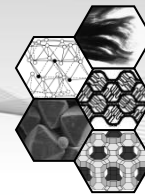
de

Tetraedros

MUESTRA	t (Dias)	T (°C)	Na/Si	OH ⁻ /Si	HMI/Si	H ₂ O/Si	$\eta_{\text{sólido}}^a$	crist.(%) ^b
19MC1	6	150	0.18*	0.10	0.50	45	6.0	17/2
19MC2	8	"					6.7	65/40
20MC2	8	135	0.18*	0.10	0.50	45	6.5	61/-
20MC3	11	"	"	"	"	"	6.9	88/-

(Martíres, 1997)

Qual outra estratégia poderia ser viável?



Influência da agitação do gel

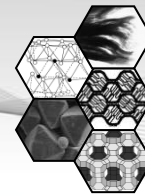
MUESTRA	t(Días)	Na/Si	OH _{ef} /Si	HMI/Si	H ₂ O/Si	$\eta_{\text{sólido}}^a$	crist.(%) ^b
3MC1	7	0.30	0.23	0.50	40	6.8	100/-
3MC2*	28			"	"	6.3	60/20
4MC1	7	0.3	0.23	0.5	35	7.3	96/-
4MC2*	28	"	"	"	"	6.8	0/100
1MC1	7	0.18	0.11	0.35	45	7.5	78/-
1MC2*	17	"	"	"	"	7	-/-

(*) síntesis realizadas en estático, (a) g_{sólido}/100g_{gel}, (b) mue

(Martíres, 1997)

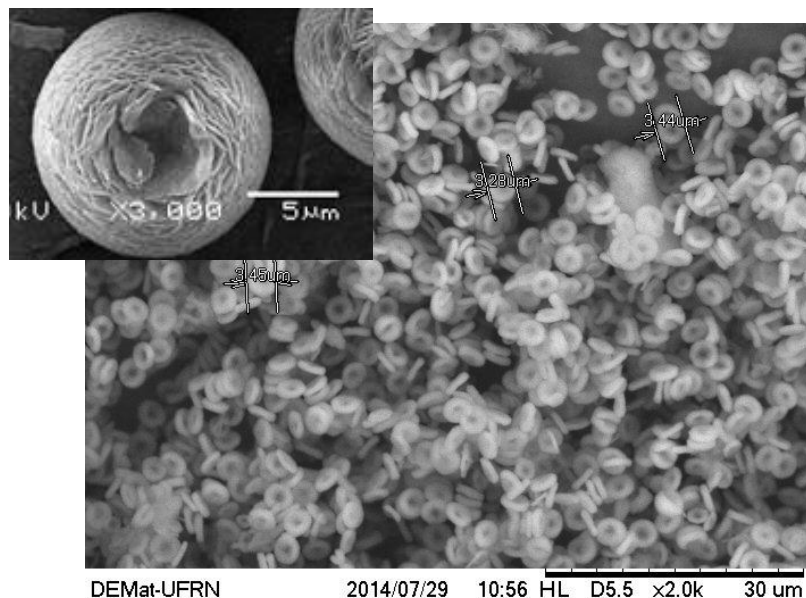
Procedimento estático:

- Em 17 dias nenhum produto cristalino é obtido;
- Em 28 dias, quando se obtém MCM-22, esta não se apresenta como fase pura.



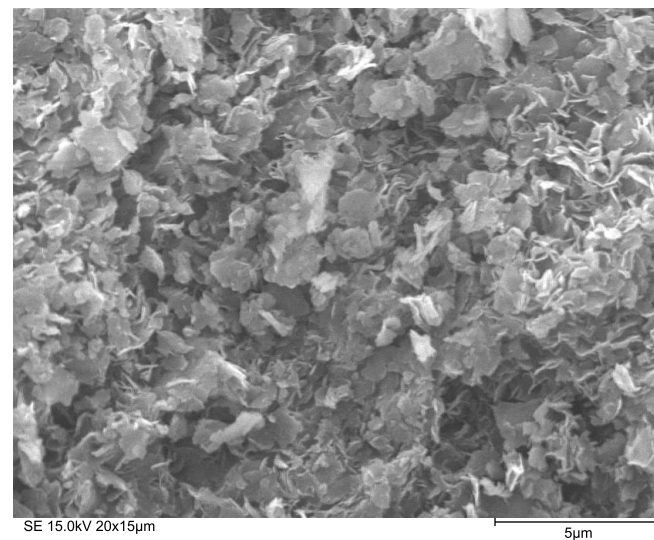
Utilização de água-mãe na síntese da zeólita MCM-22

Síntese estática

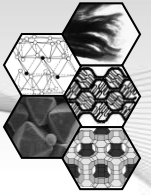


Produto obtido no 4º dia

Síntese dinâmica



Produto obtido no 2º dia

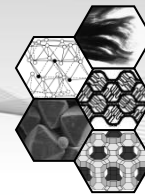


As modificações a serem realizadas nos materiais dependerão das aplicações e características almejadas...

Considerando as duas situações hipotéticas abaixo, que parâmetros poderiam ser variados?

Precisa-se de MCM-22 pura e cristalina, de cristais pequenos para geração de C2 e C3.

Precisa-se de MCM-22 que apresente cristais grandes e boa resistência à desativação hidrotérmica .



MARTÍRES, C.C.; Tese de Doutorado, Universidad Politécnica de Valencia, 1997.

MELONI, D.; LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUINET, M.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. Applied Catalysis A: General, v.215, p.55-66, January 2000.

PACE, G. G.; RENDÓN, A. M; FUENTES, G. R. Zeolitas Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Segunda Edición, ISBN 980-00-1648-1, Caracas 2000.

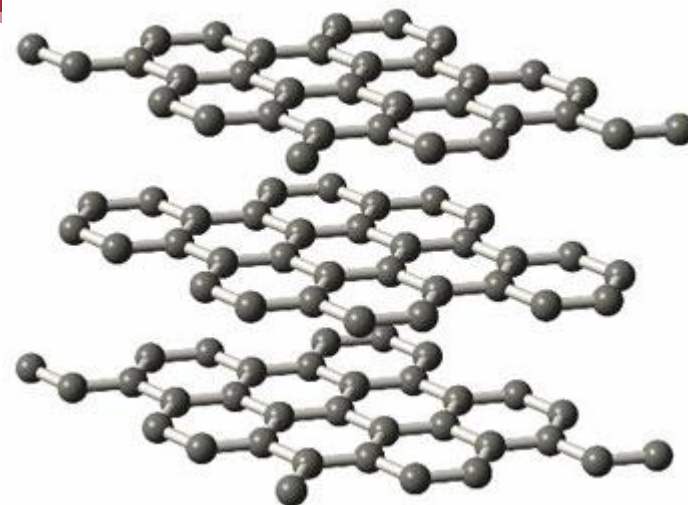
PERGHER, S. B.; CORMA, A. y FORNÉS, V. Quím. Nova vol.26 nº 6. São Paulo Nov./Dec. 2003.

PERGHER, S. B. C. Pergher, Tese de Doutorado, Universidad Politécnica de Valencia, 1997.

RUBIN, M. K. and CHU, P. US patent 4954325, 1990.

Zeolitas pilarizadas e deslaminadas

Profa. Dra. Sibeles Pergher
UFRN



Materiais Lamelares

- Os materiais com **estrutura lamelar** são sólidos **bidimensionais** que possuem átomos firmemente ligados entre si em duas direções do espaço, formando **lâminas (planos)** e fracamente ligados na direção perpendicular a estas lâminas. A região de interação fraca, entre as lâminas, se conhece normalmente como **região interlamelar** ou galeria.

Tipos de sólidos lamelares com carga

- Argilas
 - Hidróxidos duplos lamelares
 - Fosfatos de metais no estado de oxidação IV
- Áreas específicas elevadas: 100 a 1000 m²/g
 - Superfície interlamelar acessível somente à água e outras moléculas polares pequenas que são capazes de solvatar os íons de compensação
 - Elevadas temperaturas leva a um colapso da estrutura

Sólidos Lamelares Pilarizados

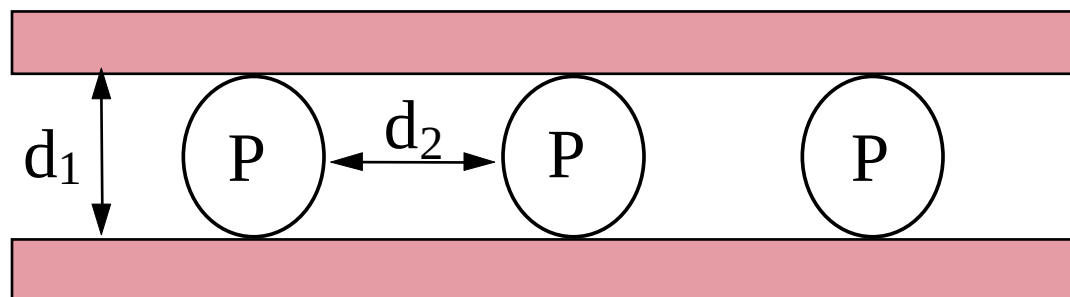
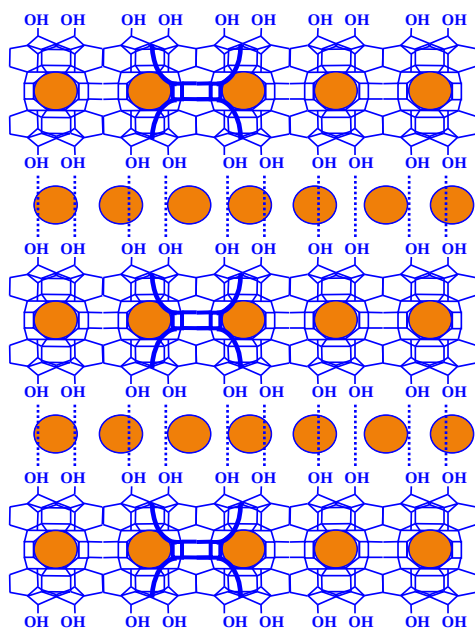


Figura 1: Esquema de um sólido lamelar pilarizado, onde os poros são definidos pela altura do espaço interlaminar (d_1) e a separação lateral (d_2) entre os agentes pilarizantes (P)

- 1) Pilares robustos – d_1
- 2) Pilares separados – d_2
- 3) Lâminas rígidas

Precursor Zeolíticos Lamelares

Precursor Zeolítico Lamelar MWW



Calcinação a 580°C

- H₂O

- Materia Orgânica

MCM22

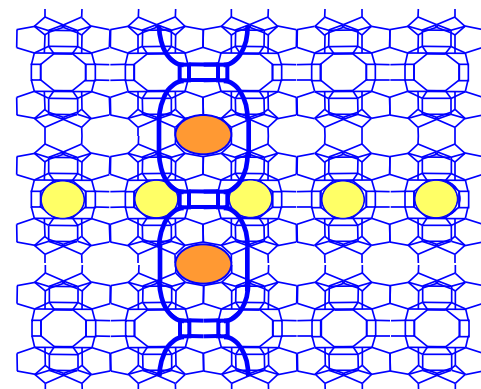
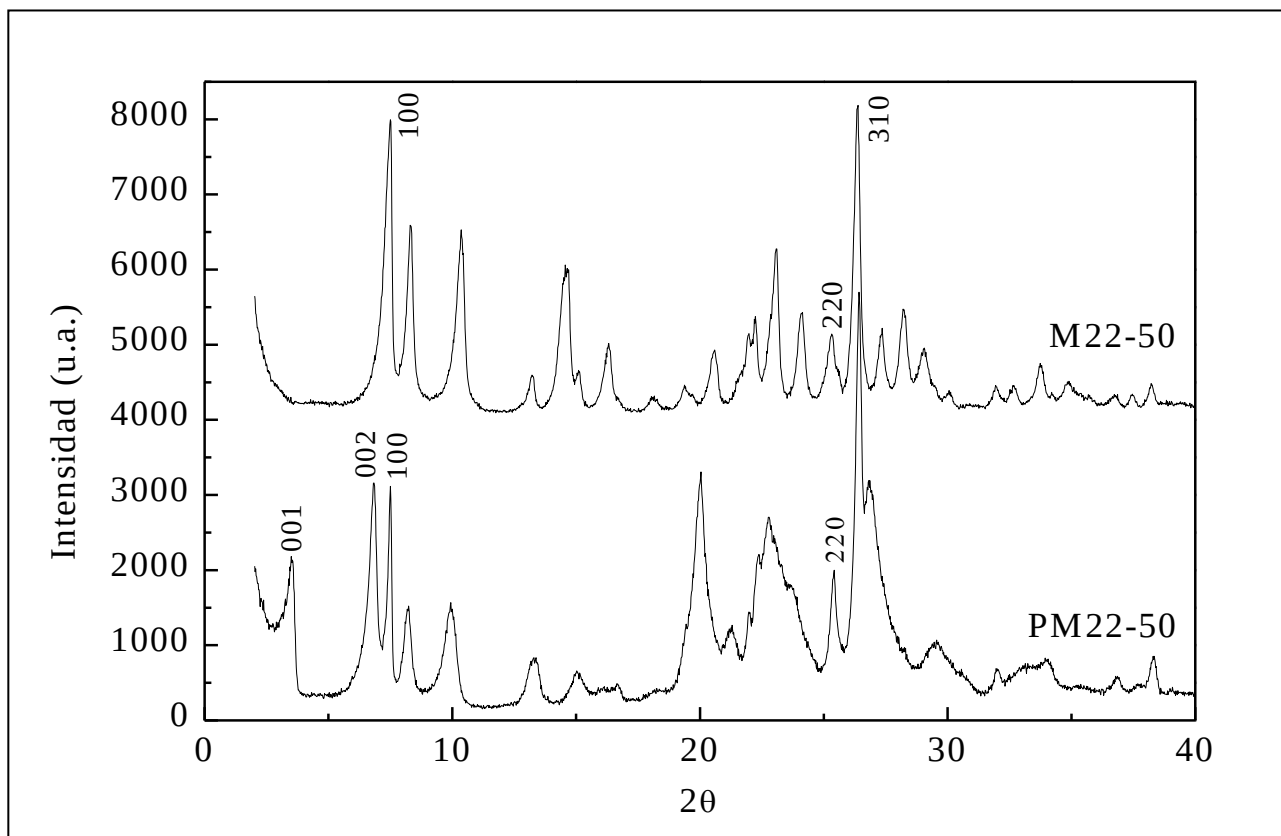


Figura 25. Esquema da estrutura do precursor lamelar do tipo MWW

Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornés, V.; *Quím. Nova* **2003**, 26, 795.

-  HMI
-  Canais Sinusoidais de 10MR
-  Entrada de 10MR da Supercavidade (7,1Å x 18,2Å)

MWW



**PSH-3,
MCM-22,
ERB-1,
ITQ-1 e
SSZ-25**

Figura 26. Difratoograma do precursor lamelar e da zeolita tipo MWW

MCM22 e zeólitas relacionadas

- MCM-22 é uma zeolita sintetizada 1990 pela Móbil.
- Possui estrutura similar às zeólitas PSH-3 e SSZ-25.
- Hexametenimina (HMI) foi utilizado para MCM22 e PSH-3
- N,N,N-trimetil – 1- adamantamônio para SSZ-25

Rubin,M.K.; Chu,P.; *U.S. Patent* **1990**, 4954325.

Puppee,L.; Weisser,J.; *U.S. Patente* **1984**, 4439409.

Zones,S.I. et al. *U.S. Patente* **1989**, 4826667.

Fung,A.S. et al. *U.S. Patente* **1994**, 5362697.

Corma, A.; Corell, C.; Perez-Pariente, J.; *Zeolitas* **1995**, 15, 2.

Ravishankar, R. et al.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 331.

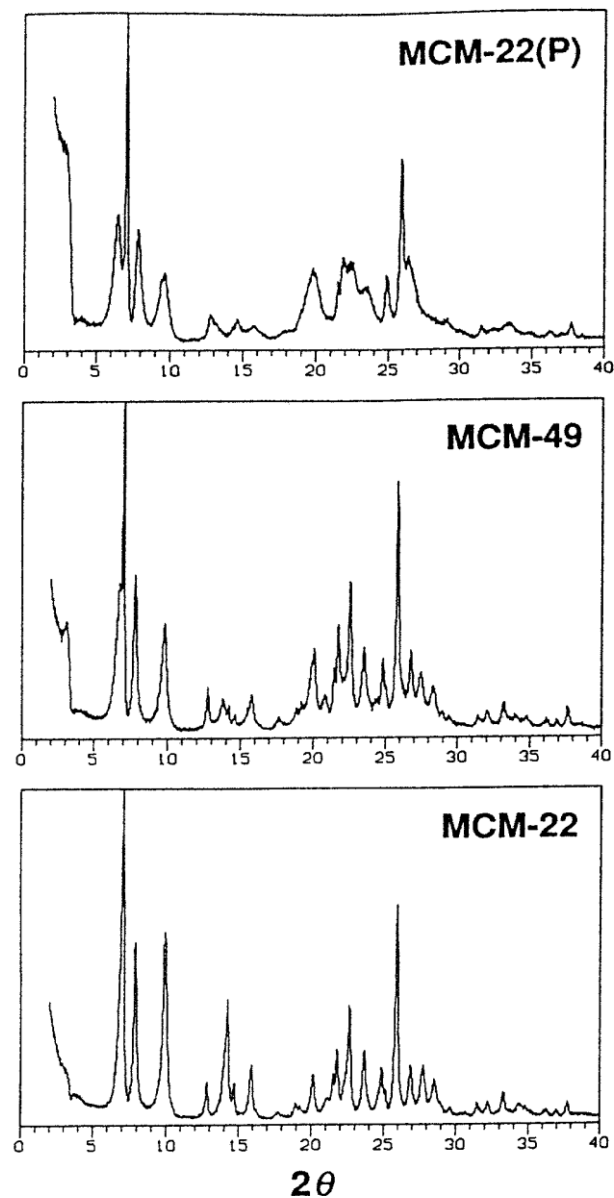
Garay, I. et al. *Microp. Mesop. Mat.* **1999**, 15, 241.

Wang, Y. M. et al. *Congresso Internacional Montpellier*.

- A ITQ-1 é isoestrutural a zeólita do tipo MWW, puramente silício.
- Sintetizado empregando HMI e TMAda⁺
- Pode ser incorporado outros cátions Al (Si/Al = 50) e Titânio (Si/Ti = 80)
- EBR-1: isoestrutural a MCM-22, usa a piperidina como agente direcionador.
- Incorpora-se Boro até Si/Al = 12

MCM-49

Figura 27. Difractograma de raios X das amostras MCM-22 -precursor (P), MCM-49 e MCM-22



Bennett, J.M. et al. *US Patente* 5236575, **1993**.
Lawton, S.L. et al. *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 3788.

MCM-56

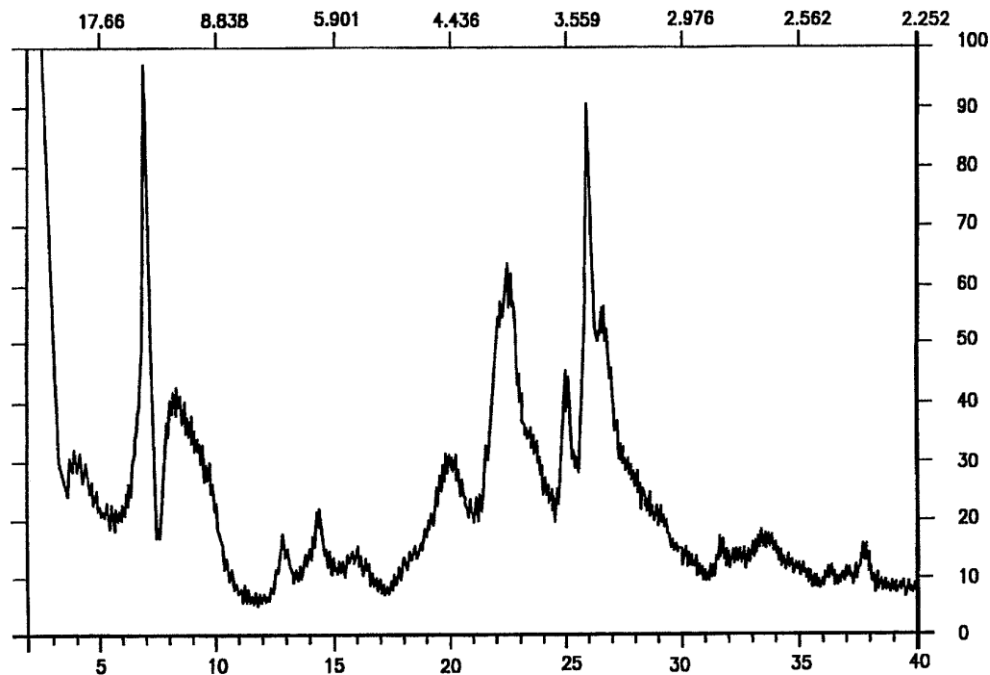


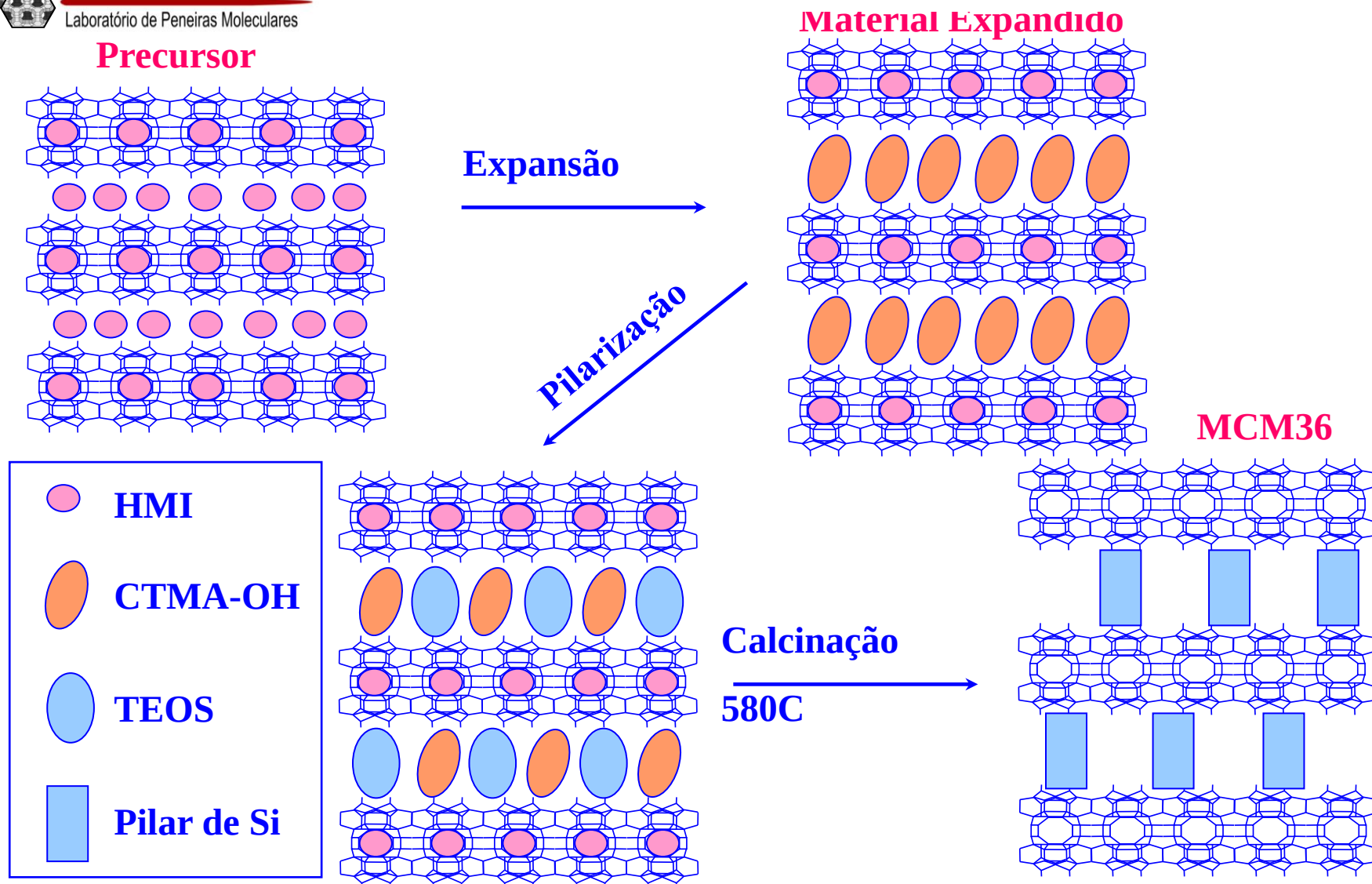
Figura 28. Difractograma de raios X do material MCM-56

MCM-49 e MCM-56

Tabela 6. Comparação de algumas propriedades dos materiais MCM-22, MCM-49 e MCM-56

	MCM-22	MCM-49	MCM-56
<i>Recém sintetizado</i>			
Estrutura	laminar	tridimensional	Laminar
Expansível	Sim	Não	Sim
Condensa por calcinação	Sim	Não	Não
<i>Calcinado</i>			
Capacidade de adsorção de 1,3,5-trimetilbenzeno (μl/g)	8-10	8-10	>35
<i>Inicial uptake</i> do 2,2-dimetilbutano (s)*	>100	>100	<20

* : *Inicial uptake* se define como o tempo que demora em adsorver os primeiros 15mg de 2,2dimetilbutano/g de adsorvente.



Kresge, C.T. et al. *Patente Mundial* WO92/11934, **1992**.

Roth, W.J. et al. *Catal. by Microp. Mat. - Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94, 301.

Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornés, V.; *Acta Scientiarum. Technology*. **2003**, 25, 83.

MCM-36

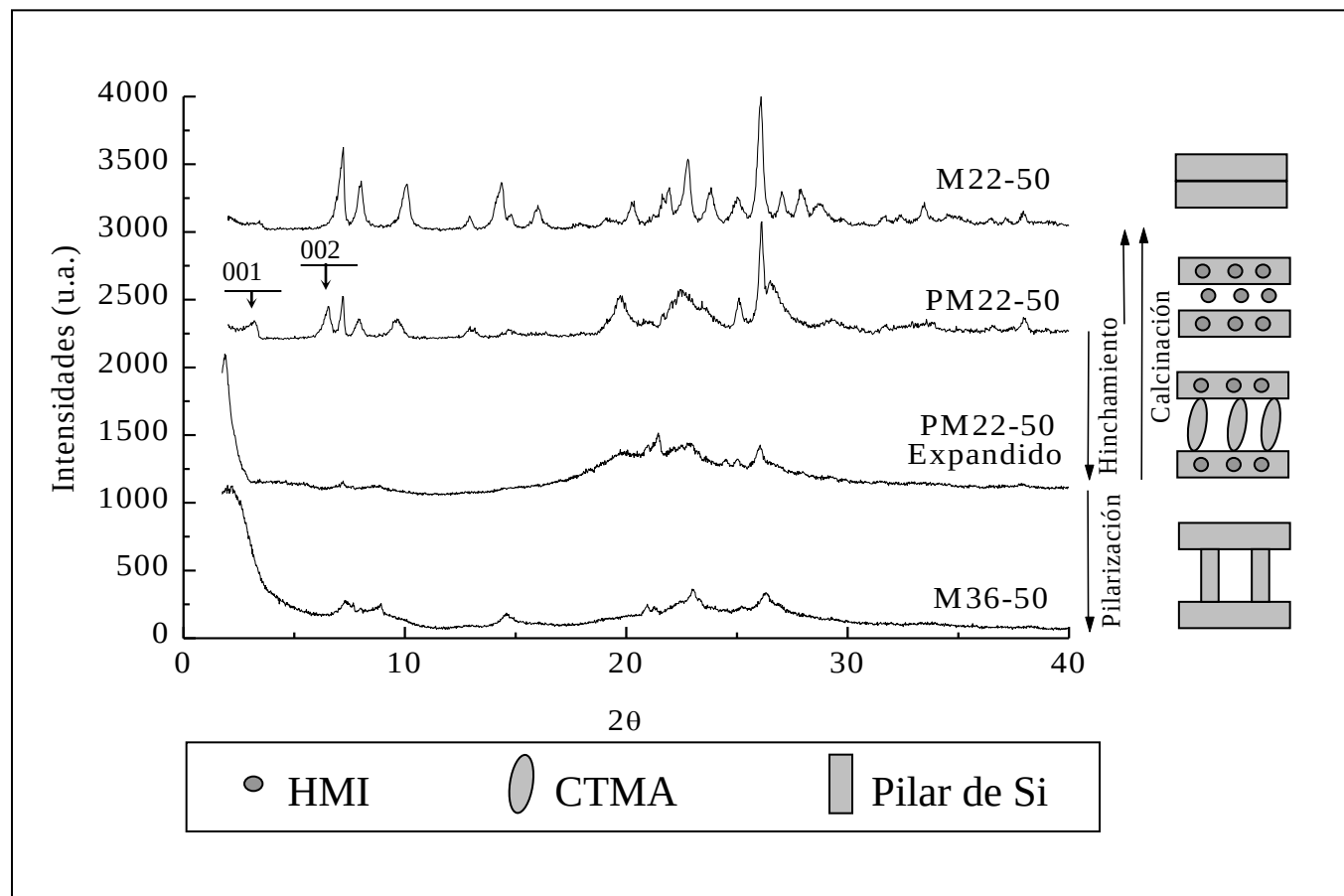
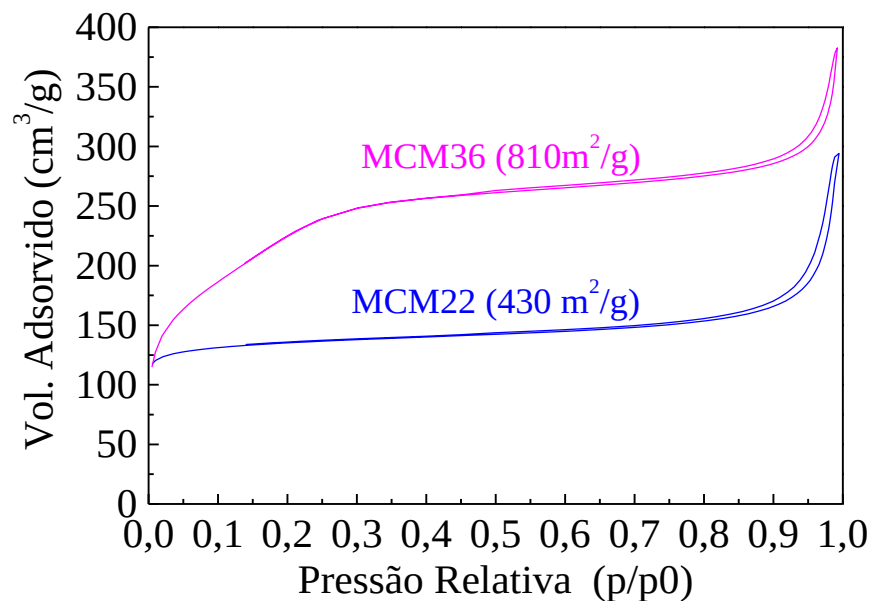


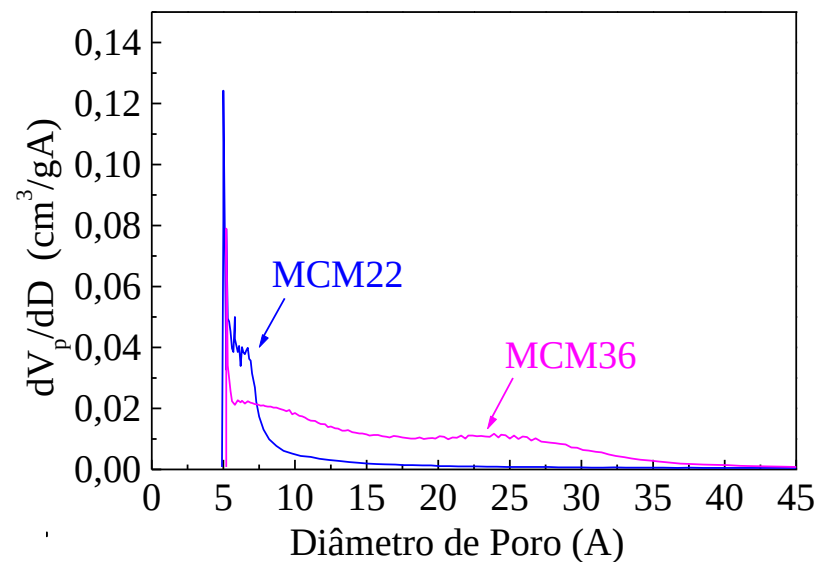
Figura 30. Difractogramas de raios X do Precursor da MCM-22 e seus derivados

MCM-36

Isoterma de Adsorção de N₂



Distribuição de tamanho de poro por Havarth-Kawazoe



MCM-36

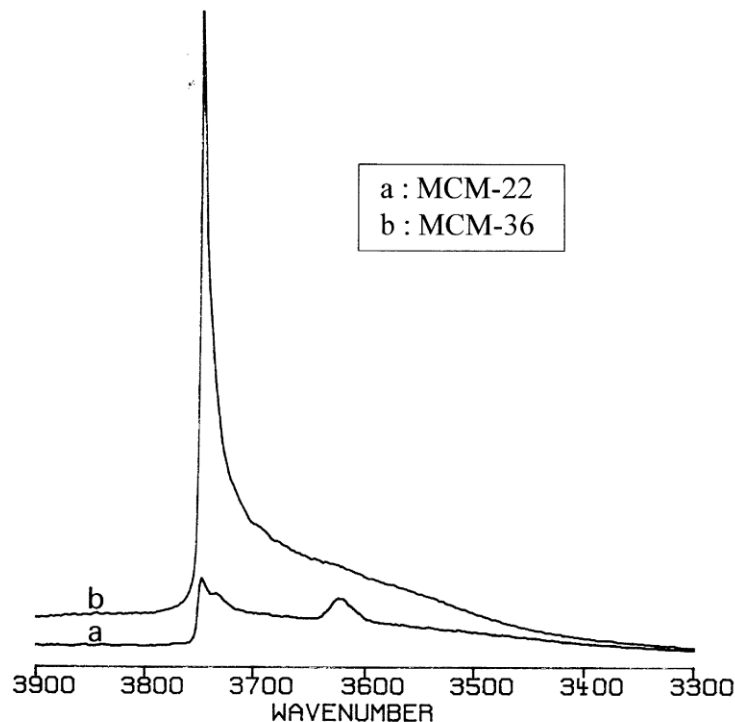
Quantidade de piridina adsorvida ($\mu\text{mol/g}$ amostra)

	150°C		250°C		350°C	
	<i>Lewis</i>	<i>Brönsted</i>	<i>Lewis</i>	<i>Brönsted</i>	<i>Lewis</i>	<i>Brönsted</i>
MCM-22	22	30,5	15,6	25,4	15,0	15,7
MCM-36	7,2	7,1	6,0	4,7	5,7	2,4

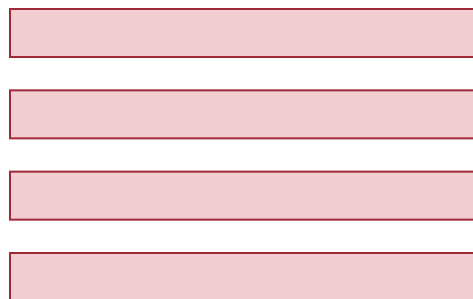
Análise Química

MCM22 Si/Al = 50

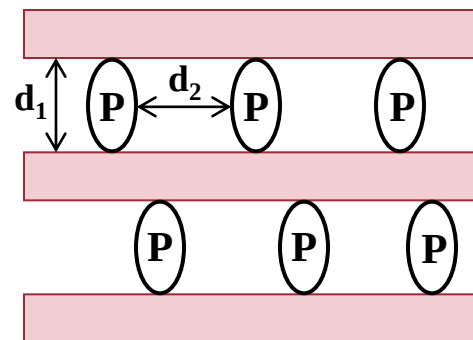
MCM36 Si/Al = 73



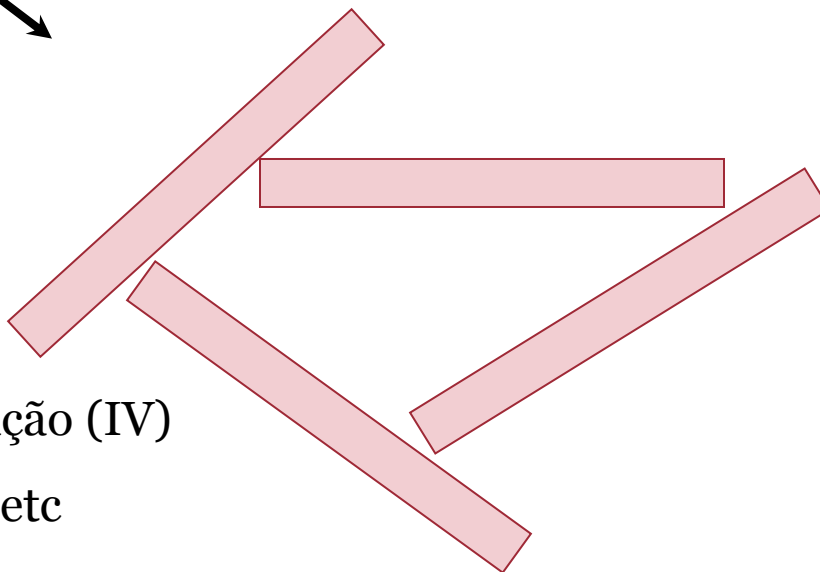
Sólidos Lamelares



Sólidos Lamelares Polarizados



Sólidos Deslaminados



- Argilas
- Hidróxidos Duplos Lamelares
- Fosfatos de Metais em Estado de Oxidação (IV)
- Outros: Silicatos, Titanatos, Niobiatos, etc

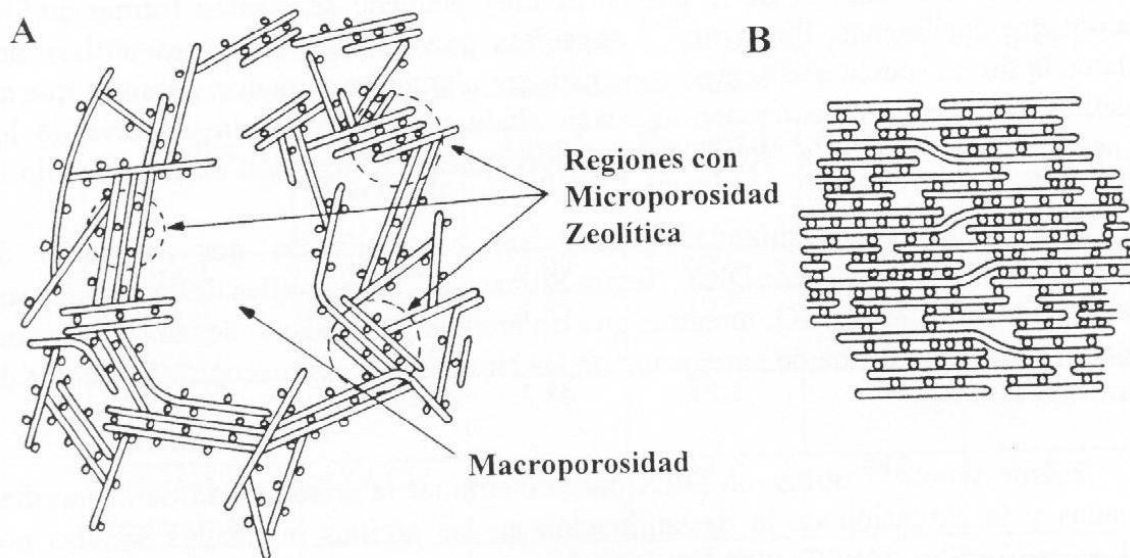
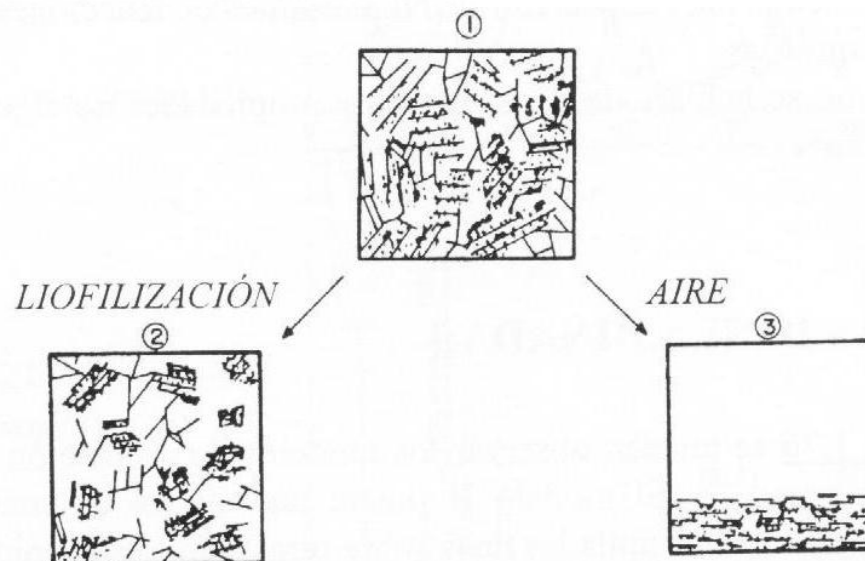


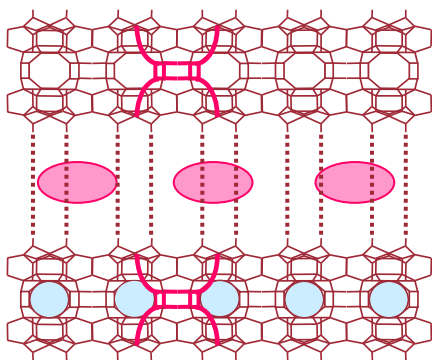
Figura 36 Modelos de associação das lâminas individuais de um argila (A) deslaminada e (B) pilarizada, ambas contendo polioxicações de alumínio como elementos ligantes

Figura 35 Modelo de agregação das lâminas 2:1 para a argila seca por liofilização (freezedrying) ou seca em ar a partir de uma mesma amostra de argila floculada



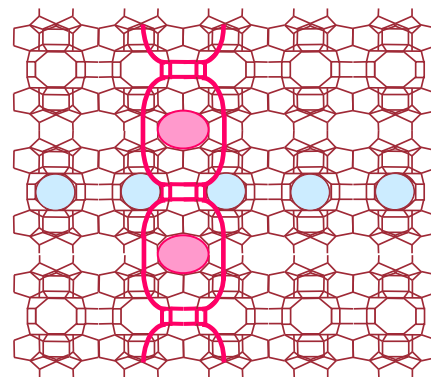
Zeólitas Deslaminadas

**Precursor Zeolítico
Lamelar**



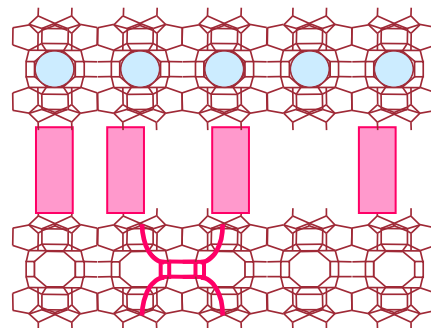
Calcinação

MCM-22



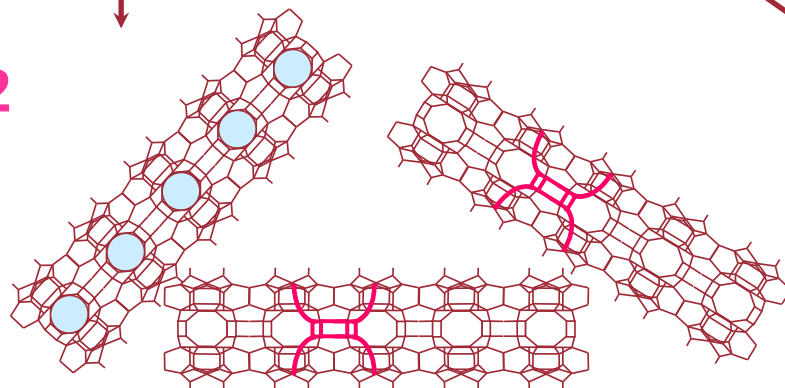
Pilarização

MCM-36

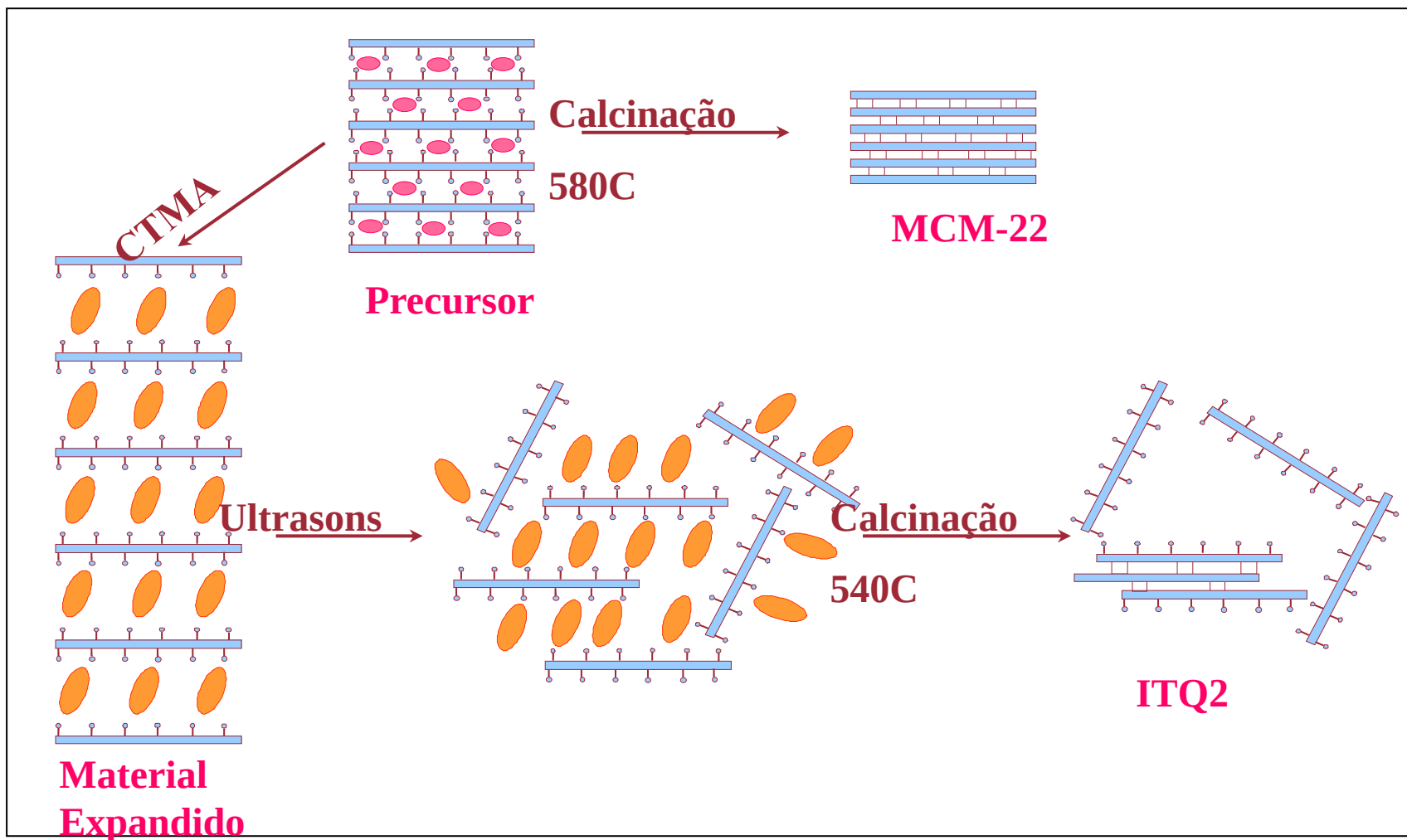


Deslaminação

ITQ-2



Processo de Deslaminação



Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B. C.; *Patente Mundial* WO9717290A1, **1997**.

Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B. C.; Maesen Th. L.; Buglass, J. G.; *Nature* **1998**, 396, 353.

Pergher, S. B. C.; *Tese de Doutorado*, ITQ-UPV, Espanha, **1997**.

ITQ-2

Difração de Raios X

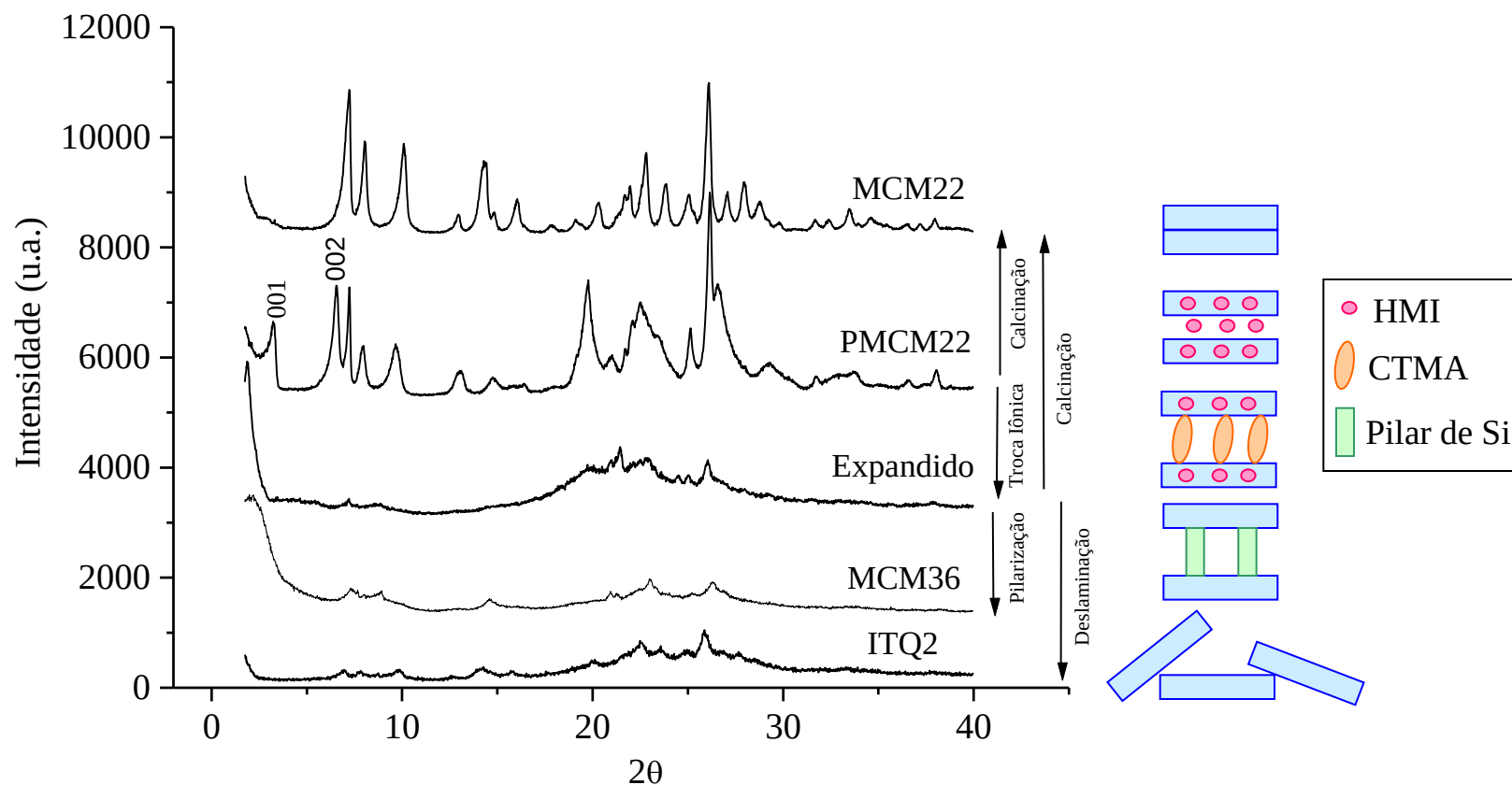
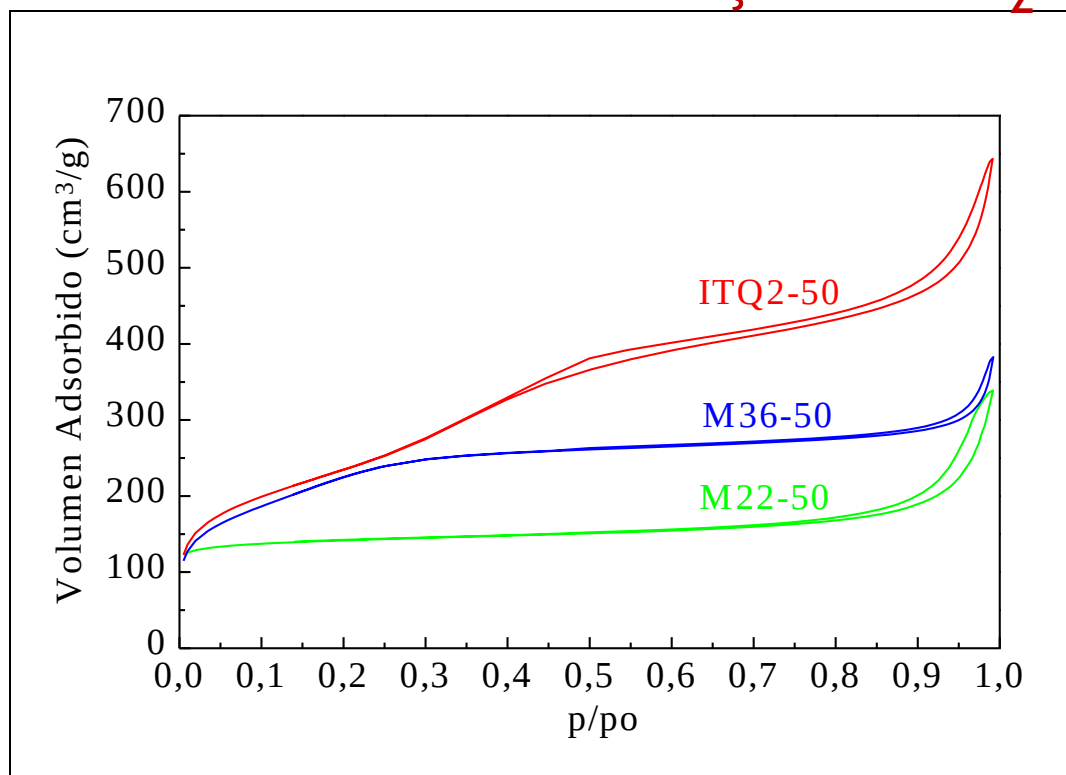


Figura 39. Difratogramas de raios X da ITQ-2 e seus intermediários

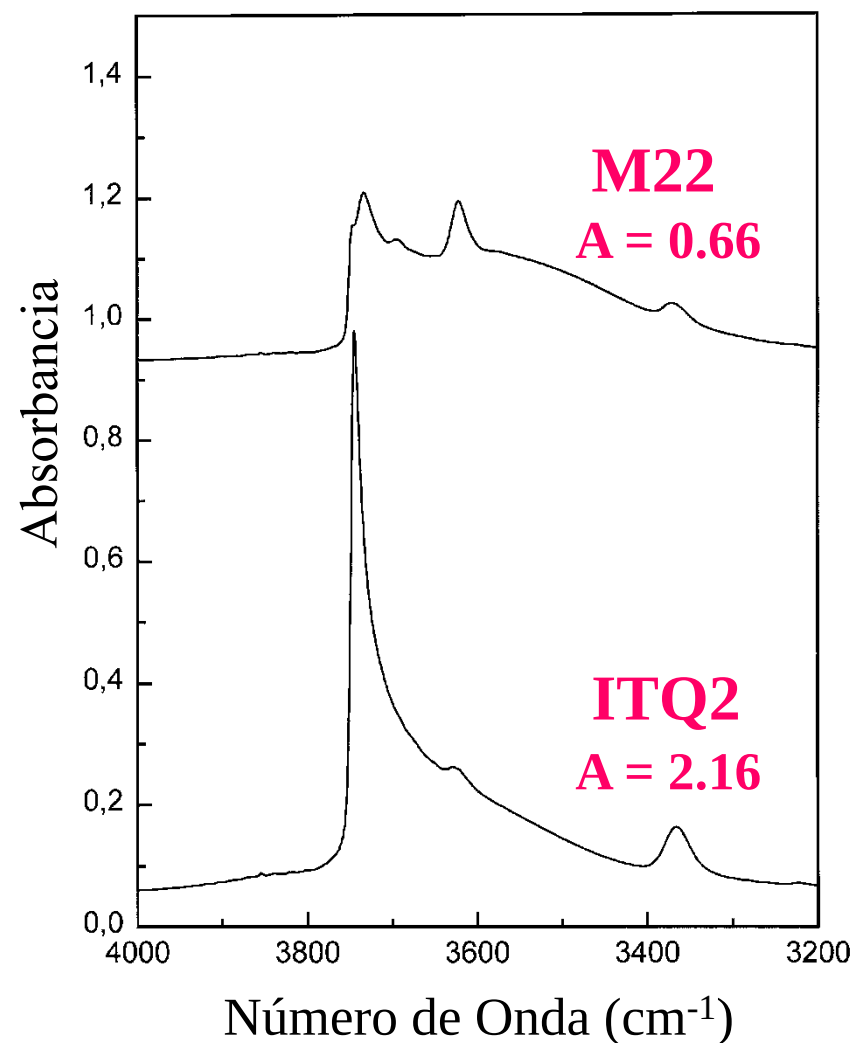
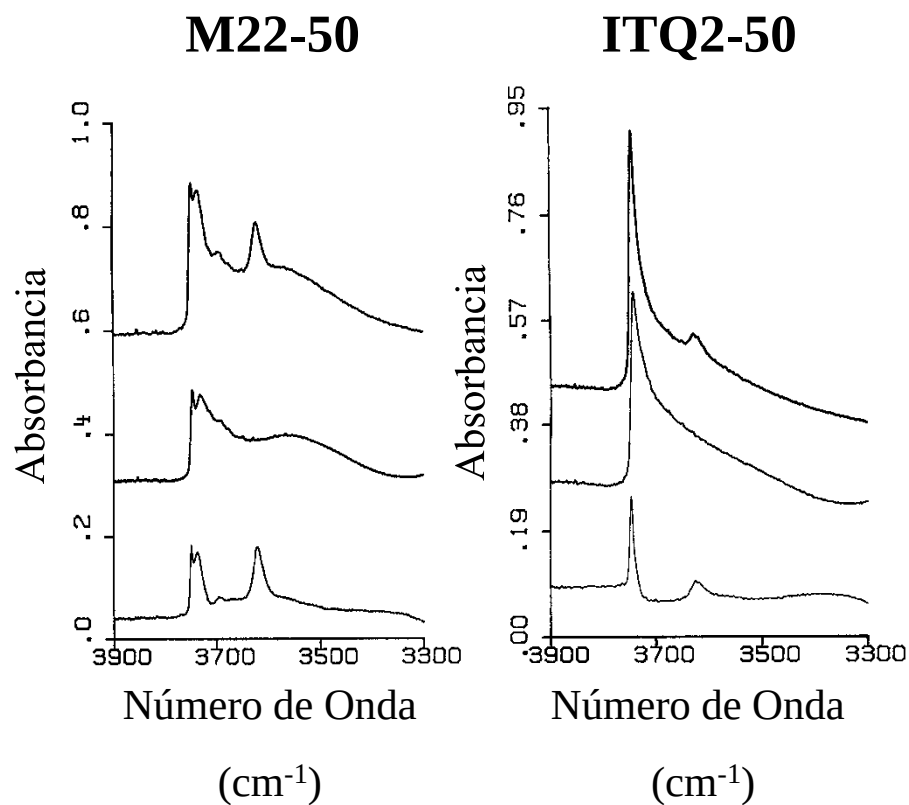
Isoterma de Adsorção de N₂

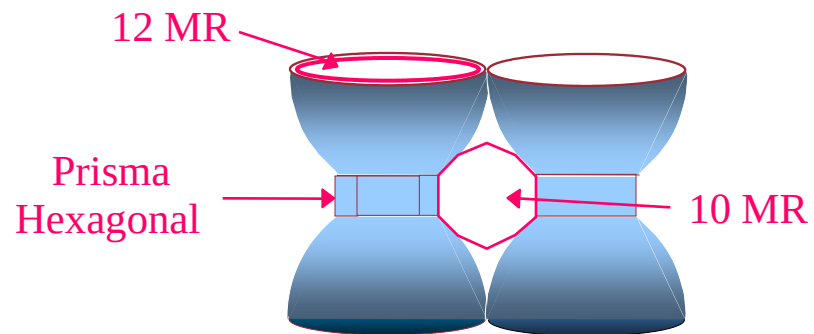
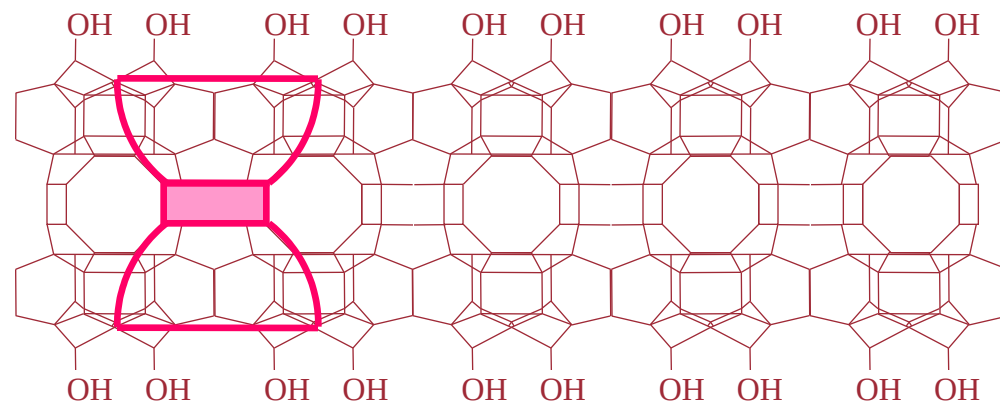


	S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)
M22-50	451	0.5239	0.1692
M36-50	810	0.5920	0.3159
ITQ2-50	841	0.9478	0.8533

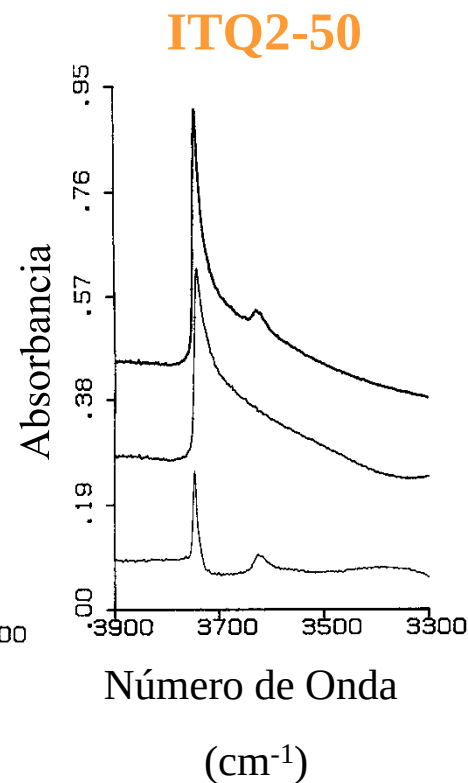
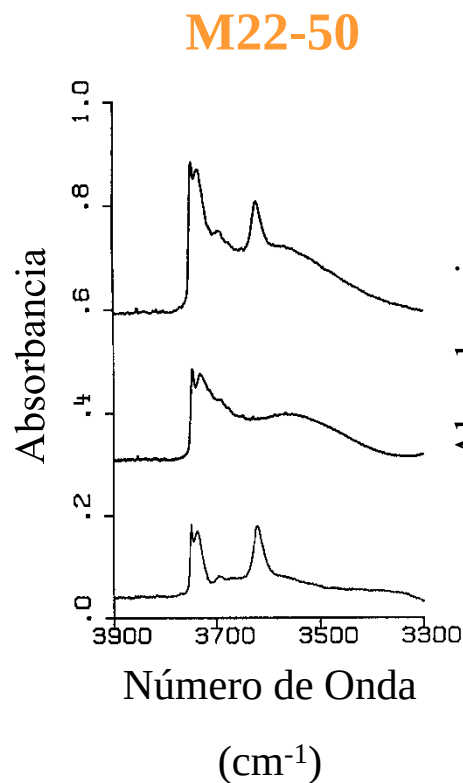
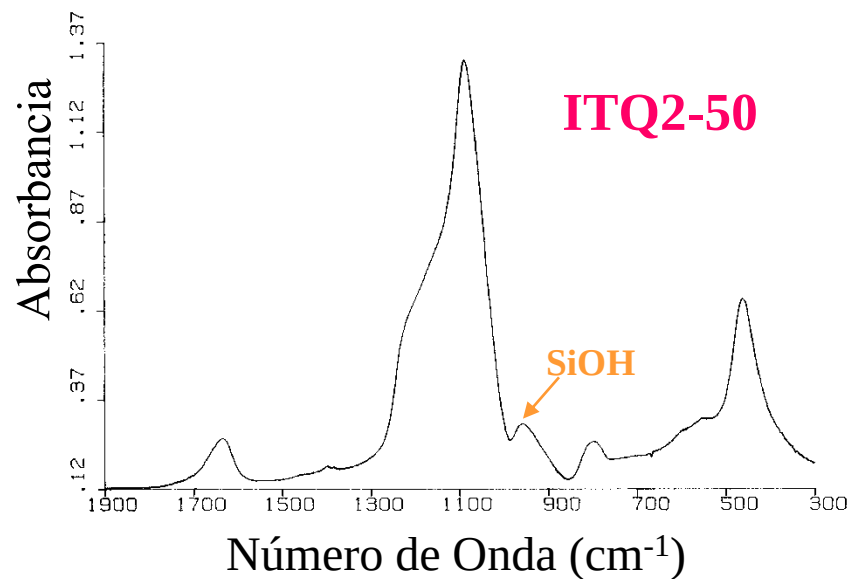
Muestra	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	S_{ext} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)	V_{BJH} (cm³/g)
M22-15	453	312	141	0.5899	0.1552	0.3120
ITQ2-15	573	225	348	0.7678	0.1095	0.4928
M22-25	448	339	109	0.5289	0.1691	0.2081
ITQ2-25	632	259	373	0.6792	0.1256	0.4178
M22-50	451	355	96	0.5239	0.1771	0.1692
ITQ2-50	841	45	796	0.9478	0.0167	0.8533
M22-100	455	378	77	0.5516	0.1891	0.1107
ITQ2-100	799	74	725	0.8006	0.0308	0.6678
M22-∞	303	195	108	0.3024	0.0972	0.6283
ITQ2-∞	884	14	870	0.5957	0.003	0.7650

Espectroscopia no Infravermelho





Espectroscopia no Infravermelho

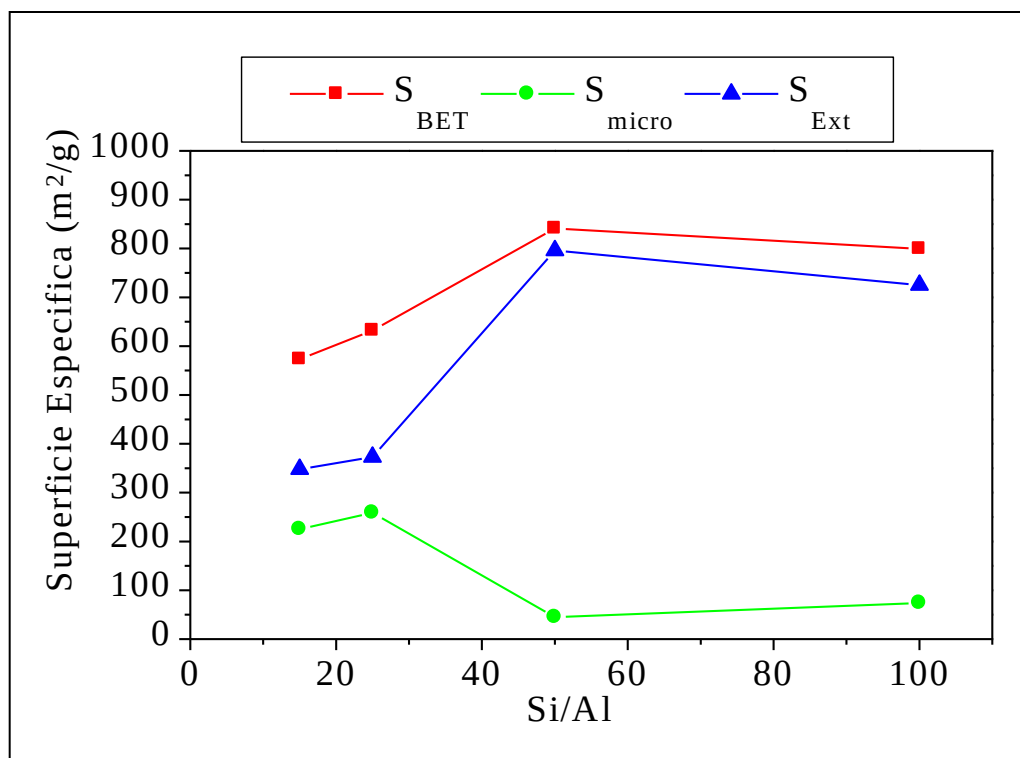


Quantidades de piridina adsorvida ($\mu\text{mol/g}$ amostra) nos centros ácidos Lewis e Brönsted a diferentes temperaturas para as amostras MCM-22 e ITQ-2.

	150°C		250°C		350°C	
	<i>Lewis</i>	<i>Brönsted</i>	<i>Lewis</i>	<i>Brönsted</i>	<i>Lewis</i>	<i>Brönsted</i>
MCM-22	15,0	24,9	10,5	20,7	9,0	15,4
ITQ-2	17,4	13,6	16,2	11,8	10,8	4,7

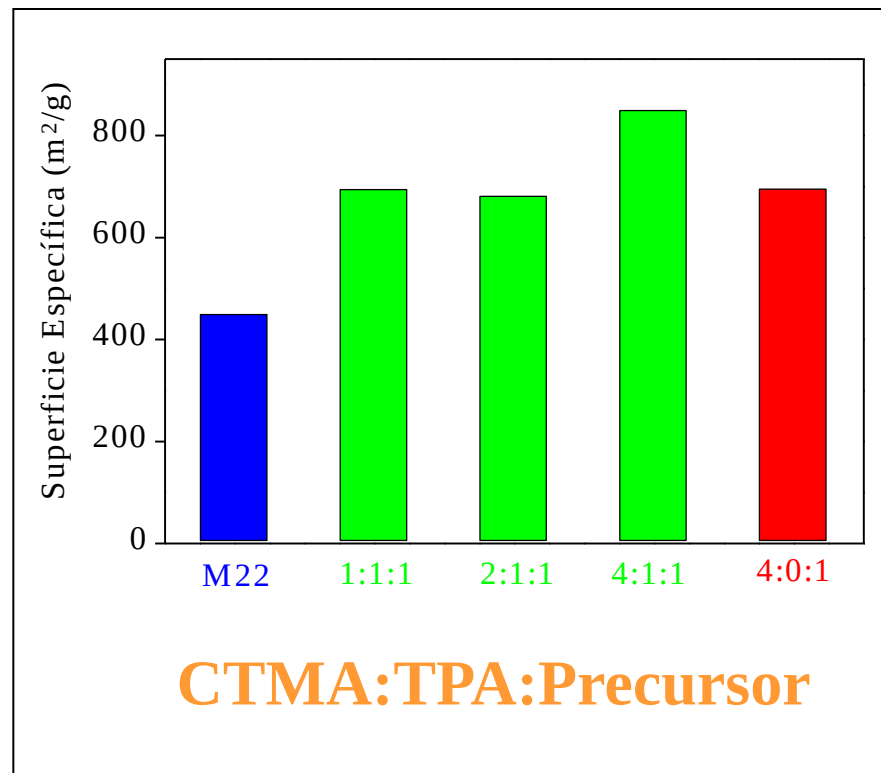
Método de Preparación

Efecto de la Relación Si/Al



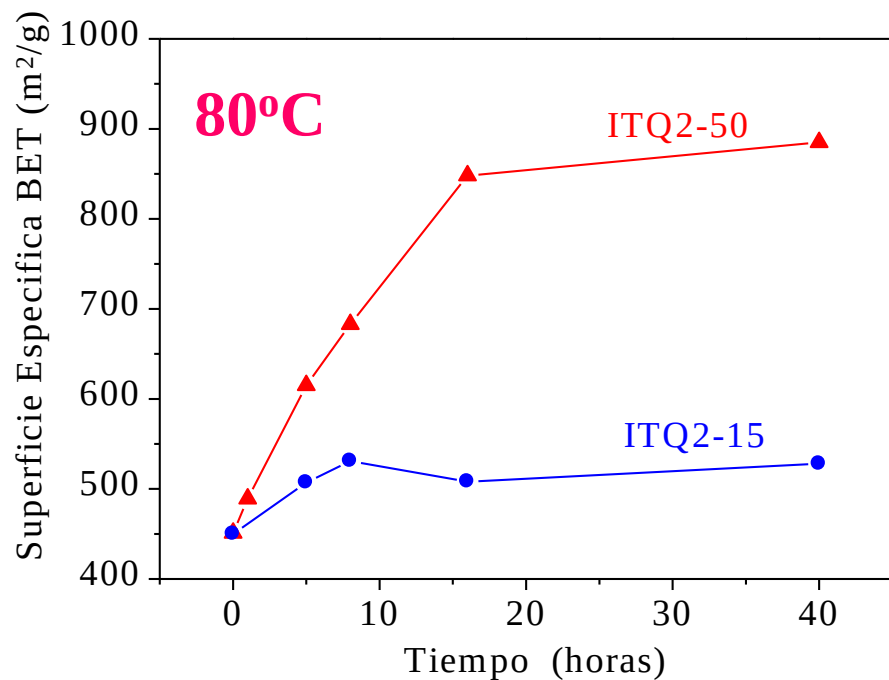
Método de Preparación

Efecto del Agente Hinchante

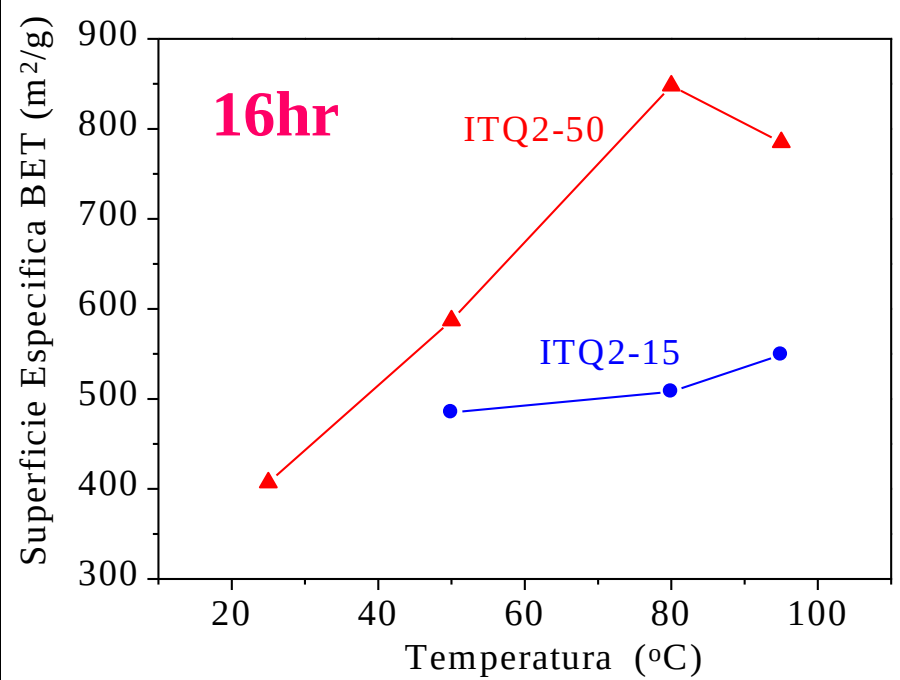


Método de Preparación

Efecto del Tiempo

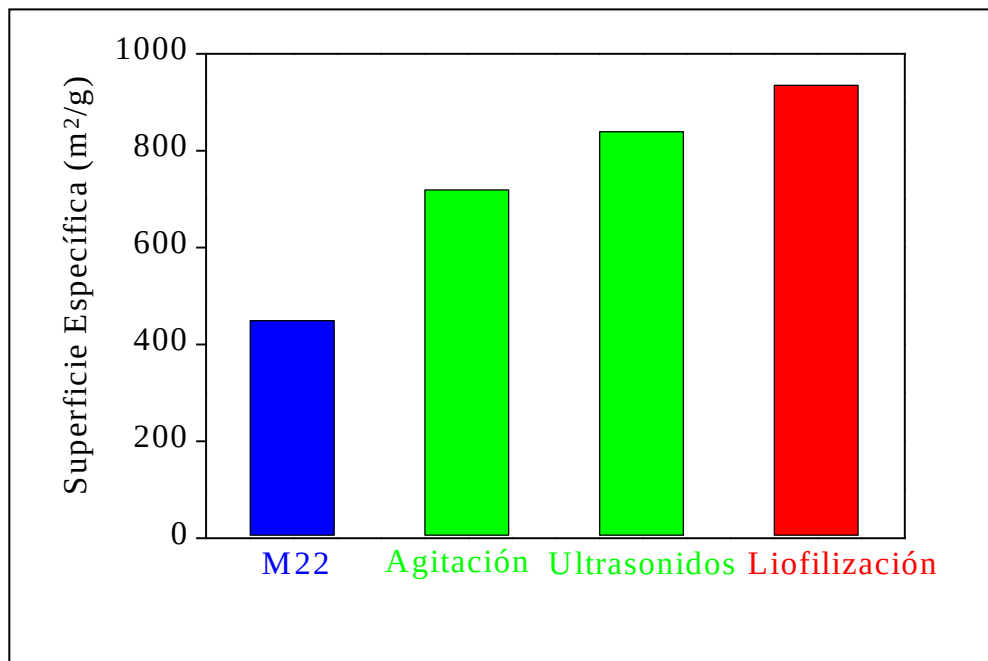


Efecto de la Temperatura

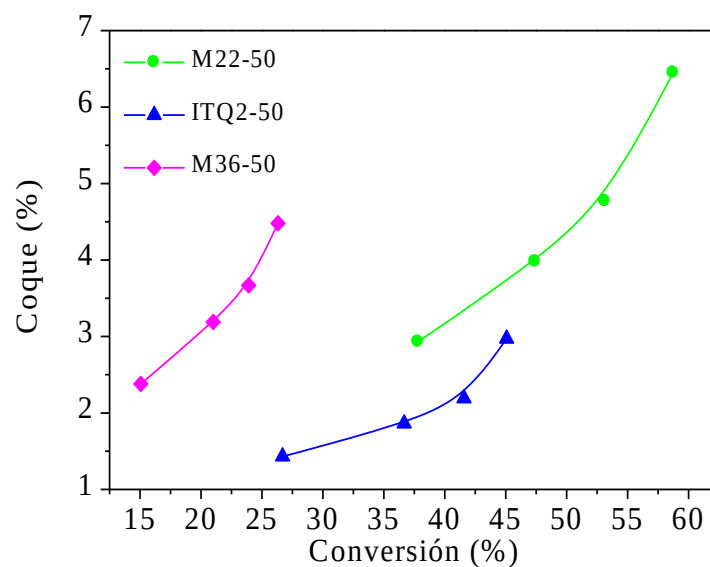
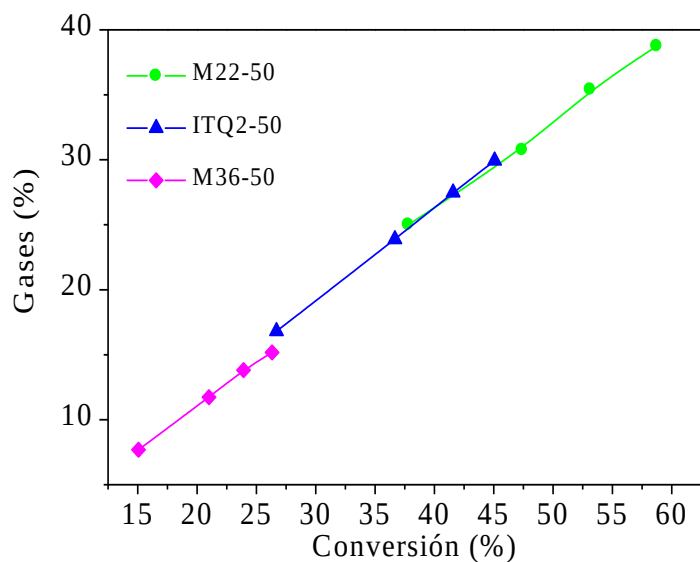
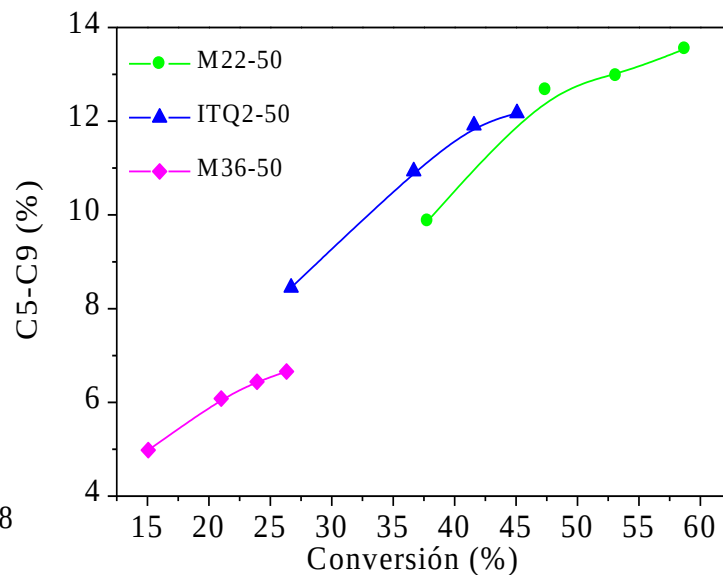
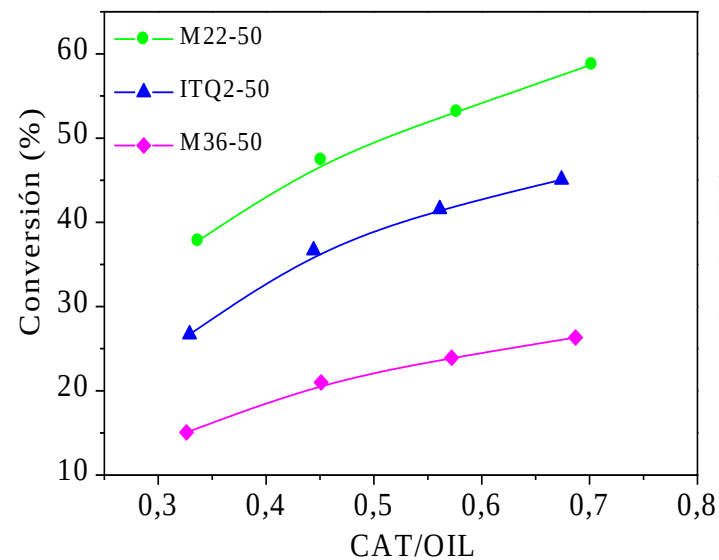


Método de Preparación

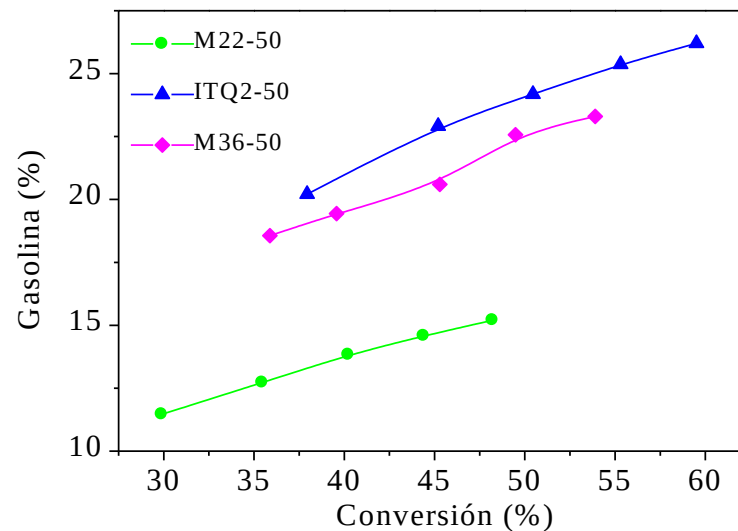
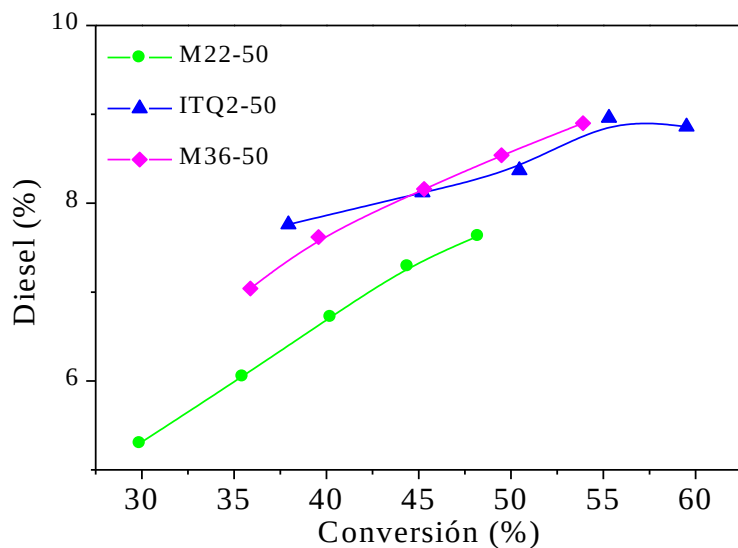
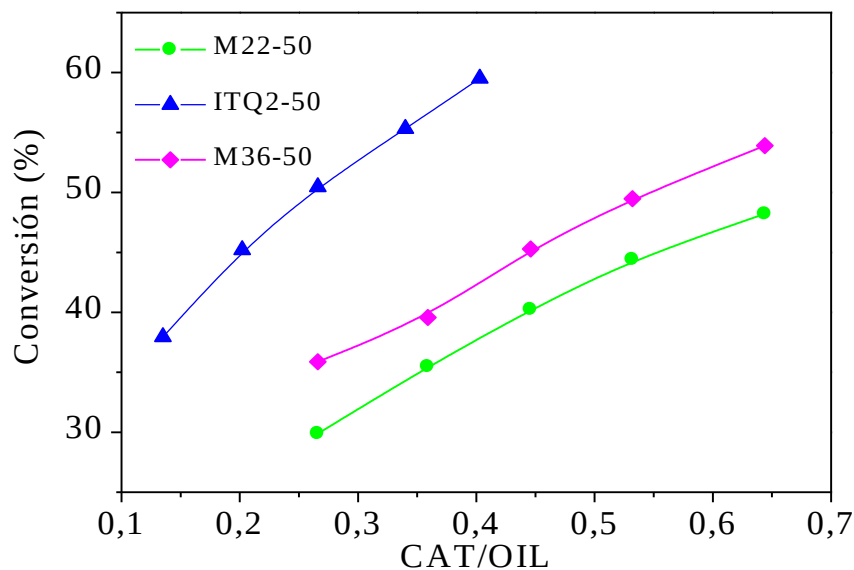
Efecto de Tratamientos con Agitación o Ultrasonidos y secado por Liofilización



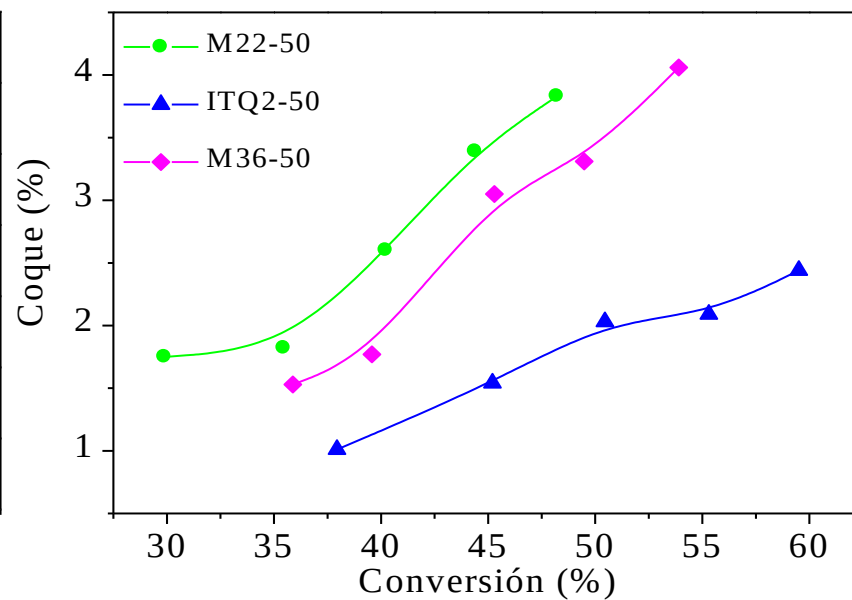
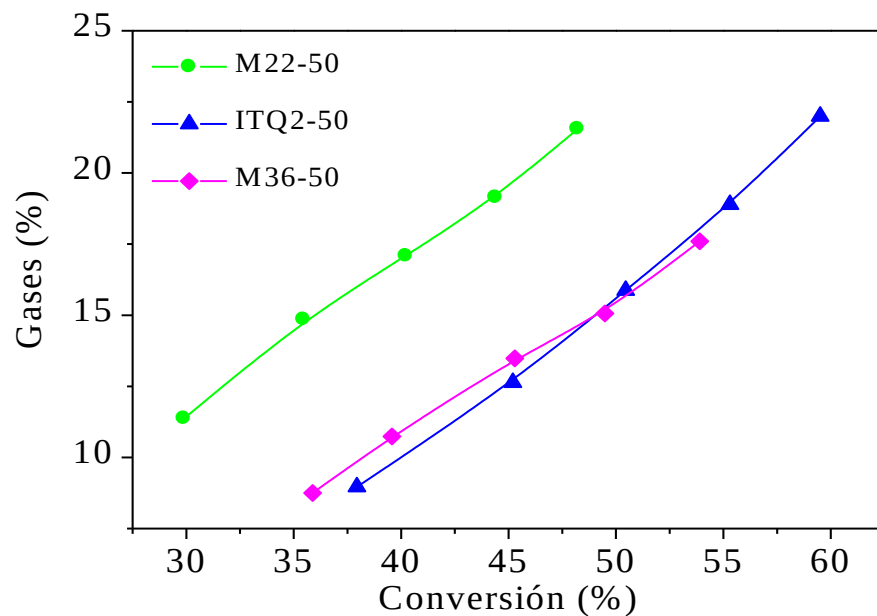
Craqueamento de n-Decano



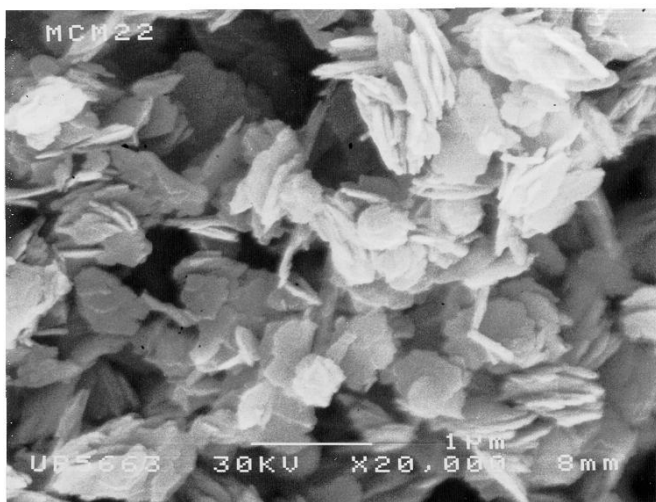
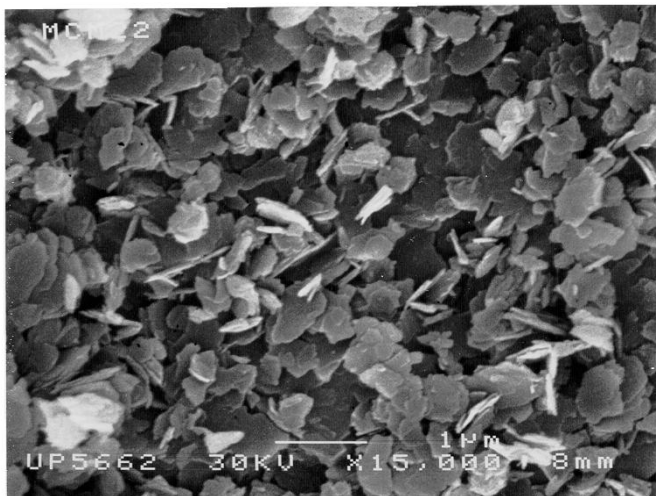
Craqueamento do Gasóleo



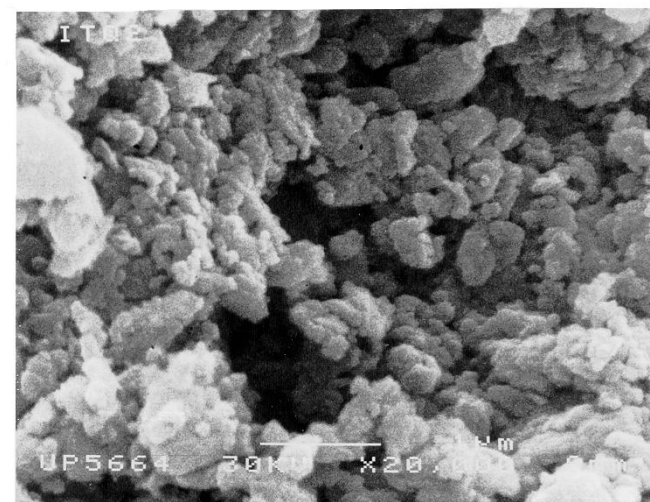
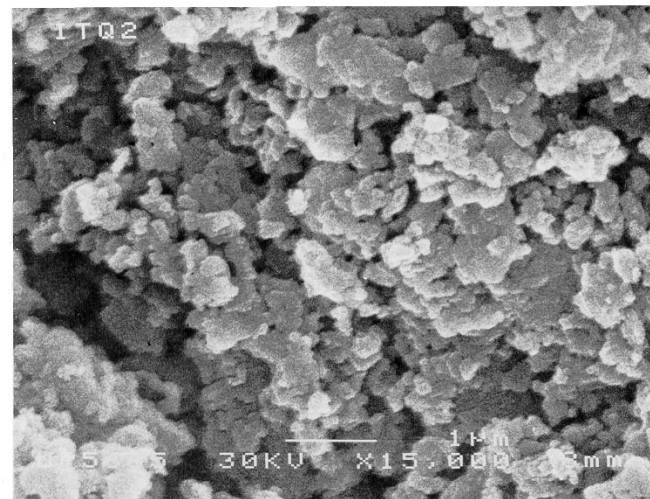
Craqueamento do Gasóleo



M22-50



ITQ2-50

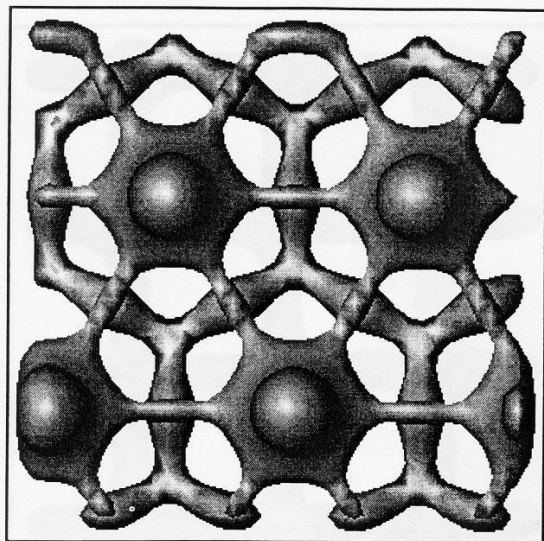




M22-50

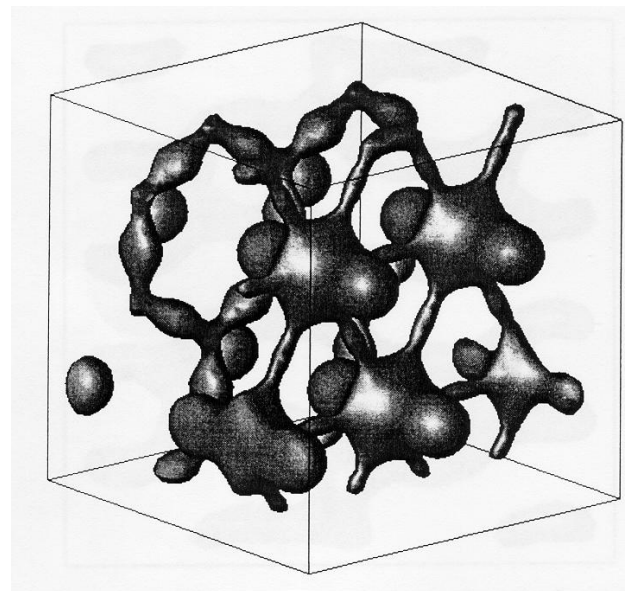


ITQ2-50

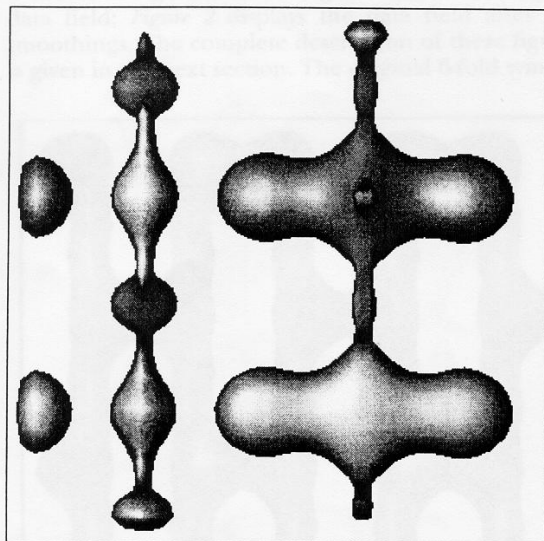


Ar

Ar
3,4Å

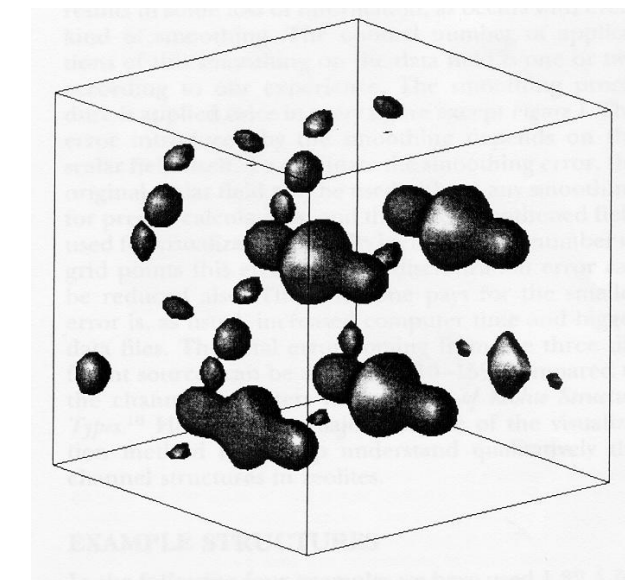


Ar



Ar

N₂
3,64Å

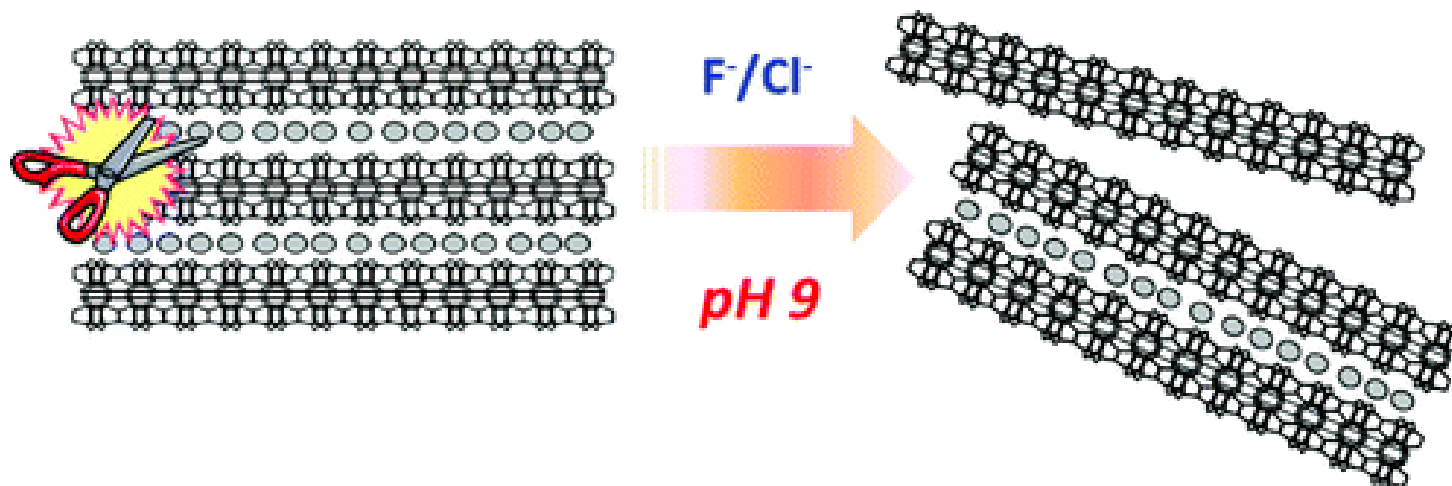


Xe

Xe
3,96Å

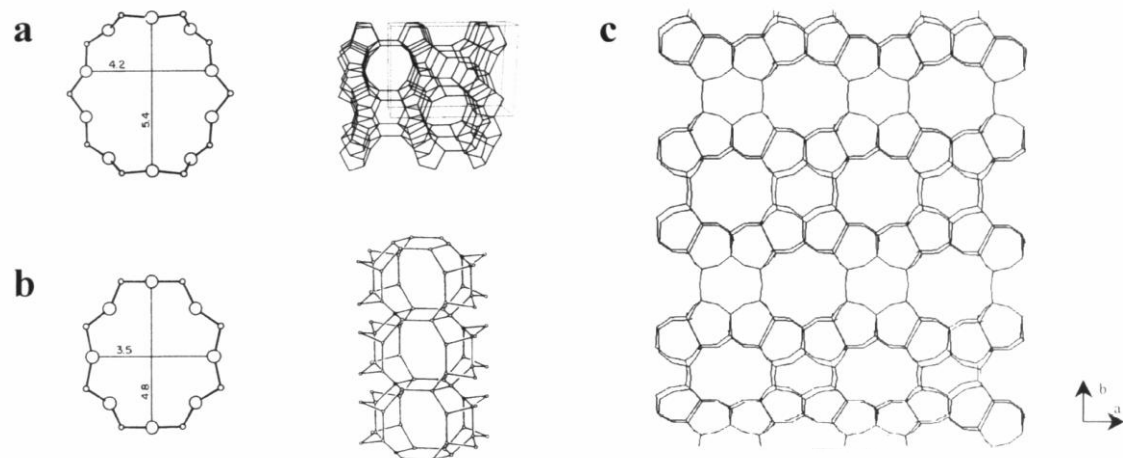
Delamination of Layered Zeolite Precursors under Mild Conditions: Synthesis of UCB-1 via Fluoride/Chloride Anion-Promoted Exfoliation

Isao Ogino[†], Michael M. Nigra[†], Son-Jong Hwang[§], Jeong-Myeong Ha[†],
Thomas Rea[‡], Stacey I. Zones^{*†‡}, and Alexander Katz^{*†}
J. Am. Chem. Soc., 2011, 133 (10), pp 3288–3291



Delaminated zeolites: 90.000 google

FERRIERITA



SUZ-4

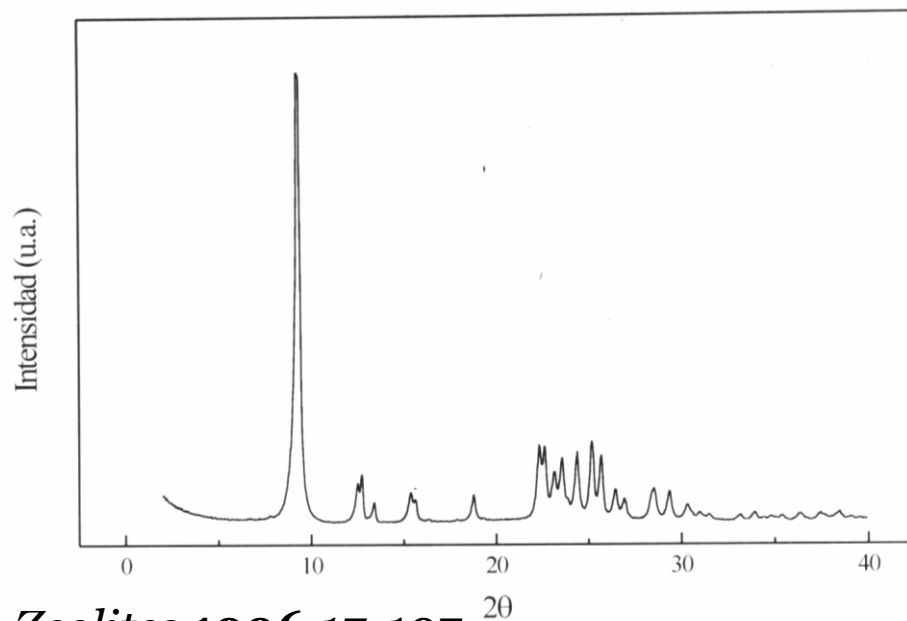
ZSM-57

ZSM-21

ZSM-38

Figura 47. Esquema estrutural: (a) Canais de 10MR; (b) Canais de 8MR; (c) estrutura da Ferrierita

Figura 48. Difratoograma de raios X da zeólita Ferrierita



Meier, W.M.; Olson, D.H. Y Baerlocher, Ch; *Zeolites* **1996** 17, 107
Pasquale, G. M.; Murray, B. D.; *Patente Mundial* WO/9640587, **1996**.

FERRIERITA

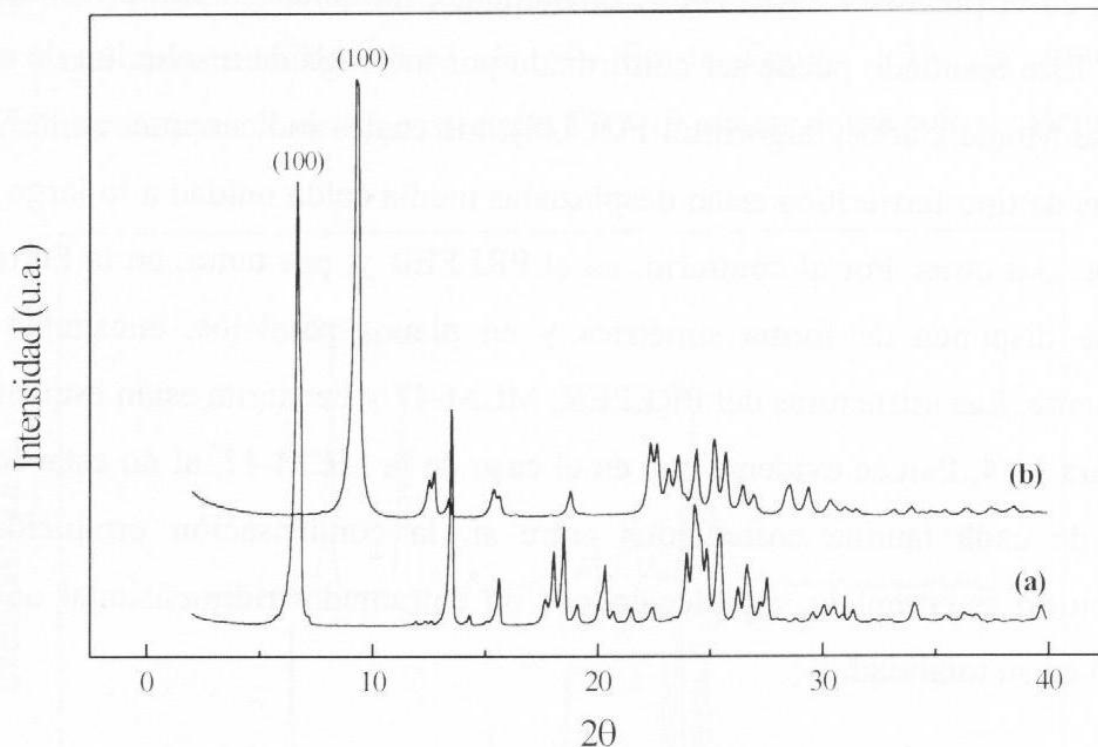


Figura 49. Difratogramas de raios X de (a) PREFER e (b) Ferrierite

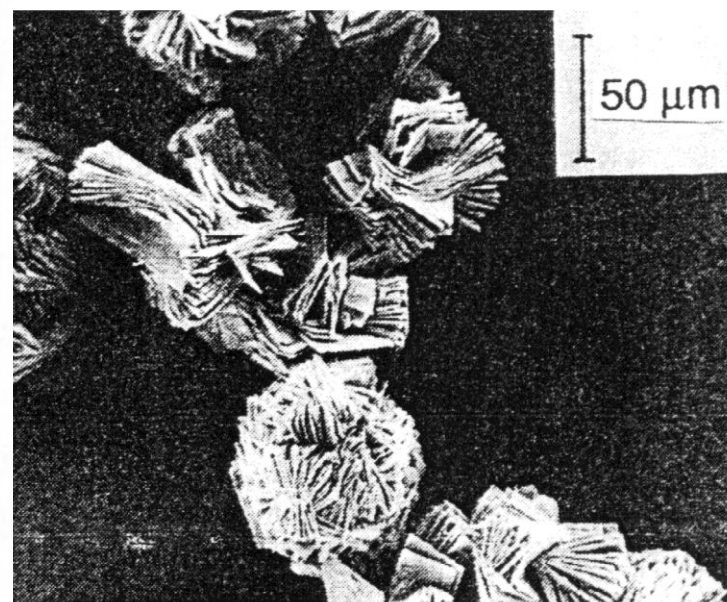


Fig. 1 Micrographs of the layered 'precursor' (molar composition of the reaction mixture 1 SiO₂:0.1 Al₂O₃:1.5 NH₄F:0.5 HF:10 H₂O)

Schreyeck, L. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1995**, 2187.

Schreyeck, L. et al. *Microp. Mat.* **1996**, 6, 259.

Schreyeck, L. et al. *Progress in Zeolite and Microporous Materials - Stud. in Surf. Sci. and Catal.* **1997**, 105, 1949.

FERRIERITA

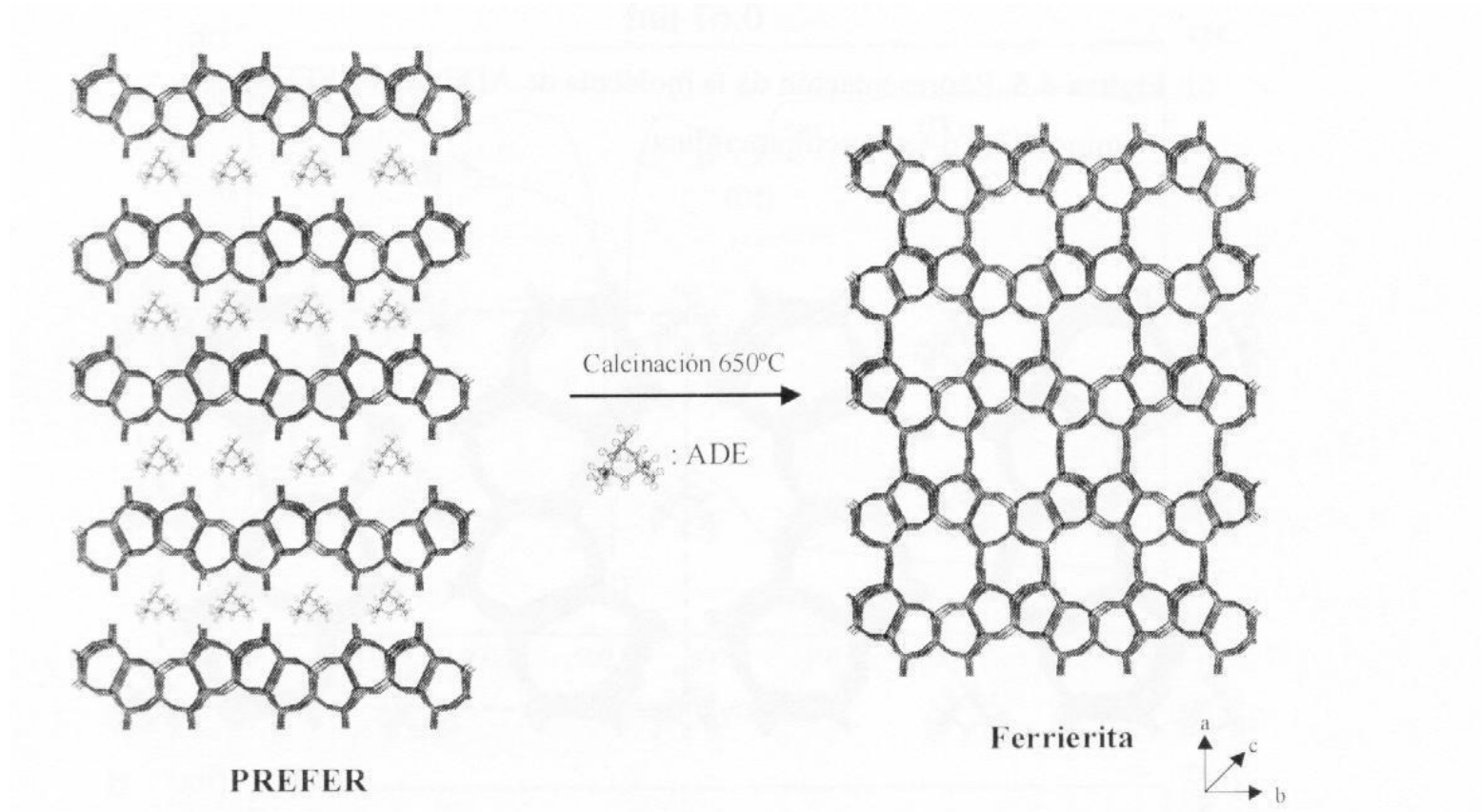


Figura 51. Esquema da condensação das lâminas de PREFER para formar Ferrierita

FERRIERITA

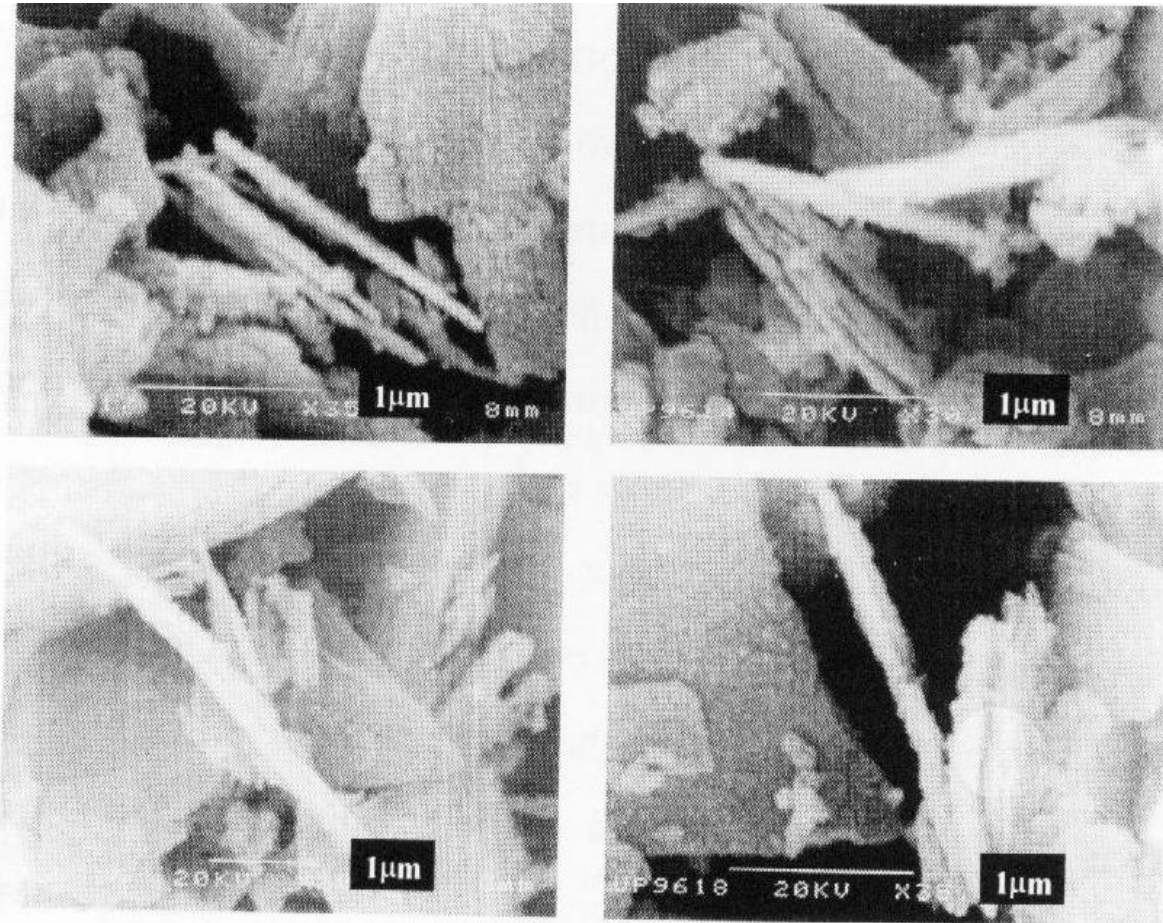


Figura 52 Fotografias SEM para o PREFER onde observa-se em detalhe a espessura de grupos de lâminas

FERRIERITA

Pura Si

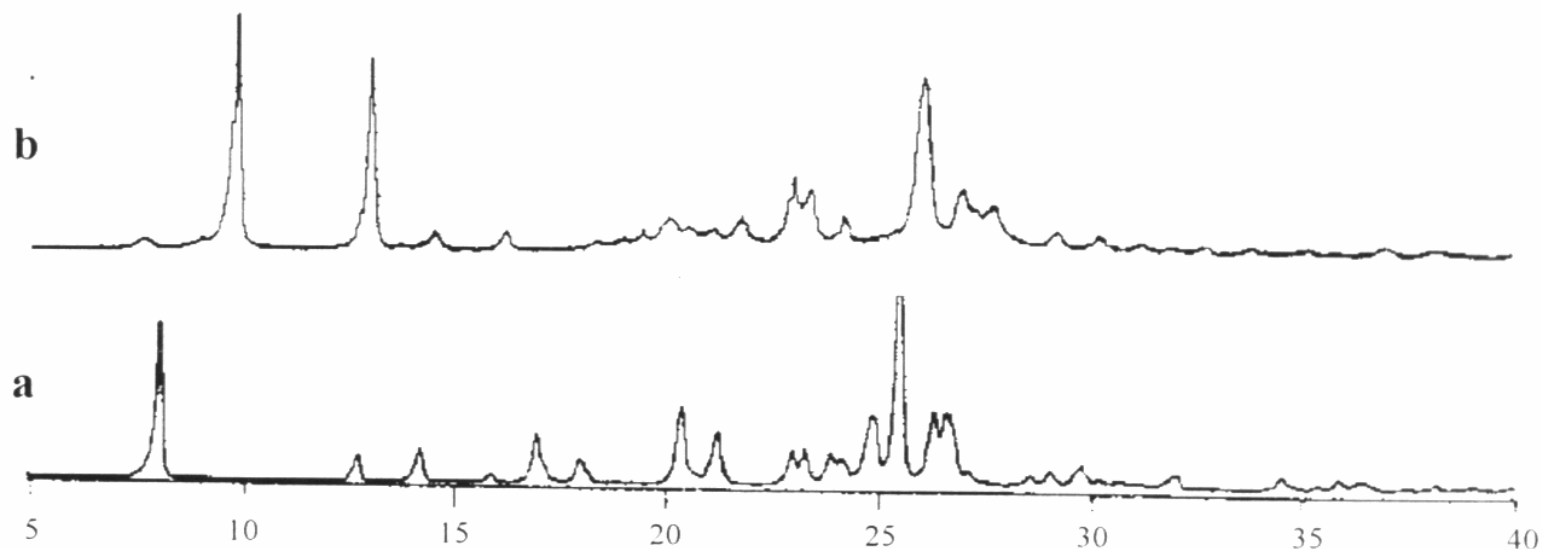


Figura 53. Difratogramas de raios X: (a) Precursor MCM-47; (b) MCM-47

Lobo, R. F.; Burton, A.; Accardi, R. J.; Falcioni, M.; Deem M. W.; *Chem. Mat.* **2000**, 2936.
 Szostak, R.; *US Patente* 4637923, **1987**.
 Valyocsik, E. W., *U.S. Patente* 5068096, **1991**.

FERRIERITA

Contém Al

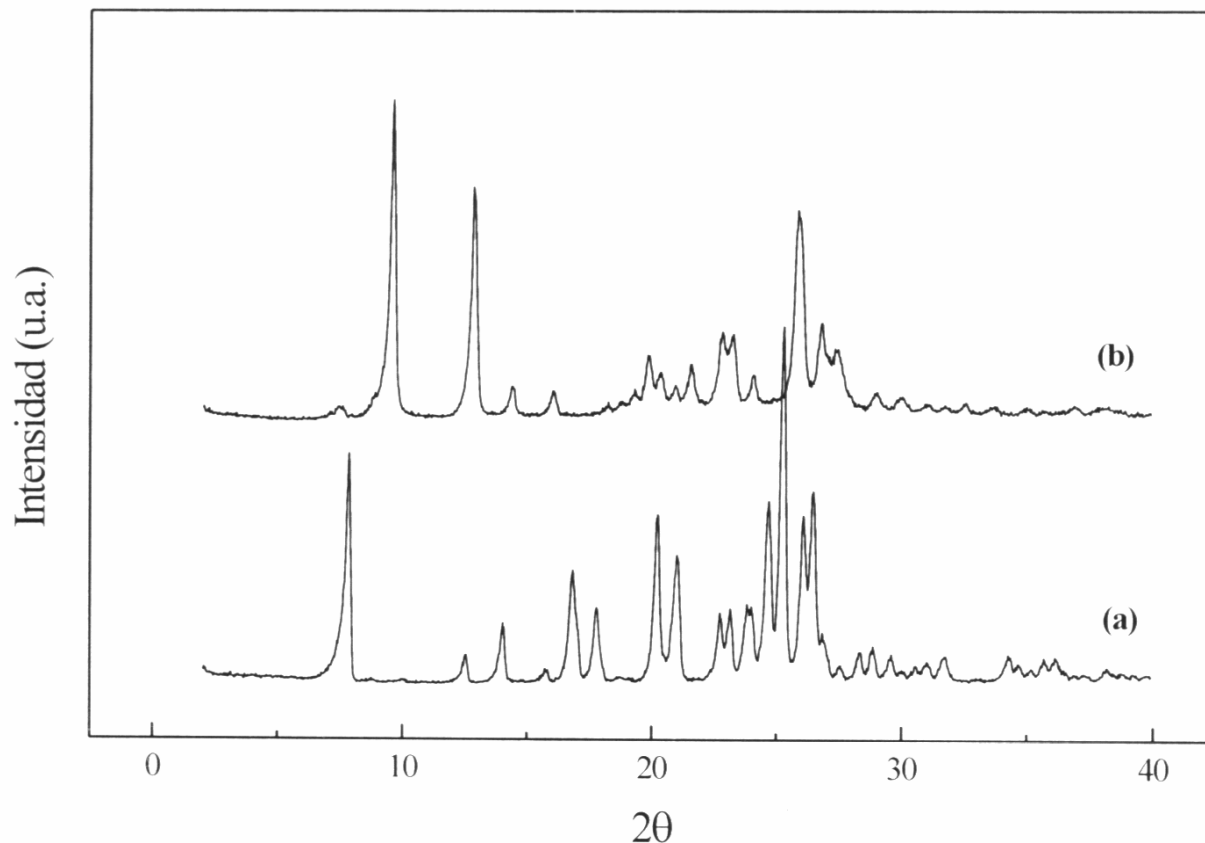


Figura 54. Difrátogramas de raios X: (a) Precursor ITQ-19; (b) ITQ-19

Corma, A.; Díaz, U.; Fornés, V., *Patente Espanhola P200100268*, **2000**.

ITQ-36

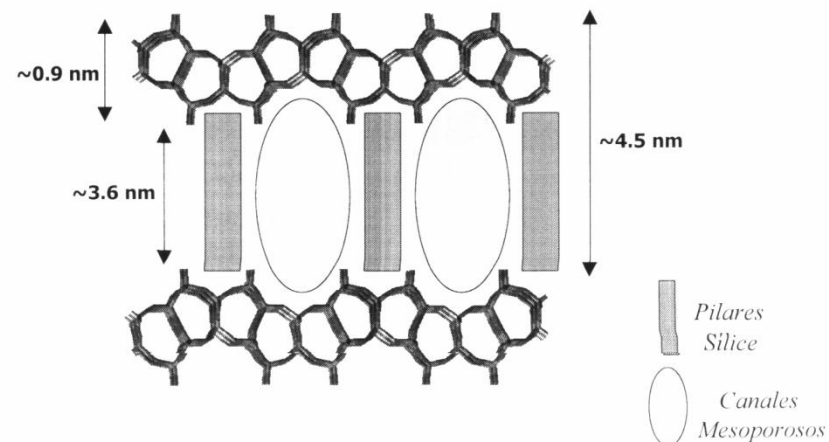
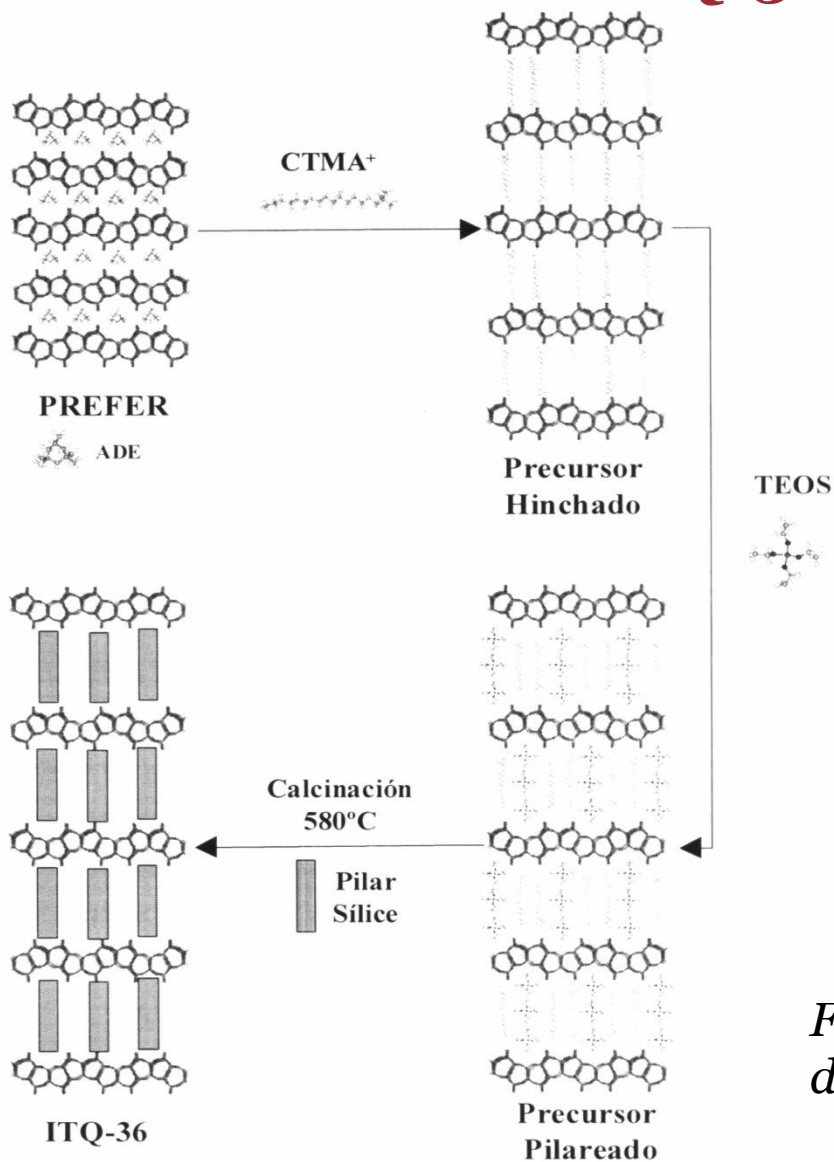


Figura 55. Esquema da estrutura da zeólita pilarizada ITQ-36

Figura 56. Esquema da preparação da zeólita piarizada ITQ-36

ITQ-36

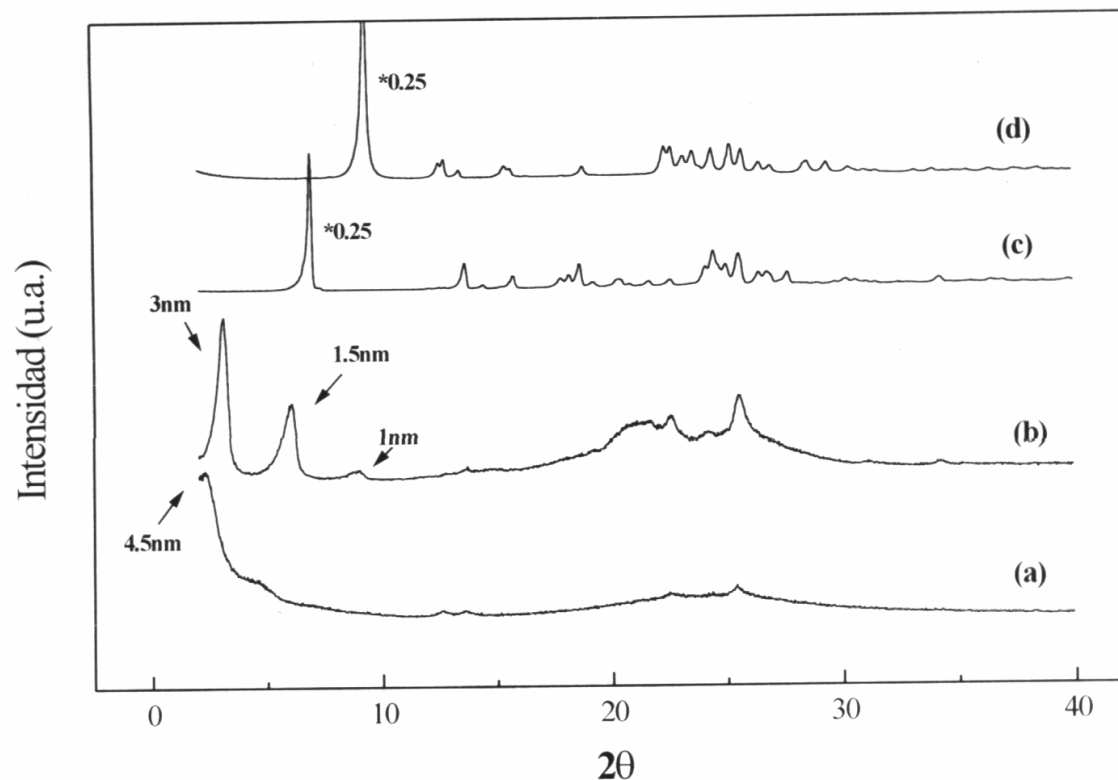


Figura 57. Difratoograma de raios X: (a) ITQ-36; (b) Precursor expandido; (c) PREFER; (d) Ferrieria

Corma, A.; Díaz, U.; Domine, M.E.; Fornés, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2804.
Corma, A.; Chica, A.; Díaz, U.; Fornés, V.; *Patente Mundial* WO 00/07722, **2000**.
Díaz, U.; *Tese de Doutorado*, ITQ – UPV, Espanha, **2001**.

ITQ-6

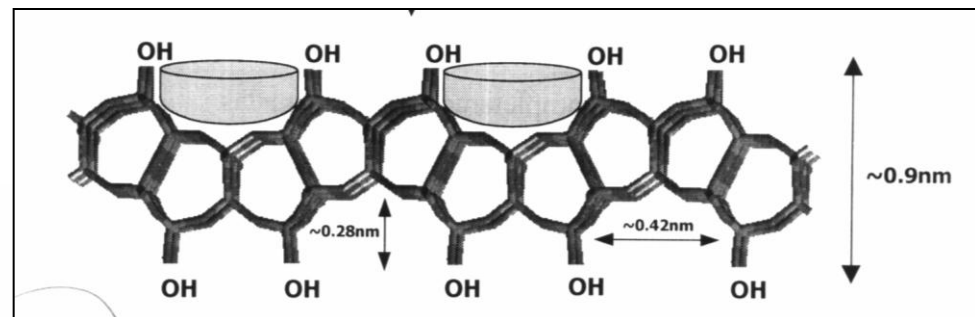
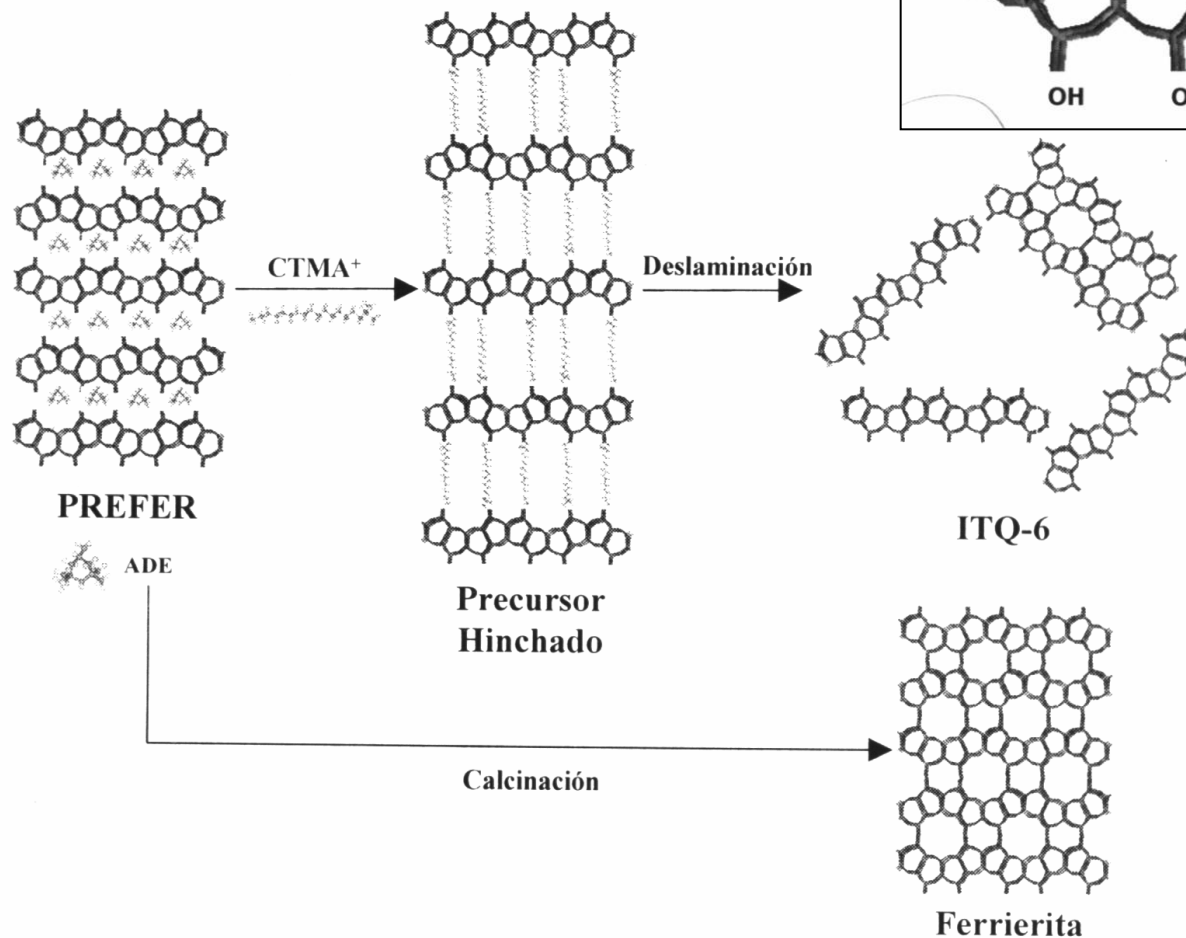


Figura 58. Esquema de preparação da zeólita deslaminada ITQ-6

Corma, A.; Chica, A.; Díaz, U.; Fornés, V.; *Patente Mundial* WO 00/07722, **2000**.
Díaz, U.; *Tese de Doutorado*, ITQ – UPV, Espanha, **2001**.

ITQ-6

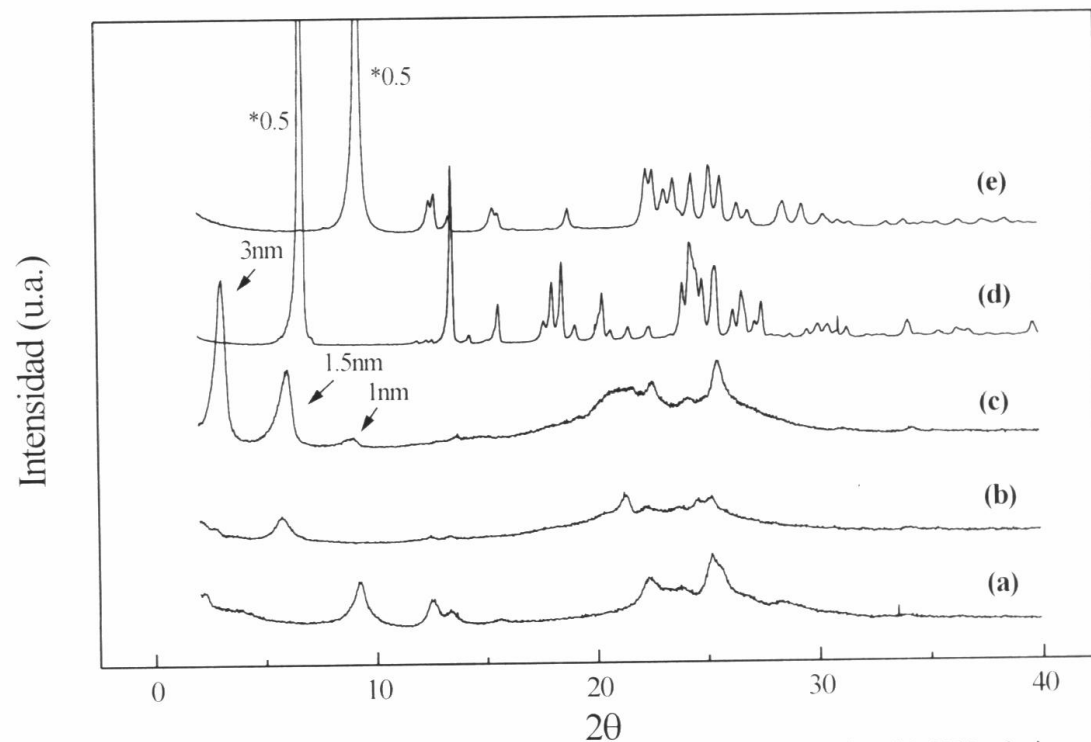


Tabela 9. Áreas superficiais

Muestra	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{micro} (m^2g^{-1})	S_{ext} (m^2g^{-1})
FER	278	225	53
ITQ-6-A	307	171	136
ITQ-6-B	541	73	468
ITQ-6-C	618	61	557
ITQ-6-D	823	58	765

Figura 59. Difratoograma de raios X:

(a) ITQ-6 calcinada; (b) ITQ-6 sem calcinar; (c) Precursor expandido; (d) PREFER; (e) Ferrierita

Craqueamento

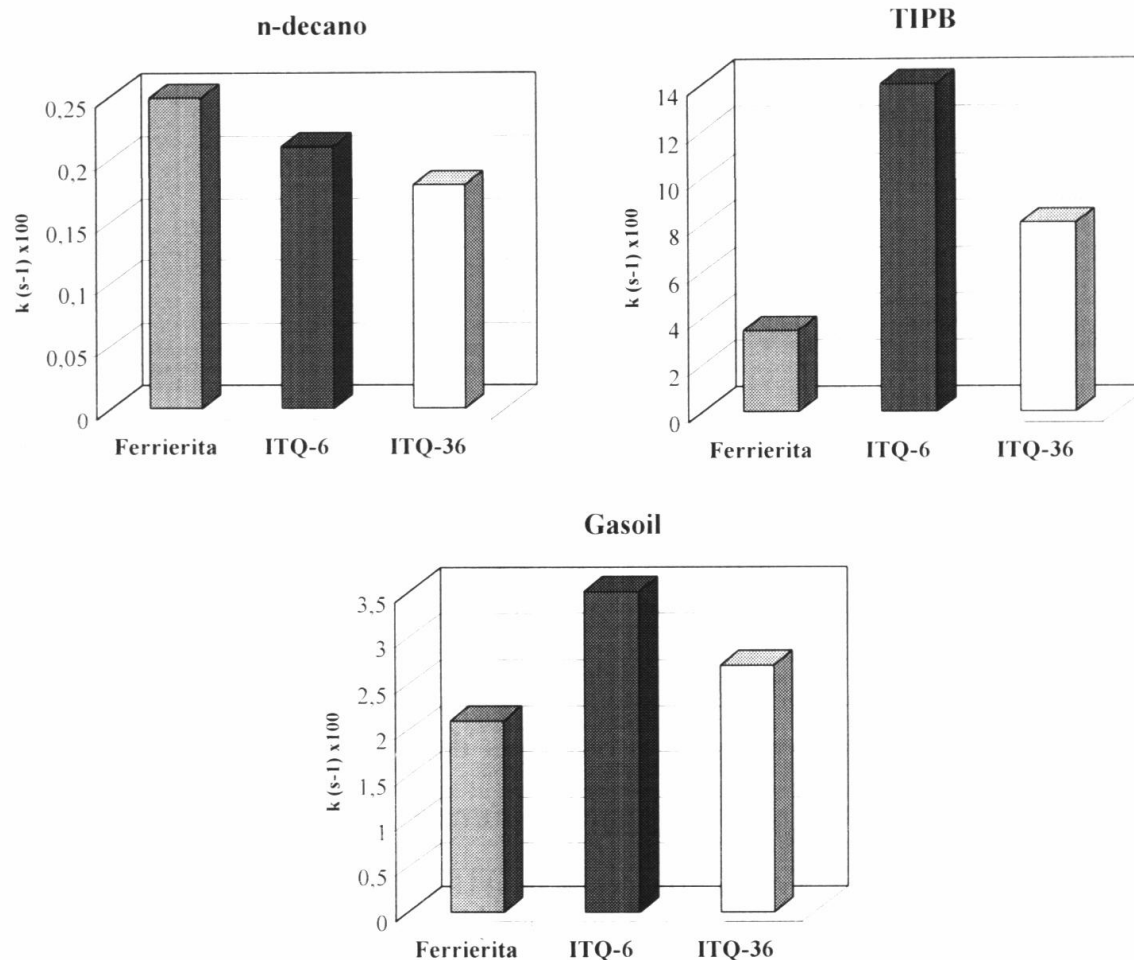


Figura 60. Atividade catalítica dos materiais Ferrierita, ITQ-6 e ITQ-36 nas reações de craqueamento do n-decano, TIPB e gasóleo

Craqueamento de Gasóleo

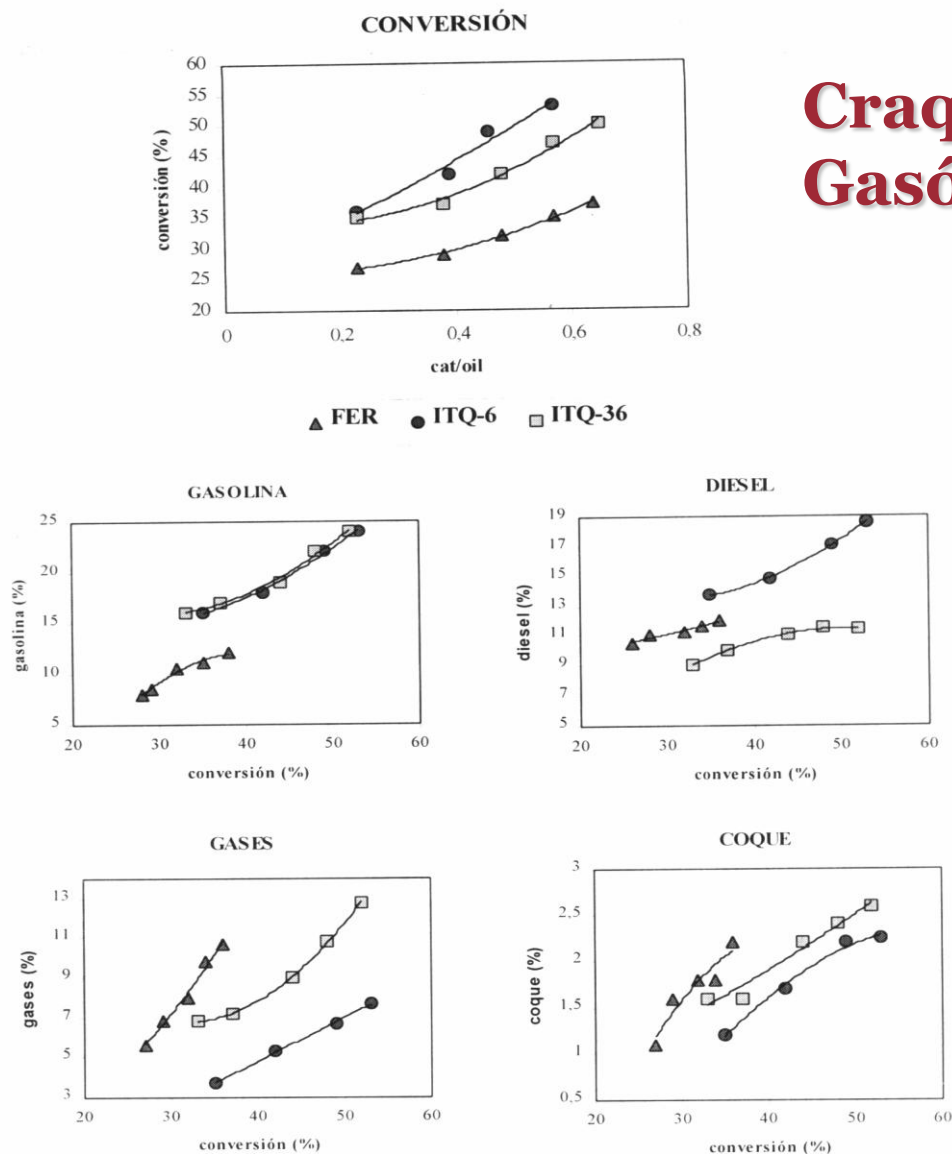


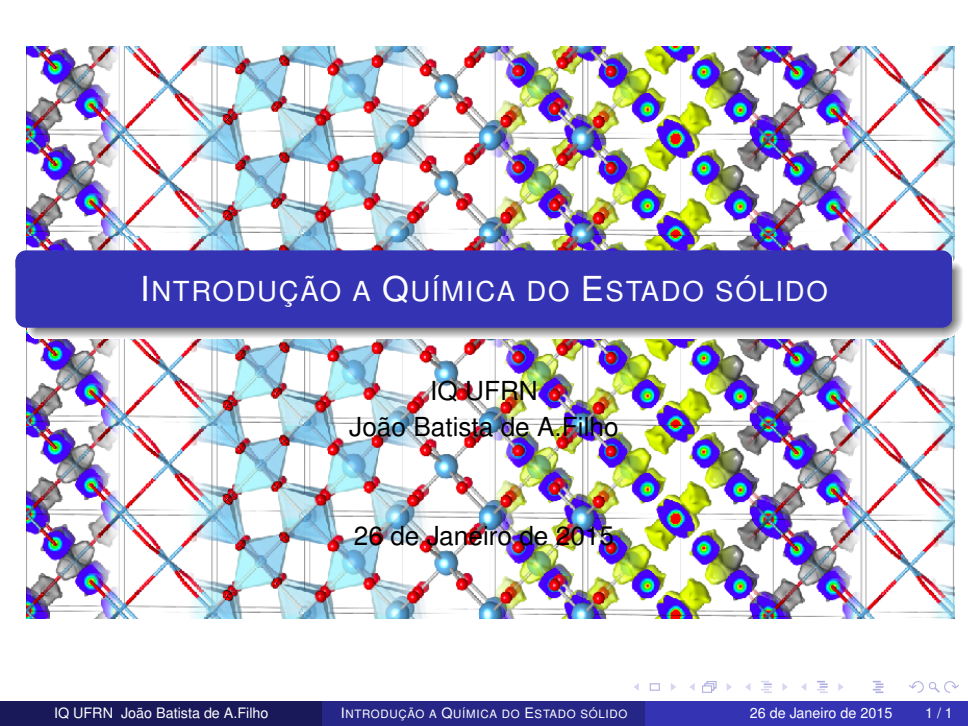
Figura 61. Craqueamento de gasóleo a 500 °C para os materiais ITQ-6, ITQ-36 e Ferrierita. Variação da conversão com Cat/Oil e rendimento aos diferentes produtos (gasolina, diesel, gases e coque)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pilarização de argilas estabeleceu a técnica de preparação de uma nova classe de materiais. As argilas pilarizadas foram extensivamente estudadas e empregadas nos mais diversos processos.

A técnica de pilarização foi estendida aos mais diversos materiais lamelares, os quais incluem: hidróxidos duplos lamelares, fosfatos de metais em estado de oxidação IV, titanatos lamelares, silicatos, niobiatos e precursores zeolíticos lamelares.

Esta extensão origina um novo e amplo campo de trabalho onde se pode escolher o grau de acidez ou basicidade, a estrutura (porosidade e área superficial) e composição requeridas para um processo catalítico específico.



INTRODUÇÃO A QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO

IQ UFRN
João Batista de A. Filho

26 de Janeiro de 2015

Sumário

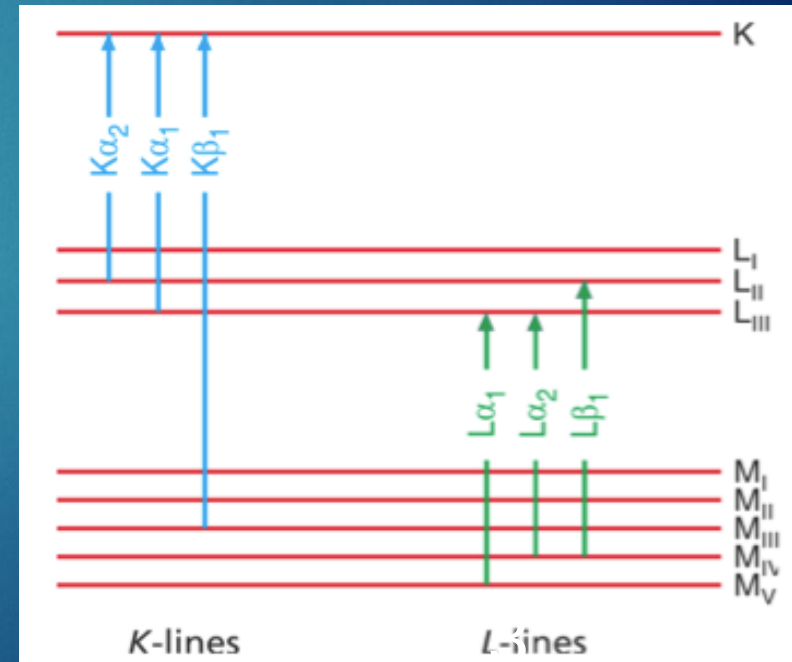
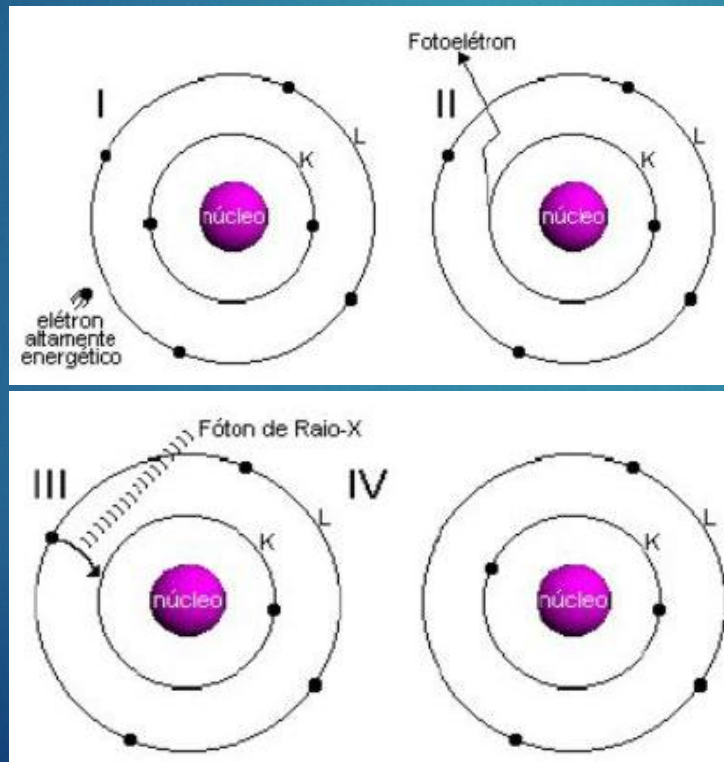
2

- ▶ Produção de raios-X;
- ▶ Estrutura cristalina;
- ▶ Método Rietveld;
- ▶ Física do estado sólido;
- ▶ Construção de estruturas cristalinas;
- ▶ Estudos com zeólitas.

Produção de raios-X

3

► Quando o elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de raio-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas.

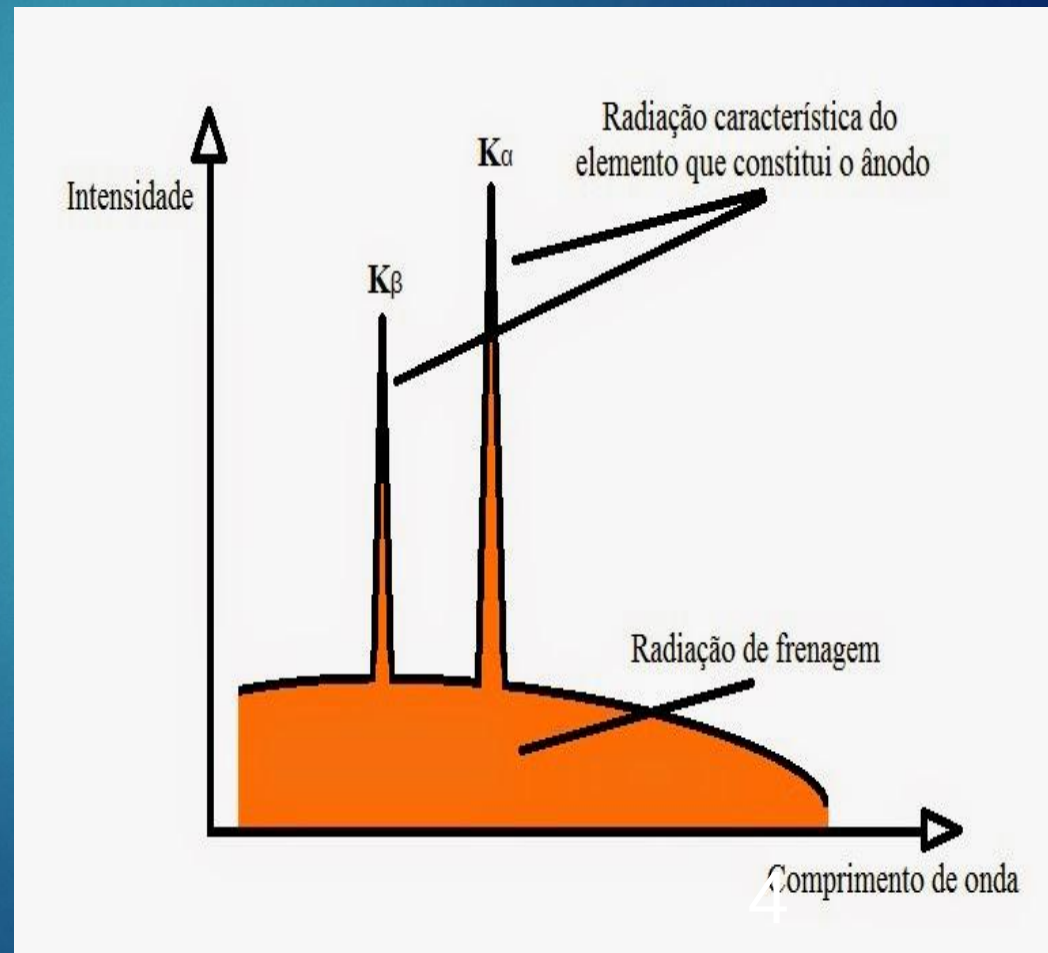


Produção de raios-X

4

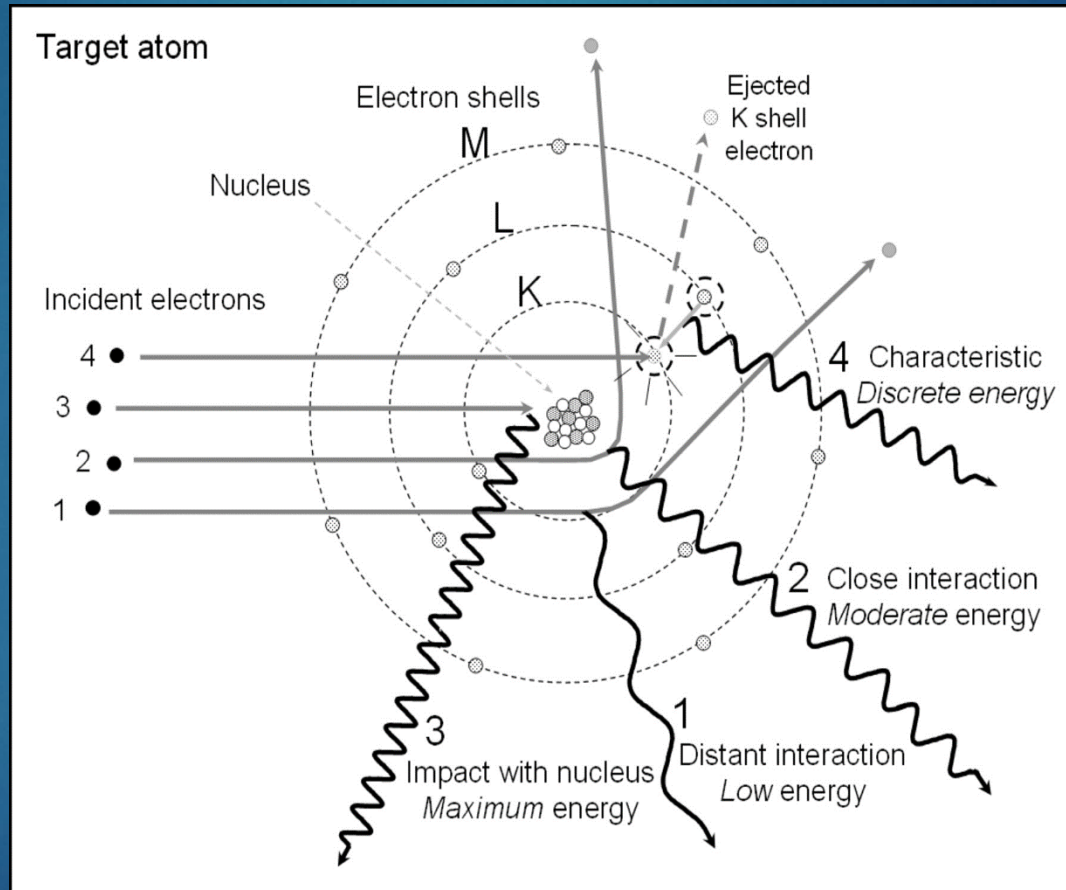
Bremsstrahlung:

É uma radiação de fundo conhecida como radiação de frenagem (**Bremsen**= frear e **Strahlung**= radiação), que é gerada quando um elétron acelerado sofre um desaceleramento com desvio na sua rota, resultando na emissão de radiação com diferentes comprimentos de onda.



Produção de raios-X

5

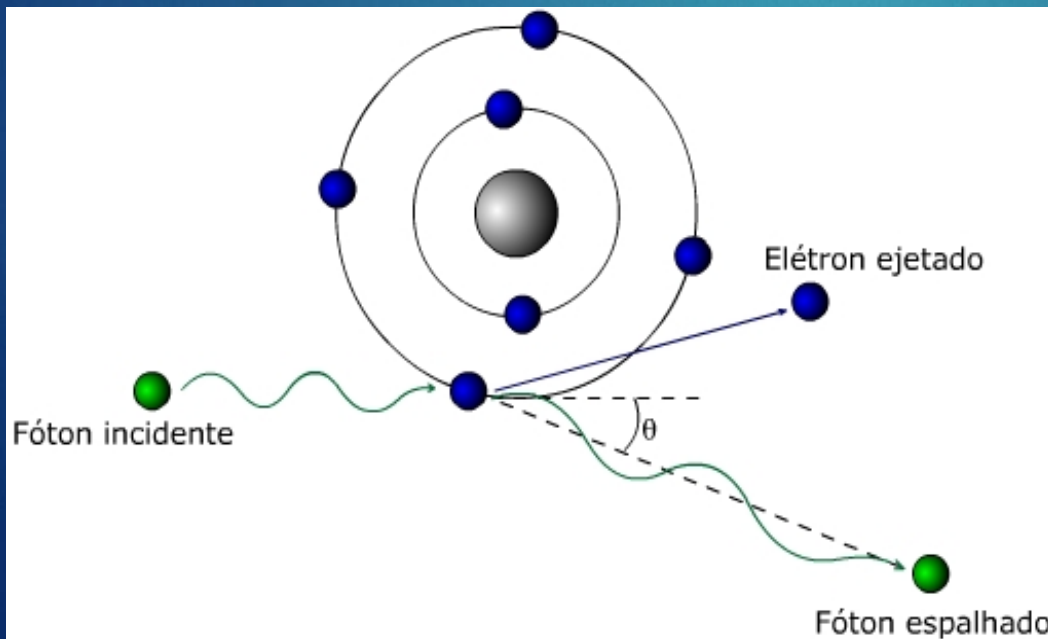


Produção de raios-X

6

Efeito Compton:

► Físico norte-americano Arthur Holly Compton (1892-1962), premio Nobel em 1927. um elétron do material. O espalhamento Compton ocorre quando parte da energia do fóton é transferida para um elétron e o restante é "espalhado" na forma de um outro fóton.



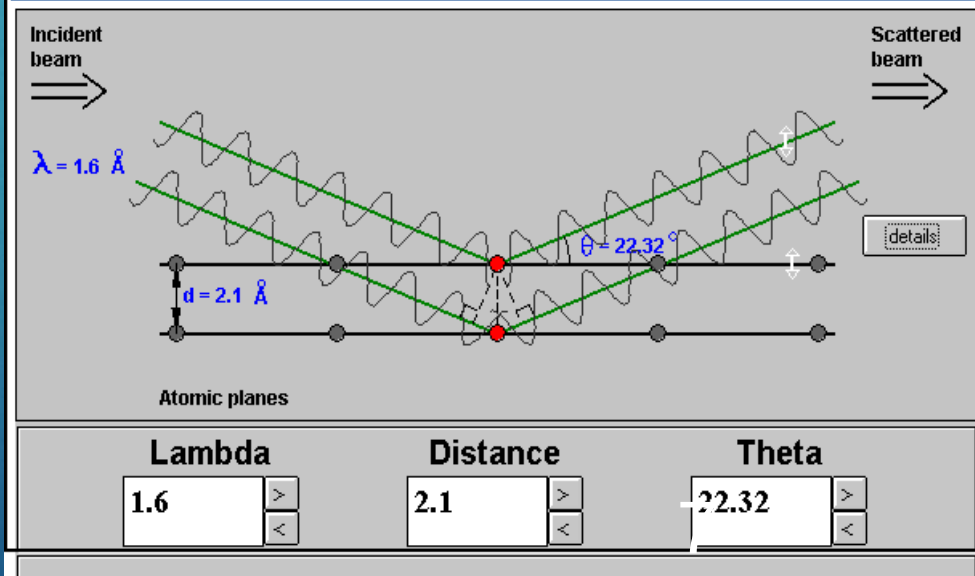
Lei de Bragg

7

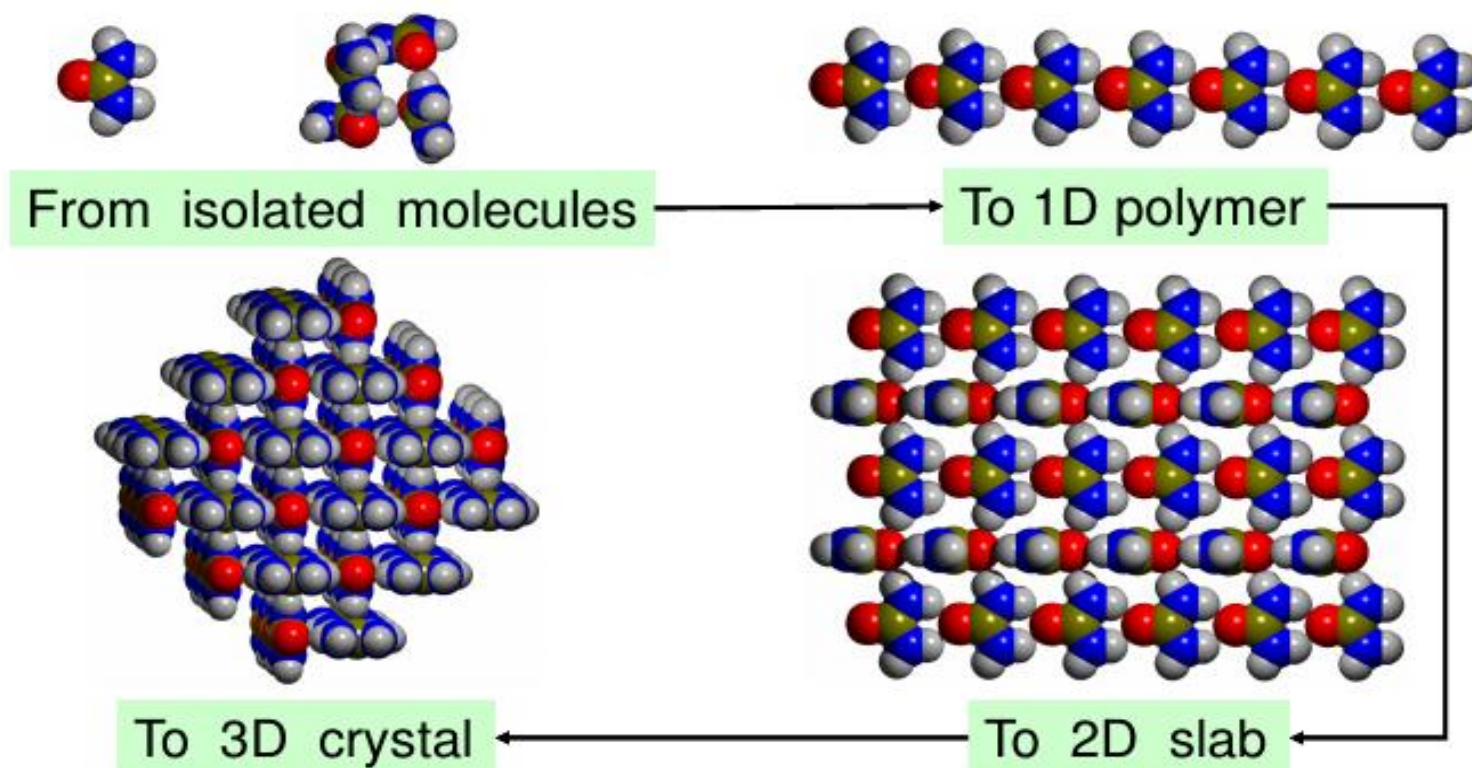
► William Lawrence Bragg e seu pai, William Henry Bragg, (1912), a lei de Bragg confirmou a existência de partículas reais na escala atômica, e forneceu uma nova ferramenta para o estudo de cristais utilizando difração de raios-X e nêutrons.

Bragg's Law and Diffraction:

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



Tipos de estruturas



Cristal e estado cristalino

- O **estado cristalino** de uma substância é caracterizado pelo arranjo periódico tridimensional regular e invariante ao tempo de átomos no espaço. Isso determina todas as características macro- e microscópicas e propriedades físicas dos cristais. O estado cristalino é um estado de equilíbrio termodinâmico do sólido.
- Os **cristais** são sólidos que exibem uma ordenada estrutura atômica espacial tridimensionalmente periódica e tem portanto a forma de poliedro. Um cristal pode não ser poliedro em forma, mas possui um número de propriedades físicas que permitem distingui-lo de um sólido amorfo.
- Sob dadas condições termodinâmicas, para cada fase sólida de uma composição química fixa corresponde a somente uma estrutura cristalina definida.
- Os **cristalitos**, por sua vez, são sólidos policristalinos são agregados de pequenos cristais orientados aleatoriamente, que são usualmente de tamanhos e formas diferentes.
- A propriedades macroscópicas mais gerais dos cristais são a homogeneidade, a anisotropia e a simetria, desconsiderando defeitos estruturais em quase todos cristais.
- O estado da fase do cristal depende da temperatura e da pressão.
- As propriedades de um cristal dependem dos seus elétrons (interação com fónons, por exemplo).



Propriedades de um cristal

- Algumas propriedades dos cristais têm pouca influência de defeitos estruturais, mas muitas propriedades dependem, mais ou menos, dos defeitos estruturais.
- A **superfície (ou face) de um cristal** afeta suas propriedades, principalmente se o cristal é pequeno. Algumas propriedades de um monocrystal na superfície ou próximo diferem substancialmente daquelas dentro do cristal. Dependendo das características serem descritas de uma substância cristalina, é costumeiro ignorar as fronteiras do cristal e assumir o cristal ser infinitamente estendido. Contudo, em alguns casos (como em catálise) é exatamente a face do cristal que é o foco da atenção, embora suas características específicas dependam de suas propriedades internas.
- O ângulo entre as faces correspondentes dos cristais de uma dada substância é constante e característico desses cristais.
- O termo **homogeneidade macroscópica** significa que todas as propriedades de um cristal são idênticas em quaisquer uma de suas partes, não importando do corte feito no cristal, sua forma ou tamanho, suas propriedades serão idênticas.
- As propriedades de um cristal podem ser expressas como um escalar (e.g., capacidade calorífica, densidade), um vetor (e.g., polarização) ou um tensor (e.g., elasticidade).
- A forma dos cristais, suas estruturas e suas propriedades podem ser descritas por funções dependendo de suas coordenadas e/ou direções.
- Os conceitos de homogeneidade cristalina e anisotropia podem ser formulados a partir do ponto de vista da simetria. A homogeneidade é invariante com respeito a uma translação arbitrária da estrutura cristalina, enquanto a anisotropia, a dependência com relação à direção das propriedades, manifesta-se dentro da estrutura da simetria. As funções descrevendo as propriedades são portanto simétricas.

Introdução

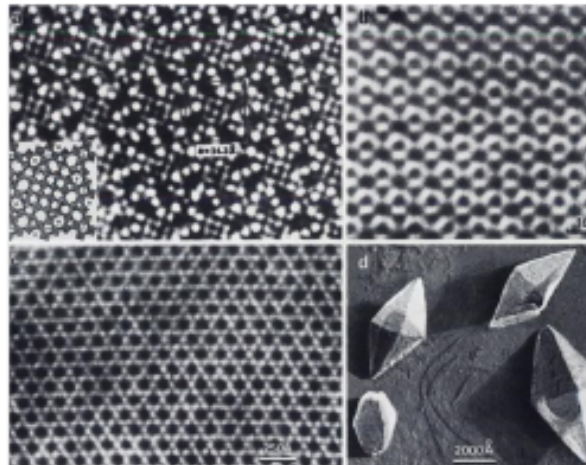
- Um vetor juntando quaisquer dois pontos de látice é um vetor de látice e pode ser expresso pelos vetores base e os coeficientes inteiros n_1 , n_2 e n_3 . A posição r de um átomo na célula unitária não é expresso em termos de coordenadas cartesianas, mas em termos de coordenadas fracionais, x_1 , x_2 e x_3 .

$$\mathbf{g} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \therefore \mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$$

- Os vetores base $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ definem um paralelepípedo chamado de célula unitária, que é primitiva, porque contém um ponto de látice.
- Todas as células que são obtidas pela translação desta célula unitária (célula de origem), através da aplicação de todos os vetores $\mathbf{g}$, preenchem o espaço completamente.
- Então, o látice inteiro pode ser subdividido em células e cada vetor $\mathbf{g}$ pode ser usado para etiquetar uma célula com respeito a célula origem ou célula 0.
- Na verdade, a definição de célula unitária é arbitrária e muitas possíveis e diferentes escolhas existe.
- Alguns pontos na célula são invariantes a um ou mais operações de simetria do grupo espacial. Nestes casos, o número de pontos de simetria equivalentes, ou **multiplicidade**, é menor que o número de operações de simetria. Este ponto é chamado de **posição especial**, enquanto qualquer outro ponto é chamado de **posição geral**.
- O conjunto mínimo de átomos, seja em posições especiais ou gerais, que geram uma célula unitária completa depois da aplicação de todas as operações de simetria do grupo espacial, é referido como **unidade assimétrica**.

Látice cristalino

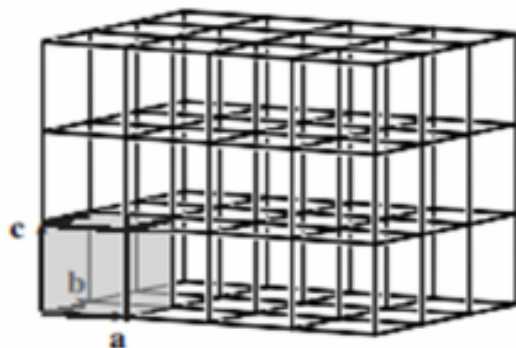
- A forma dos cristais pode ser atribuída a um empacotamento regular de partículas elipsoidais ou esféricas. A ordem espacial dos átomos no cristal é chamado de estrutura cristalina. Quando nós conectamos os átomos repetidos periodicamente nas três direções espaciais a uma espécie de grid (grade), nós obtemos o **látice cristalino**. O látice cristalino representa uma ordem tridimensional de pontos.
- Motif = objeto físico repetido em cada ponto de um látice. O motif pode ser uma molécula ou um átomo.
- Para descrever a estrutura de um cristal é somente necessário saber o motif repetitivo mais simples e os comprimentos e direções dos três vetores que juntos descrevem sua repetição no espaço. Os três vetores **a**, **b**, **c** que descrevem as translações de um motif no espaço são chamados de vetores base. Um látice é gerado pelas operações dos vetores base.
- A microscopia eletrônica tornou possível observar diretamente os arranjos das moléculas ou átomos nas estruturas cristalinas.



- a) Estrutura do óxido de nióbio ($2\text{Nb}_2\text{O}_5$)
- b) Estrutura do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ no plano (111)
- c) Proteína catalase
- d) Cristais individuais de proteína (não especificada) do *Bacillus thuringiensis*.

Célula unitária e célula primitiva

- O menor volume repetitivo do látice é chamado de **célula unitária**. É caracterizada por três constantes de látice (a, b, c – os comprimentos dos vetores base) e por três ângulos α, β, γ , que separam esses vetores um do outro. Por definição, α é o ângulo entre os vetores **b** e **c**, β entre **a** e **c**, e γ entre **a** e **b**. Os comprimentos das constantes de látice são da ordem de 3 a 40 Angstroms. Para estruturas de proteínas esses valores chegam a 100 Angstroms.
- Uma estrutura cristalina só é resolvida quando os tipos e localizações de todos os átomos na célula unitária são conhecidos.
- Célula primitiva** é um tipo básico de célula unitária.



Sete sistemas cristalinos

Células primitivas e centradas

Cubic

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tetragonal

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Hexagonal

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

Trigonal (Rhombohedral)

$$a = b = c$$

$$120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Orthorhombic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

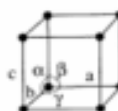
$$\beta \neq 90^\circ$$

Triclinic

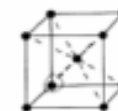
$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

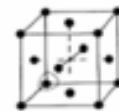
Primitive



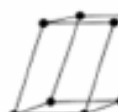
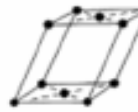
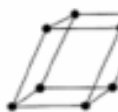
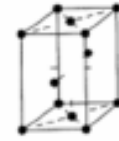
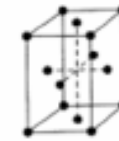
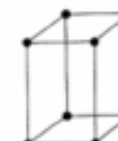
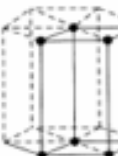
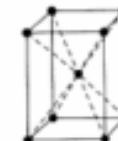
Body-centered



Face-centered



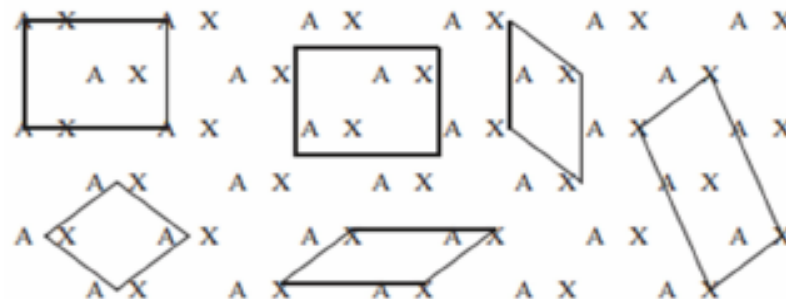
End-centered



Látices Bravais

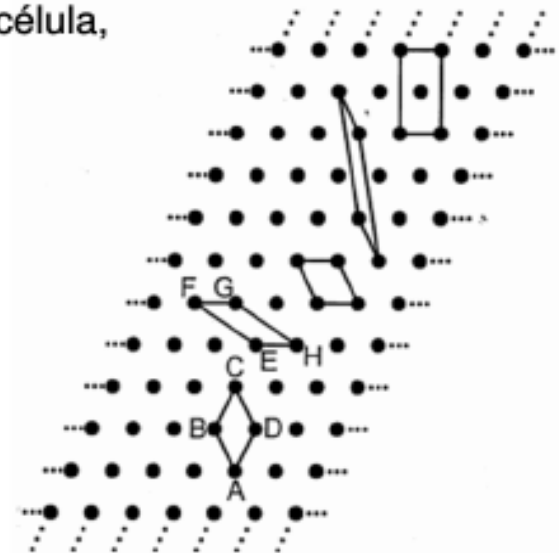
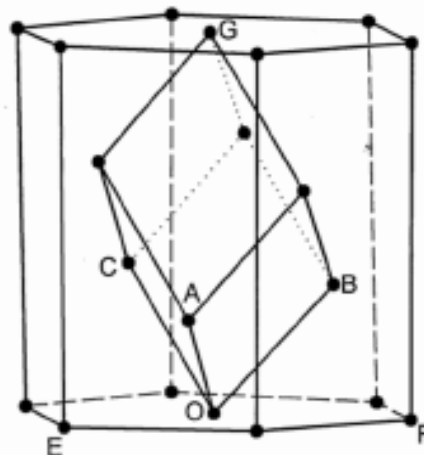
Célula unitária e célula primitiva

- Para conseguir a padronização na descrição das estruturas cristalinas, certas convenções para a seleção da célula unitária foram estabelecidas na cristalografia:
 1. A célula unitária deve mostrar a simetria do cristal, i.e., os vetores base são escolhidos para serem paralelos aos eixos de simetria ou perpendiculares aos planos de simetria.
 2. Para a origem da célula unitária, um único ponto geométrico é selecionado, com prioridade dada para um centro de inversão.
 3. Os vetores base devem ser os menores possíveis. Isto significa que o volume de célula deve ser o menor possível e os ângulos entre eles devem ser tão próximo a 90° quanto possível.
 4. Se os ângulos entre os vetores base se desviam de 90° , eles são escolhidos serem todos menores que 90° ou maiores que 90° .
- O menor volume possível de um látice, de uma célula unitária, que é representativo de um cristal como um todo é chamado de célula primitiva. Há vários modos no qual a unidade da célula primitiva em um látice pode ser escolhida e todas têm o mesmo volume.
- Não há um único modo de escolher células primitivas para uma dada estrutura cristalina, como mostrado abaixo para a o arranjo bidimensional dos átomos A e X. O padrão completo pode ser gerado pela repetição de qualquer uma das células primitivas



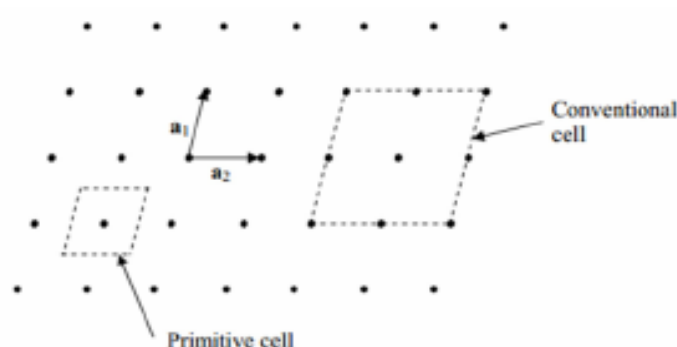
Células reduzidas e convencionais

- Em uma expedição arqueológica, dois colegas estavam analisando desenhos padronizados nas paredes de prédios antigos. Eles notaram que traduzindo um pequeno pedaço, ou unidade, eles poderiam criar o padrão inteiro. Eles, independentemente selecionaram o sítio arqueológico e selecionaram o desenho preferido, que era distinto um do outro. Contudo, depois de recriar os padrões da parede no computador, observaram que os desenhos de parede eram idênticos. O mesmo problema acontece ao descrever o látice idealizado de um cristal físico. Na figura abaixo, vemos que o pequeno romboedro A,B,C,D e o paralelograma E,F,G,H podem ser usados para gerar o mesmo conjunto de pontos do látice. A primeira vista, essas células unitárias não são idênticas, mas nenhum deles pode ser observado no látice infinito que geram.
- A figura abaixo mostra o caso de um cristal com célula unitária romboédrica e a alternativa célula hexagonal. Cada célula, quando translacionada, irá gerar o mesmo látice cristalino.



Células reduzidas e convencionais

- O primeiro passo em direção às representações únicas era reconhecer que qualquer látice poderia ser definido com base de uma célula com o menor volume possível (conhecido como célula primitiva). Mas, para um dado látice, qual das muito possíveis células primitivas seria selecionada?
- Niggli considerou esse aspecto da definição de célula e cunhou o termo **célula reduzida** que torna-se em uma única célula. O que restou foi estabelecer a teoria matemática e algoritmo para calcular a célula reduzida começando de qualquer célula do látice. Foi essa realização prática das células reduzidas que foi conseguida por Santoro e Mighell em 1970. A matriz de Niggli pode indicar a possível célula convencional correta a partir da célula reduzida.
- Para uma célula ser reduzida, dois conjuntos de condições (condições principais e especiais) para a redução devem ser satisfeitas. As condições principais asseguram que se selecione uma célula baseado nos três vetores menores do látice. As condições especiais asseguram que se determine uma única célula para os casos em que o látice tenha mais de uma célula com os mesmos três vetores menores.
- A redução de uma célula e sua subsequente transformação para a **célula convencional** pode ser realizada por programas como LEPAGE ou usualmente usando o software específico de um DRX.
- A célula convencional é aquela de interesse para o experimental e a célula reduzida é a de interesse para o programa Crystal.



Látice direto e recíproco

- Os grupos espaciais não podem caracterizar a simetria de sistemas periódicos de uma dimensão (polímeros) ou duas dimensões (superfície), e precisamos nos referir a subgrupos especiais do grupo espacial, chamados de 75 grupos de vara e 80 grupos de camada, respectivamente.
- Definimos **espaço direto** como espaço ordinário e **espaço recíproco**, definido a seguir. Cada **látice direto** admite uma construção geométrica, o **látice recíproco**, pela prescrição que os vetores base do látice recíproco (b_1, b_2, b_3) obedecem a seguinte importante regra de ortogonalidade em relação aos vetores base do látice direto (a_1, a_2, a_3):

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$$

- Que implica que cada vetor base de látice recíproco (normalização a 2π) é ortogonal ao plano dos correspondentes vetores base do látice direto, com índices desiguais (δ_{ij} é 1 se i é igual a j e 0 se i é diferente de j).
- Assim como no espaço direto, qualquer vetor de látice recíproco pode ser expresso como uma combinação linear dos vetores base com coeficientes inteiros como:

$$K = k_1 b_1 + k_2 b_2 + k_3 b_3$$

- De todas as escolhas possíveis e equivalentes de uma célula unitária no látice recíproco, uma é particularmente útil, que pode ser obtida conectando um ponto de látice recíproco todos os vizinhos mais próximos e deixando os planos ortogonais passarem através do meio entre seus os pontos. O volume dentro desses planos é chamado de **primeira zona de Brillouin**.

► __Numa definição simples e concisa, cristais são arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional.

► A célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal, isto é, um cristal é formado por diversas células unitárias arranjadas tridimensionalmente (esse arranjo é também chamado de rede cristalina).

Existem:

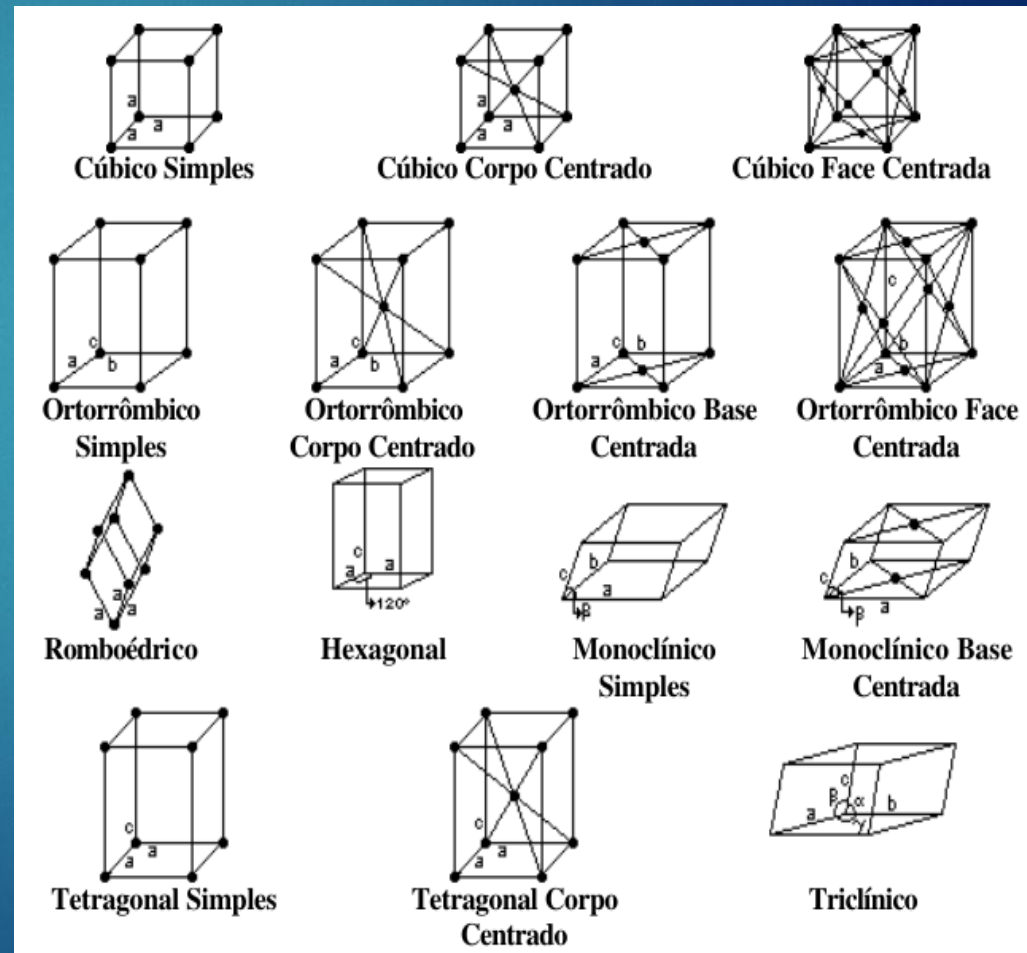
- São 6 parâmetros de rede;
- São 7 sistemas cristalográficos;
- São 14 retículos cristalográficos;
- São 32 grupos pontuais;
- São 230 grupos espaciais.

Sistema	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Redes de Bravais

19

Redes de Bravais, Augusto Bravais (1811-1863), é a denominação dada às configurações básicas que resultam da combinação dos sistema de cristalização com a disposição dos átomos em cada uma das células unitárias de uma estrutura cristalina.



Índices de Miller

20

- ▶ Definem planos e direções cristalinas;
- ▶ Os índices de um plano são definidos como o conjunto dos menores números inteiros do recíproco dos interceptos dos planos com os eixos principais;
- ▶ Os índices de uma direção são a distância percorrida em cada eixo, também representada como o conjunto de menores números inteiros que a compõe.

Logo, para calcular os índices de Miller dos planos, fazemos:

$$h = 1/1 = 1$$

$$k = 1/\infty = 0$$

$$l = 1/\infty = 0$$

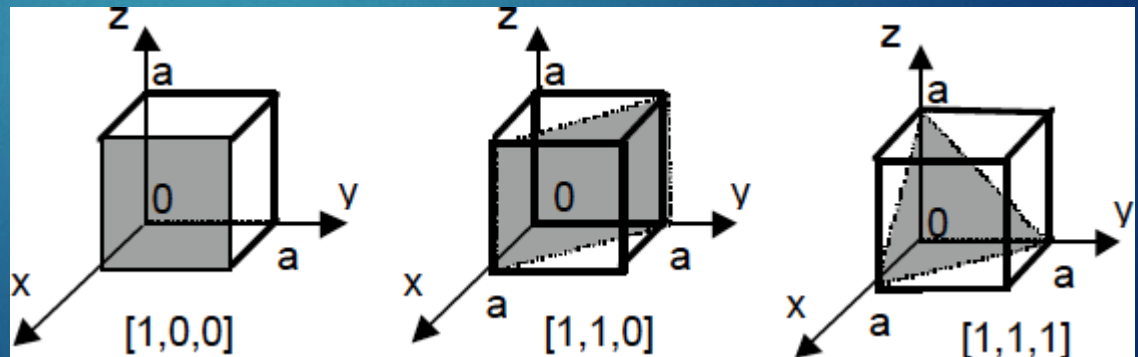
Então o plano é [100].

$$h = 1/(1/2) = 2$$

$$k = 1/\infty = 0$$

$$L = 1/\infty = 0$$

Então o plano é [200].



Arquivo CIF

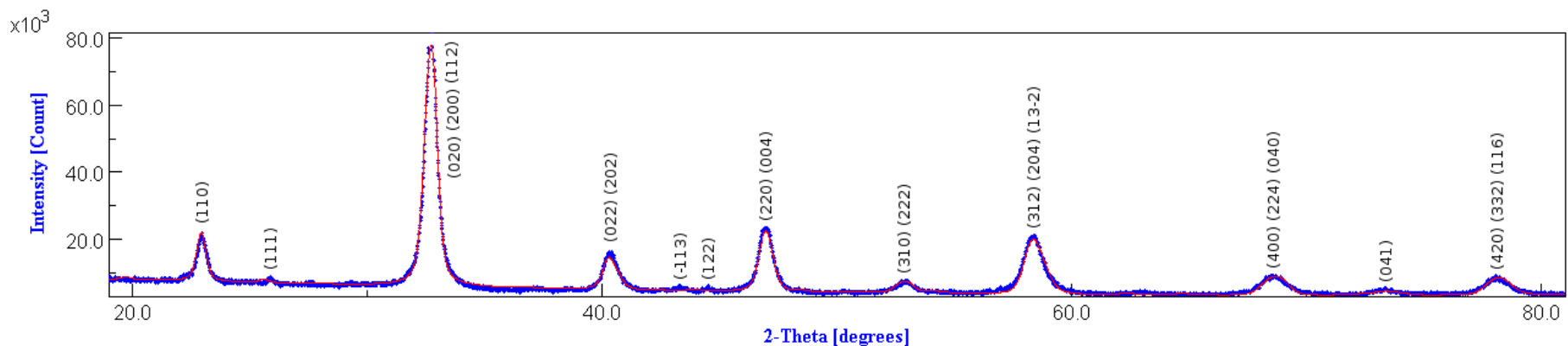
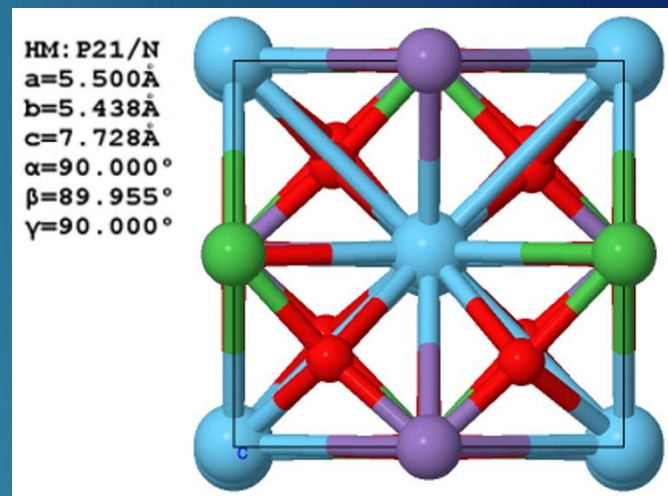
- O arquivo de informação cristalográfica (CIF) contém todos os dados relevantes para submeter os dados de raios-X para um periódico ou para a base de dados cristalográficas de Cambridge.

```
data_Au
_audit_creation_date      2008-12-26
_audit_creation_method    'Materials Studio'
_symmetry_space_group_name_H-M  'P1'
_symmetry_Int_Tables_number  1
_symmetry_cell_setting    triclinic
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  x,y,z
_cell_length_a            8.1566
_cell_length_b            4.0783
_cell_length_c            4.0783
_cell_angle_alpha         90.0000
_cell_angle_beta          90.0000
_cell_angle_gamma         90.0000
loop_
_atom_site_label          _atom_site_occupancy
Au1  Au  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  Uiso  1.00
Au2  Au  0.50000  0.00000  0.00000  0.00000  Uiso  1.00
Au3  Au  0.00000  0.50000  0.50000  0.00000  Uiso  1.00
Au4  Au  0.50000  0.50000  0.50000  0.00000  Uiso  1.00
Au5  Au  0.25000  0.00000  0.50000  0.00000  Uiso  1.00
Au6  Au  0.75000  0.00000  0.50000  0.00000  Uiso  1.00
Au7  Au  0.25000  0.50000  0.00000  0.00000  Uiso  1.00
Au8  Au  0.75000  0.50000  0.00000  0.00000  Uiso  1.00
```

Método de Rietveld

22

- ▶ **Princípios básicos:** é um ajuste matemático (fitting), iterativo, de um padrão difratométrico (real) com um padrão teórico (estrutura cristalina);
- ▶ **Objetivo de um refinamento Rietveld:** minimizar a diferença entre os pontos calculados e os medidos.



Edit Data - NaCl-Halite.cif

Phase: 1 Cl Na

Phase Unit cell Structure parameters Volumetric data Crystal shape

Symmetry

Crystal system: Cubic

Space group: 225 F m -3 m Customize...

Setting: 1 F m -3 m Option...

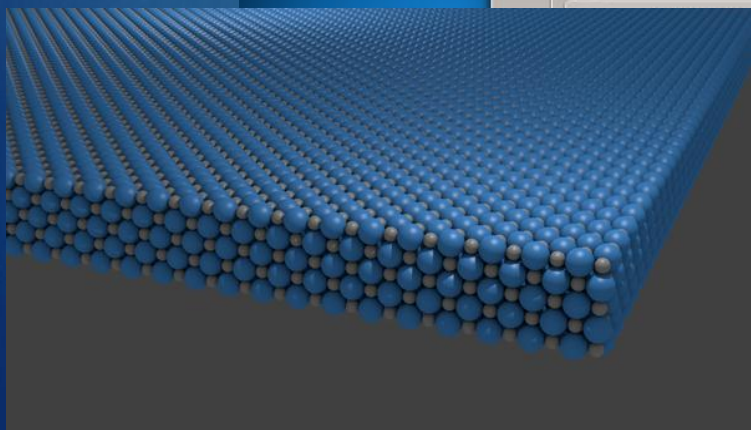
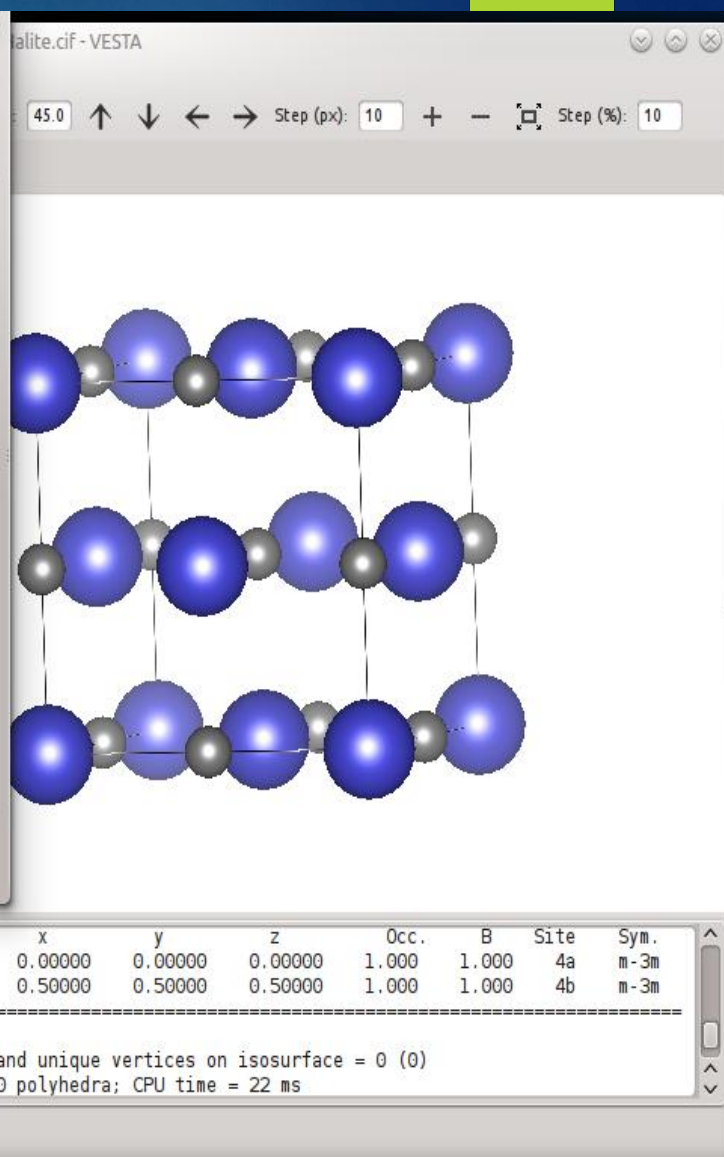
Update structure parameters to keep 3D geometry

Lattice parameters

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
5.64056	5.64056	5.64056	90.0000	90.0000	90.0000
s.u.: 0.00000	0.00000	0.00000	0.0000	0.0000	0.0000

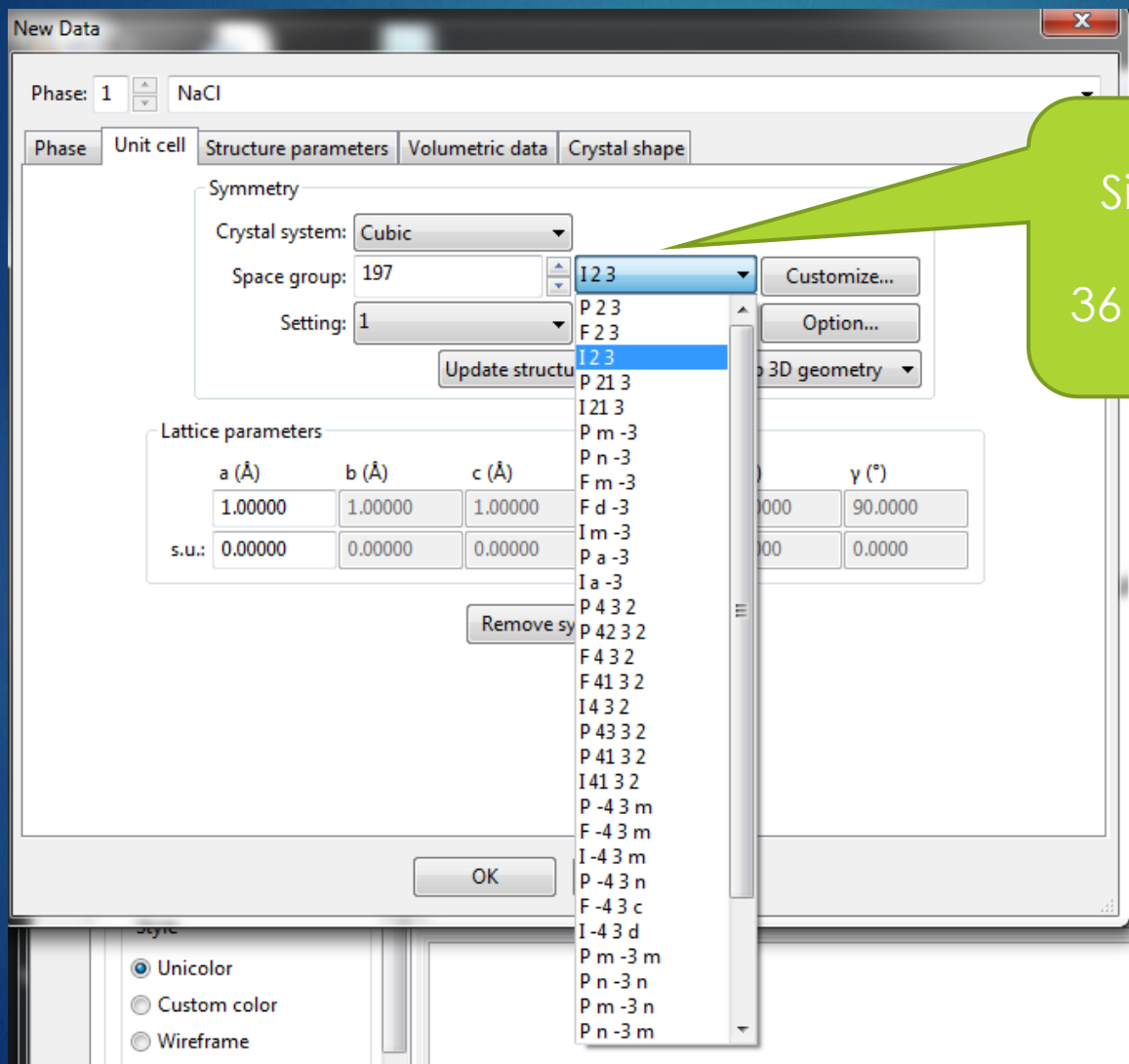
Remove symmetry

Aplicar Cancelar OK



Construção da estrutura cristalina

24



Sistema cristalino
cúbico:
36 grupos espaciais

Teoria do estado solido

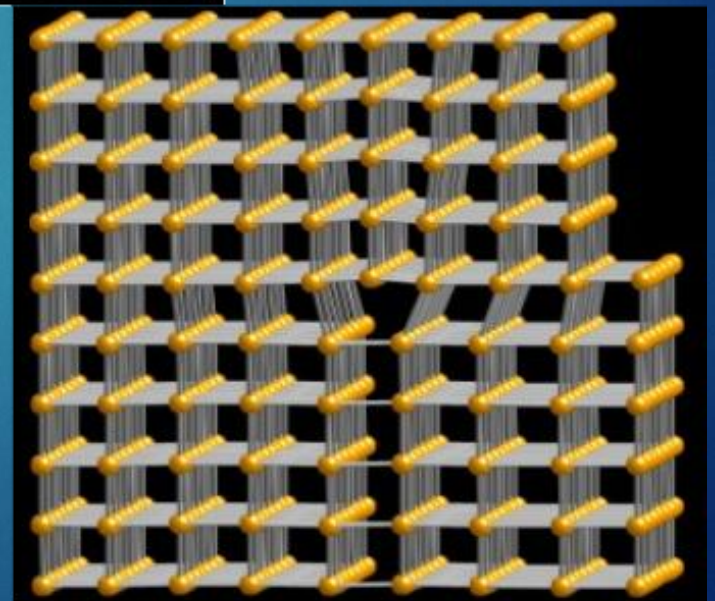
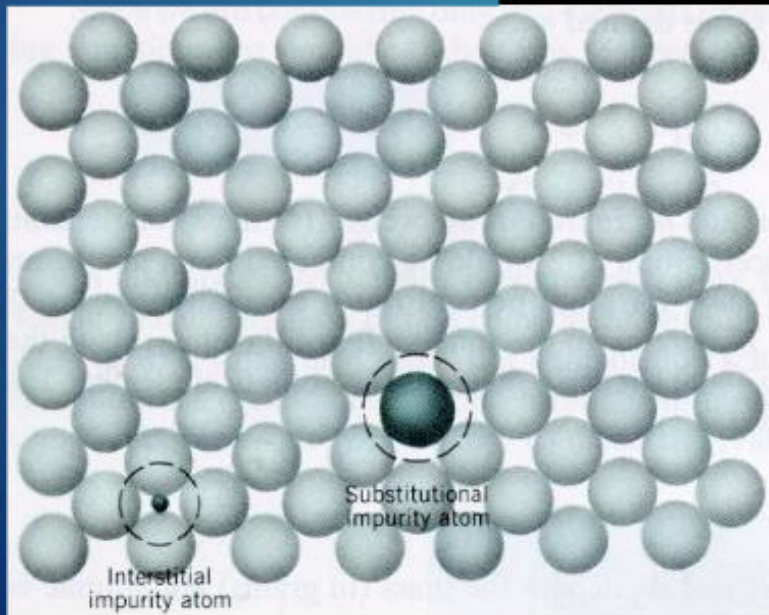
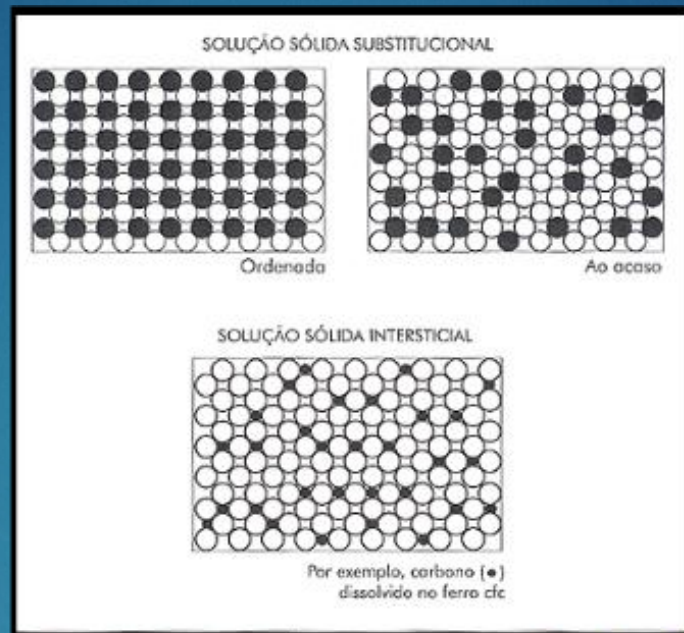
GAP, ZONA DE BRILLOUIN

Semicondutores

Semicondutores são **sólidos** geralmente cristalinos de **condutividade elétrica** intermediária entre **condutores** e **isolantes**. Os semicondutores são, quando puros e cristalinos, a temperaturas muito baixas, excelentes isolantes.

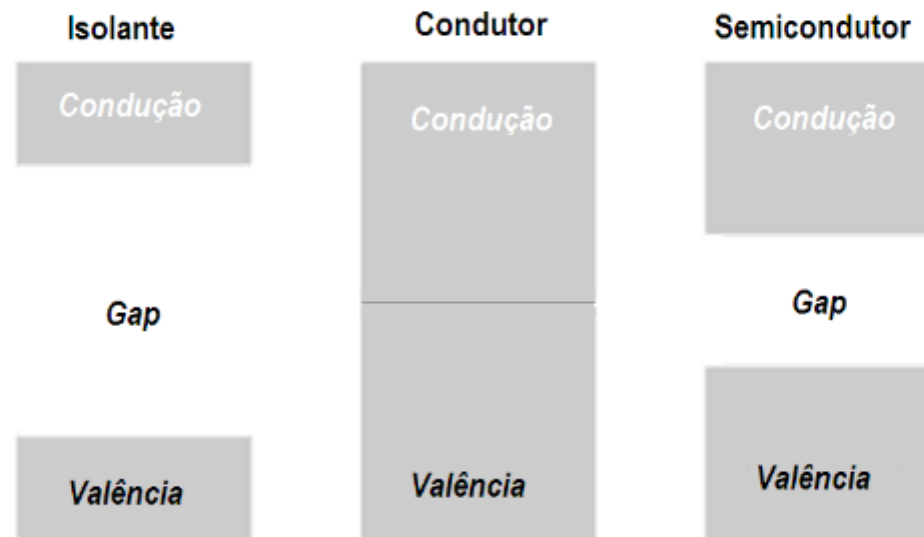
Os materiais semicondutores podem ser tratados quimicamente de diferentes maneiras de forma a tornarem-se tão condutores quanto o necessário à temperatura ambiente (dopagem).





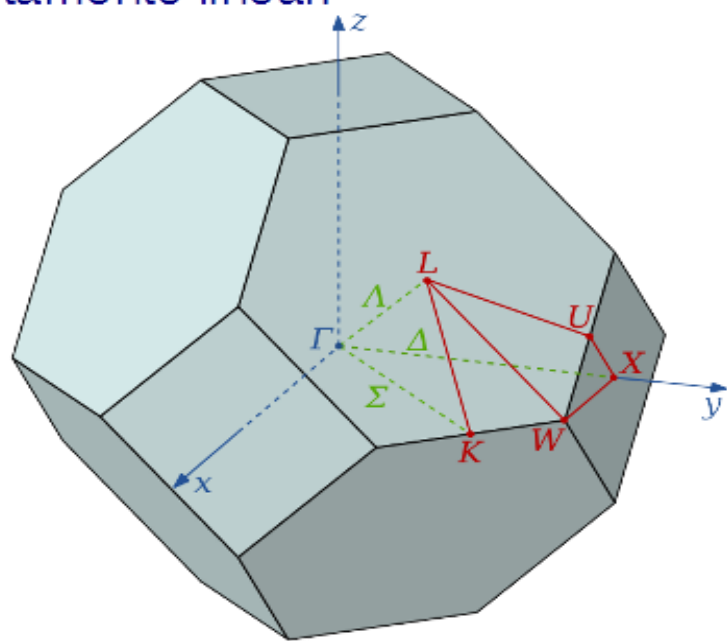
Bandas de Energia

- Para que um material conduza eletricidade, é necessário que os elétrons de valência, sob ação de um potencial elétrico aplicado, saltem do nível de valência para o nível de condução.
- Um material condutor não existem níveis ou banda de energias proibidas entre a condução e a valência e, portanto, a corrente flui facilmente sob a ação do campo elétrico.



Zonas de Brillouin

- Na célula unitária a lacuna de energia, "gap", definida como a diferença entre as energias da banda de condução (BC) e banda de valência (BV).
- Em particular, existem dois tipos de "gap", um indireto no ponto X-W e outro direto, no ponto X. Isto se deve a que a primeira banda de condução no ponto W-X tem um comportamento linear.
- O "gap" indireto ocorre quando o máximo da BV e o mínimo da BC encontram-se em pontos diferentes da zona de Brillouin e o "gap" direto, quando o máximo da BV e o mínimo da BC coincidem no mesmo ponto da zona de Brillouin.



Construção da estrutura cristalina

30

Materials Studio 6.0

Modeling and Simulation Solutions for
Chemicals and Materials Research

©2001-2011 Accelrys, Inc. All rights reserved.



Construção da estrutura cristalina

31

zeolite - Materials Studio - [halite *]

File Edit View Modify Build Tools Statistics Modules Window Help

Project

zeolite

- ACO
- BaTiO3
- halite

Rebuild Crystal

Space Group | Lattice Parameters | Options

Enter group: 225 FM-3M List All groups

Option: Origin-1

Space group information

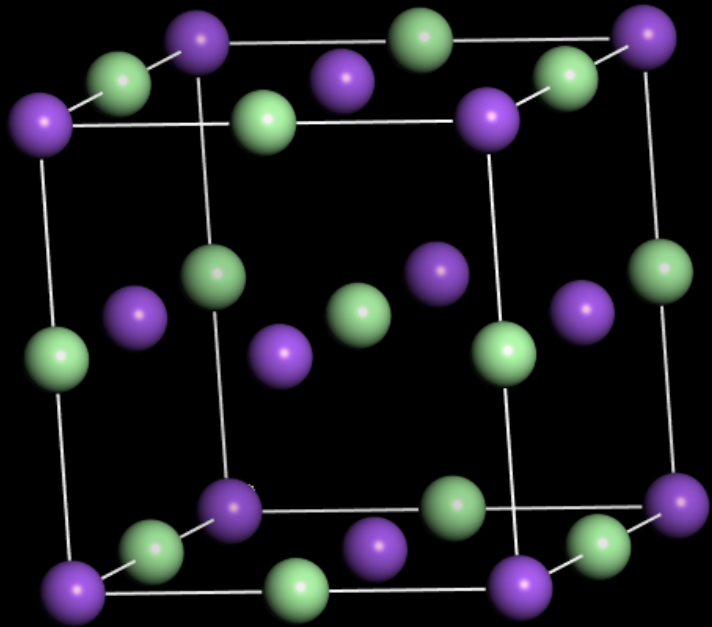
Name	FM-3M
IT Number	225
Option	Origin-1
Long Name	F 4/M -3 2/M
Schoenflies Name	OH-5
Crystal System	Cubic
Crystal Class	m -3 m
Face-Centered	(0,0,0), (0,1/2,1/2) (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0)
# of Operators	192

Operators

1	x	y	z
2	-x	-y	z
3	-x	y	-z
4	x	-y	-z
5	z	x	y
6	z	-x	-y
7	-z	-x	y
8	-z	x	-y

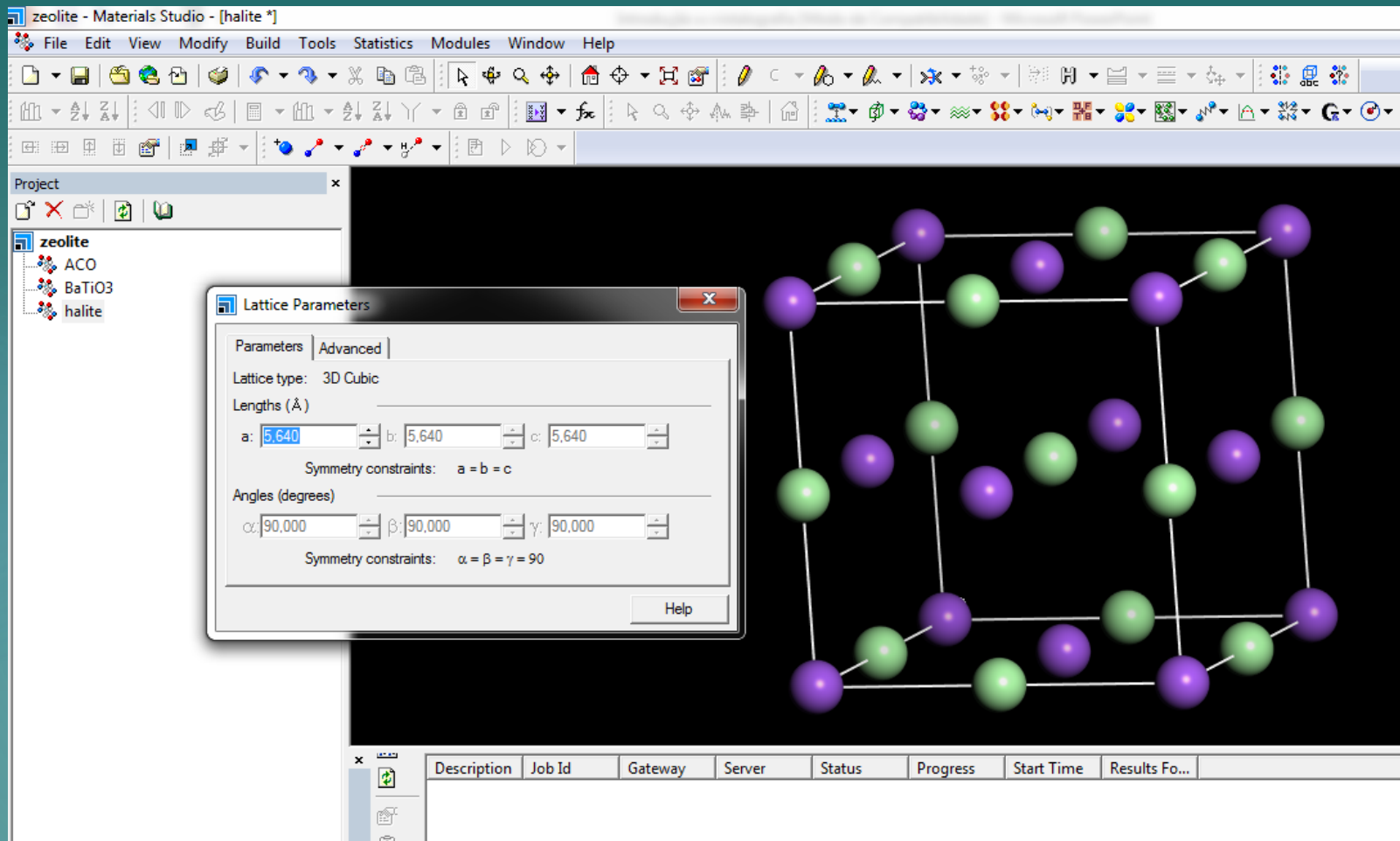
Rebuild Apply Cancel Help

Description Job Id Gateway Server Status Progress Start Time Results Fo...



Construção da estrutura cristalina

32



Construção da estrutura cristalina

33

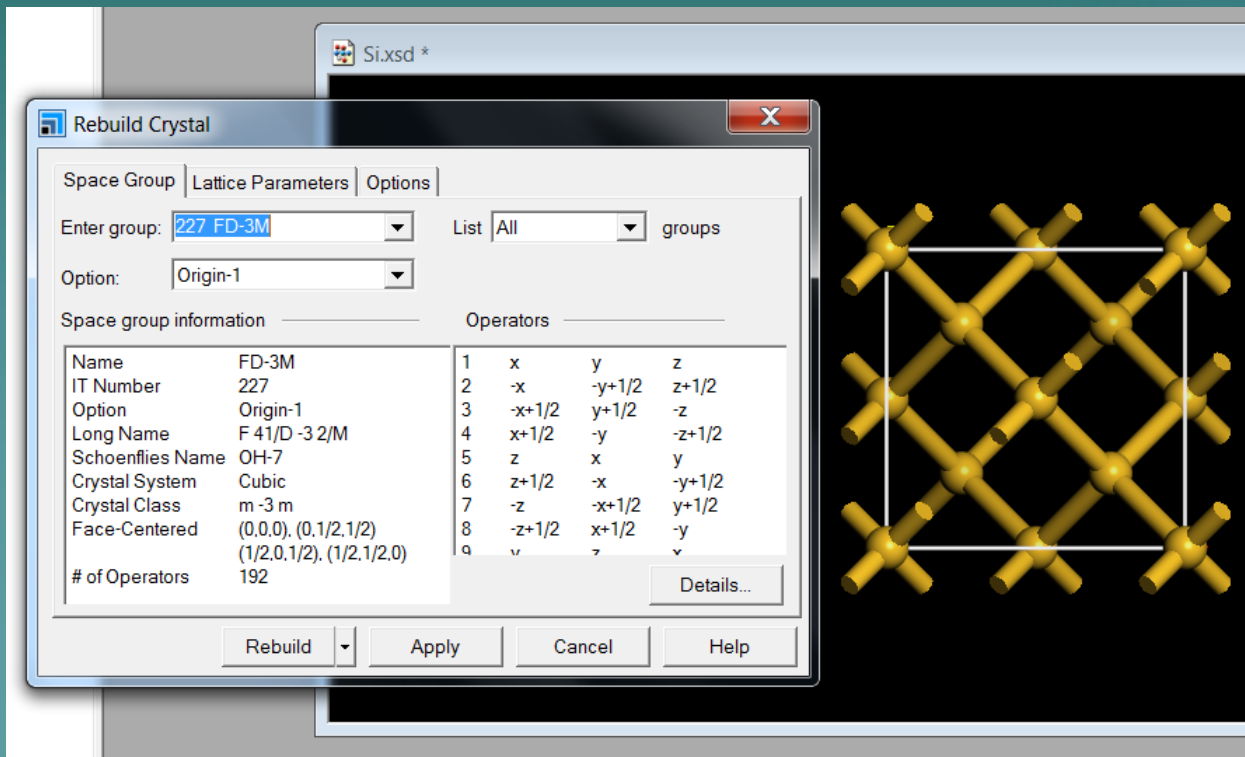
The screenshot displays the Materials Studio interface for a project named 'zeolite'. The 'Project' tree on the left lists 'ACO', 'BaTiO3', and 'halite'. A 'Lattice Parameters' dialog box is open, showing the 'Advanced' tab. The 'Lattice type' is set to 'Primitive of face-centered cubic'. The 'Lengths (Å)' section shows 'a: 3.988082', 'b: 3.988082', and 'c: 3.988082', with a symmetry constraint 'a = b = c'. The 'Angles (degrees)' section shows 'α: 60,000', 'β: 60,000', and 'γ: 60,000', with a symmetry constraint 'α = β = γ = 60'. A 3D model of a crystal structure is visible in the background, featuring purple spheres and one green sphere. At the bottom, a table with columns 'Description', 'Job Id', 'Gateway', 'Server', 'Status', 'Progress', 'Start Time', and 'Results Fo...' is partially visible.

Description	Job Id	Gateway	Server	Status	Progress	Start Time	Results Fo...
-------------	--------	---------	--------	--------	----------	------------	---------------

Geometria e propriedades do Si

34

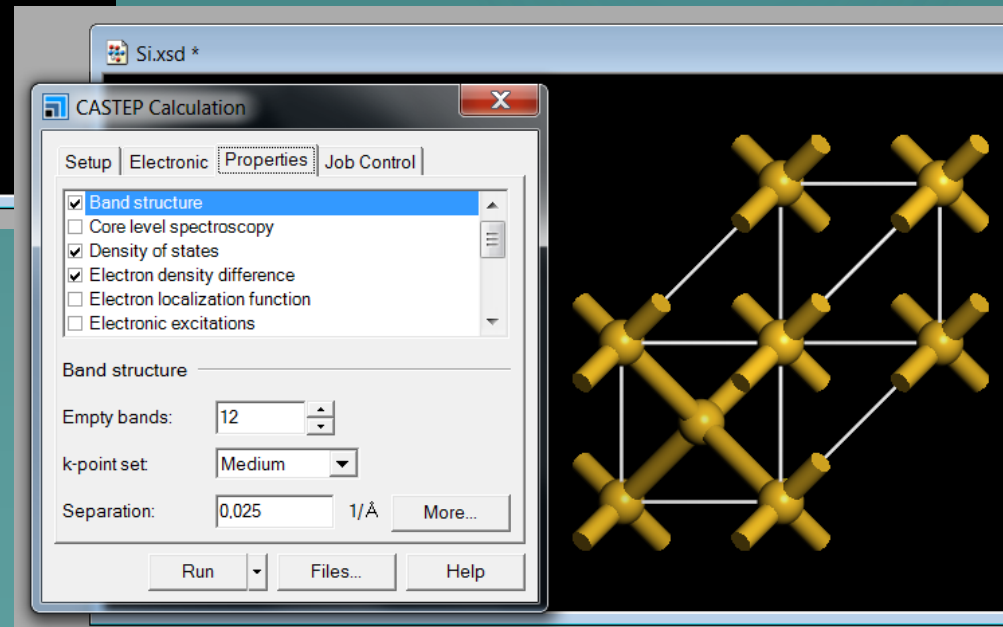
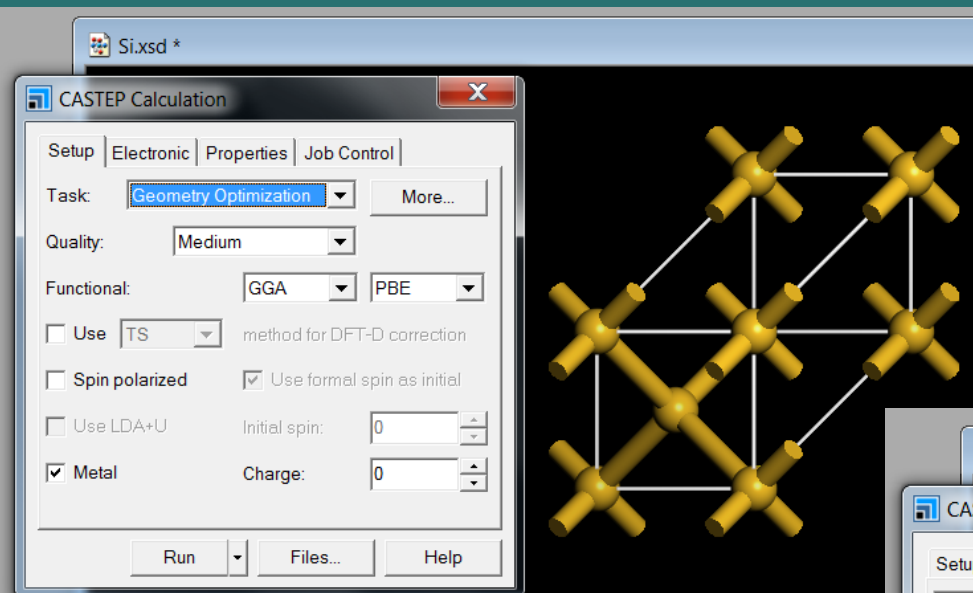
Geometria do semicondutor Si



Geometria e propriedades do Si – inicio do cálculo

35

Entrada de dados para a realização do cálculo



BFGS : Geometry optimization completed successfully.

=====

BFGS : Final Configuration:

=====

Unit Cell

Real Lattice(A)

Reciprocal Lattice(1/A)

0.0000000	2.7740897	2.7740897	-1.1324770	1.1324770	1.1324770
2.7740897	0.0000000	2.7740897	1.1324770	-1.1324770	1.1324770
2.7740897	2.7740897	0.0000000	1.1324770	1.1324770	-1.1324770

Lattice parameters(A)

Cell Angles

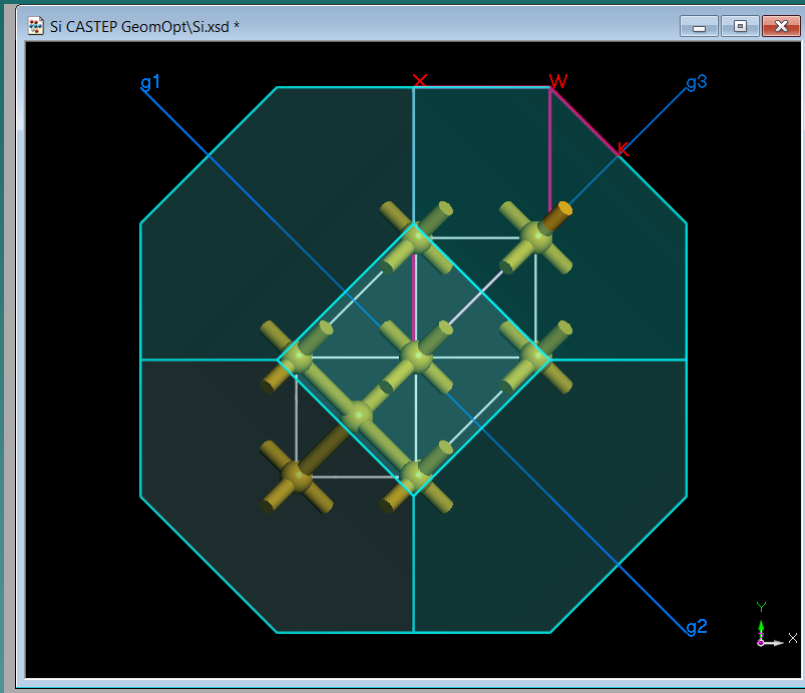
a =	3.923155	alpha =	60.000000
b =	3.923155	beta =	60.000000
c =	3.923155	gamma =	60.000000

Current cell volume = 42.696421 A**3

BFGS : Final Enthalpy = -2.14263535E+002 eV

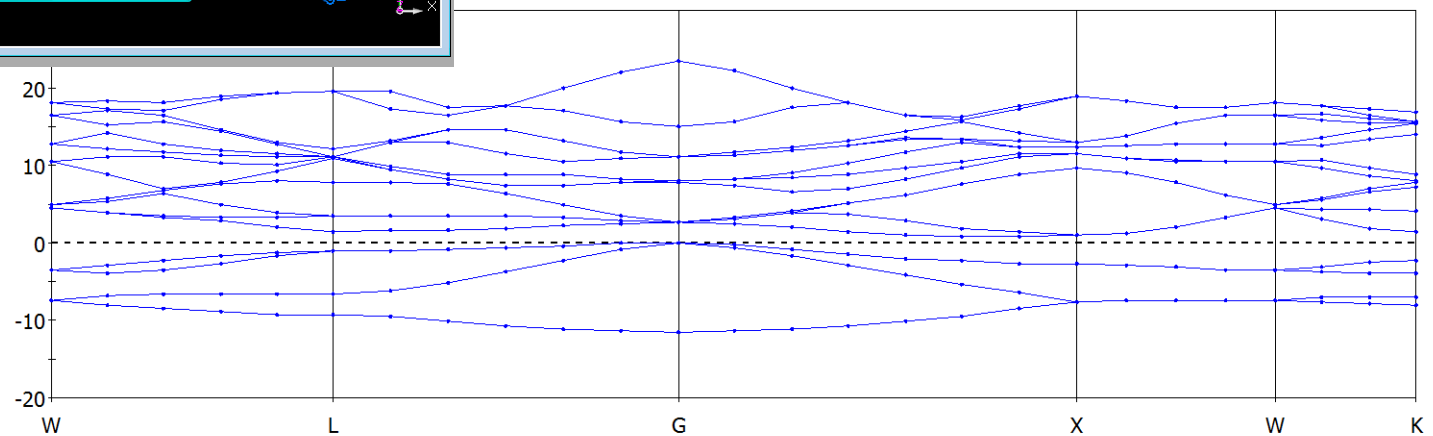
BFGS : Final bulk modulus = 86.43541 Gpa

Converged in 15 iterations to a total energy of -101.7106 eV

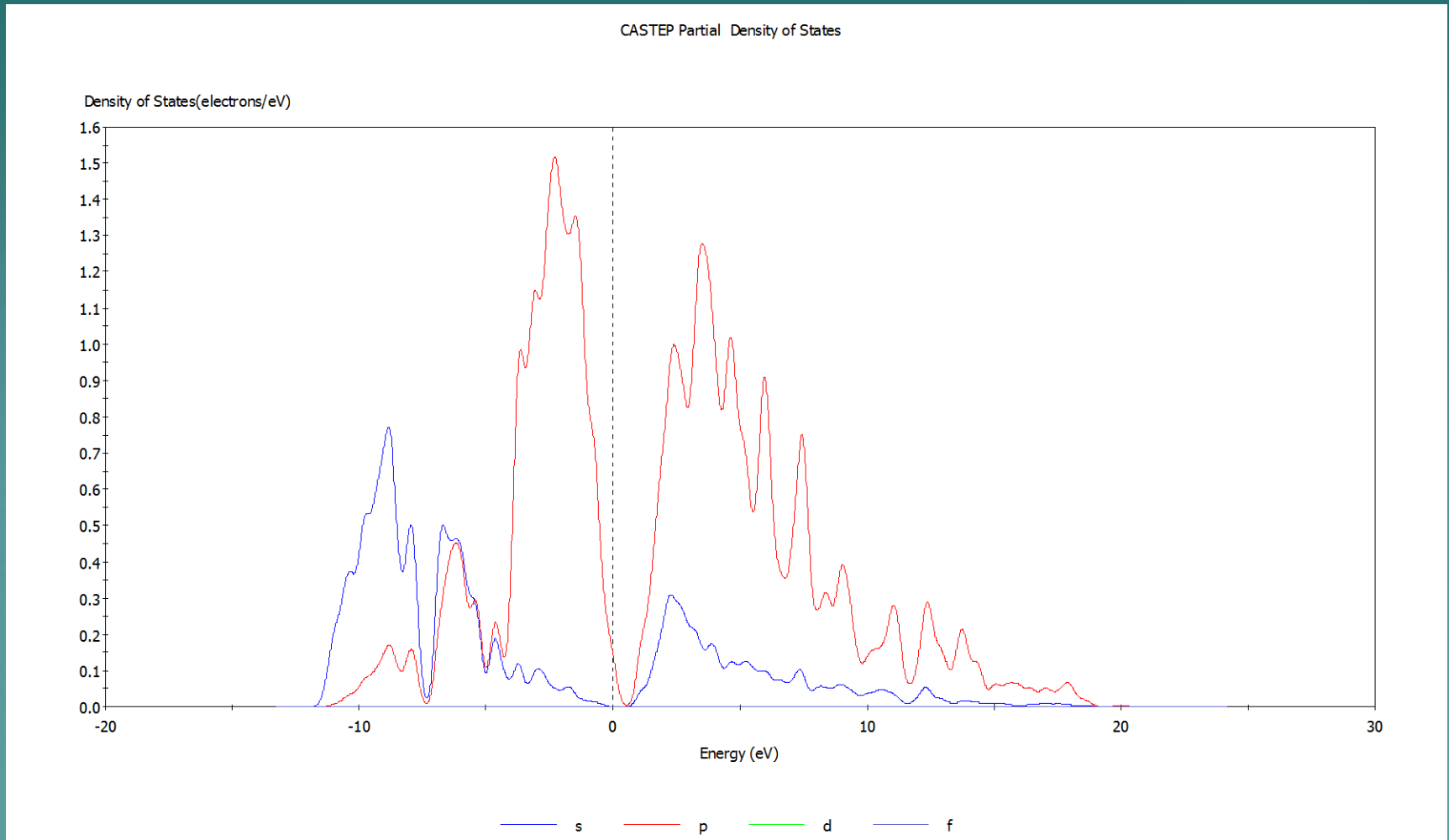


Estrutura de bandas para o Si

CASTEP Band Structure
Band gap is 0.773 eV



Densidade parcial de estados para o Si



Estudos com zeólitas

TESTES ESTRUTURAIS

Desenhando a zeólita

- A zeólita usada para os testes foi do tipo AFI formada pelos elementos O, Al e P;
- Nos testes foram calculados a geometria, a energia interna do sistema, a estrutura de bandas e a densidade dos estados com o objetivo de testar a sua estabilidade frente a substituição do átomo de Al por Fe;
- Os testes foram feitos para duas estruturas de AFI e os seus resultados foram comparados entre si.

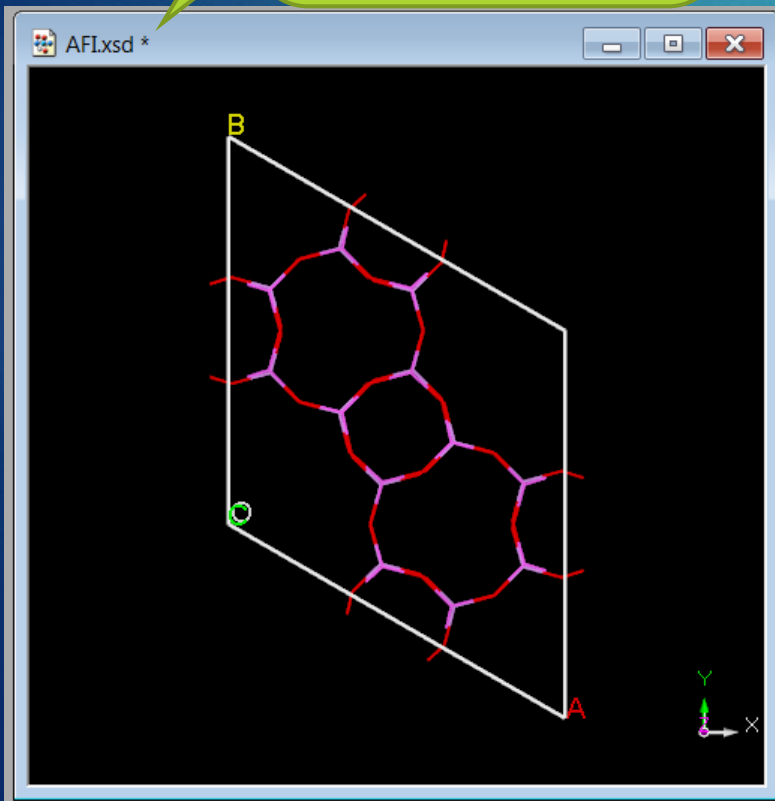
1 – AFI (O, Al e P)

2 – AFI (O, Fe e P)

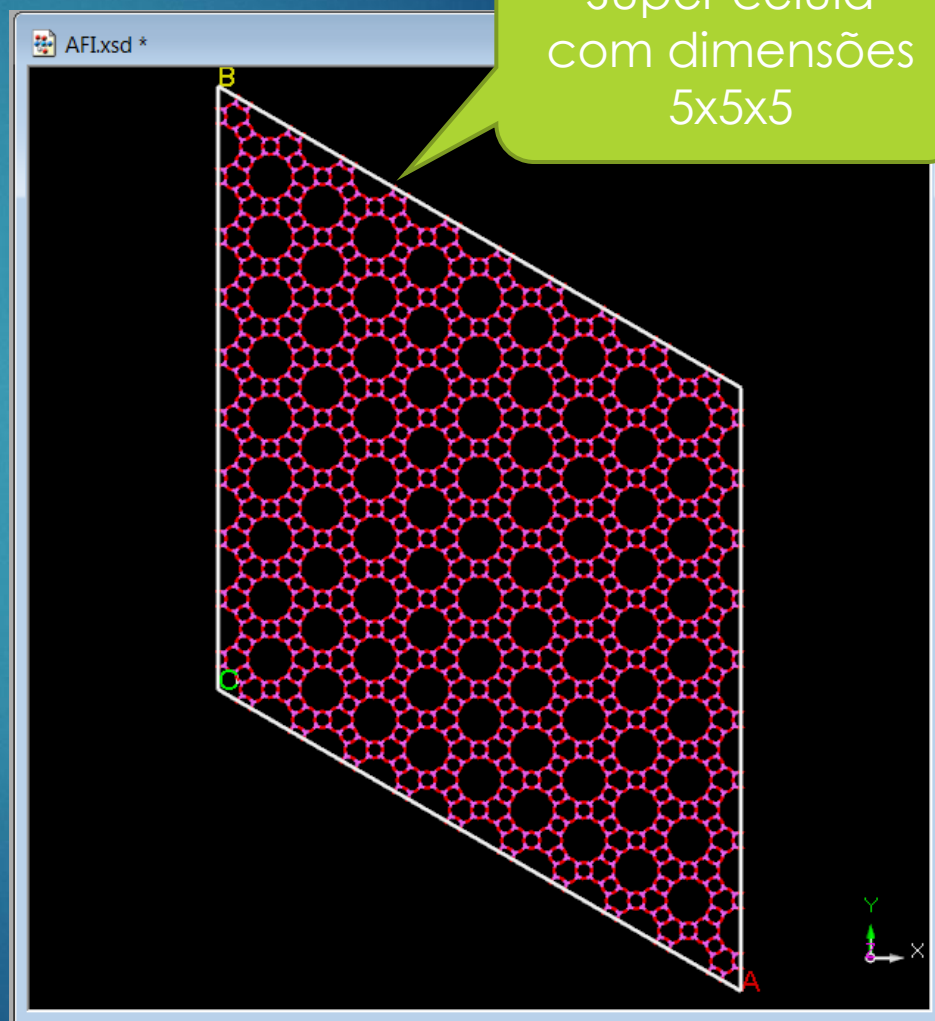
Desenhando a zeólita

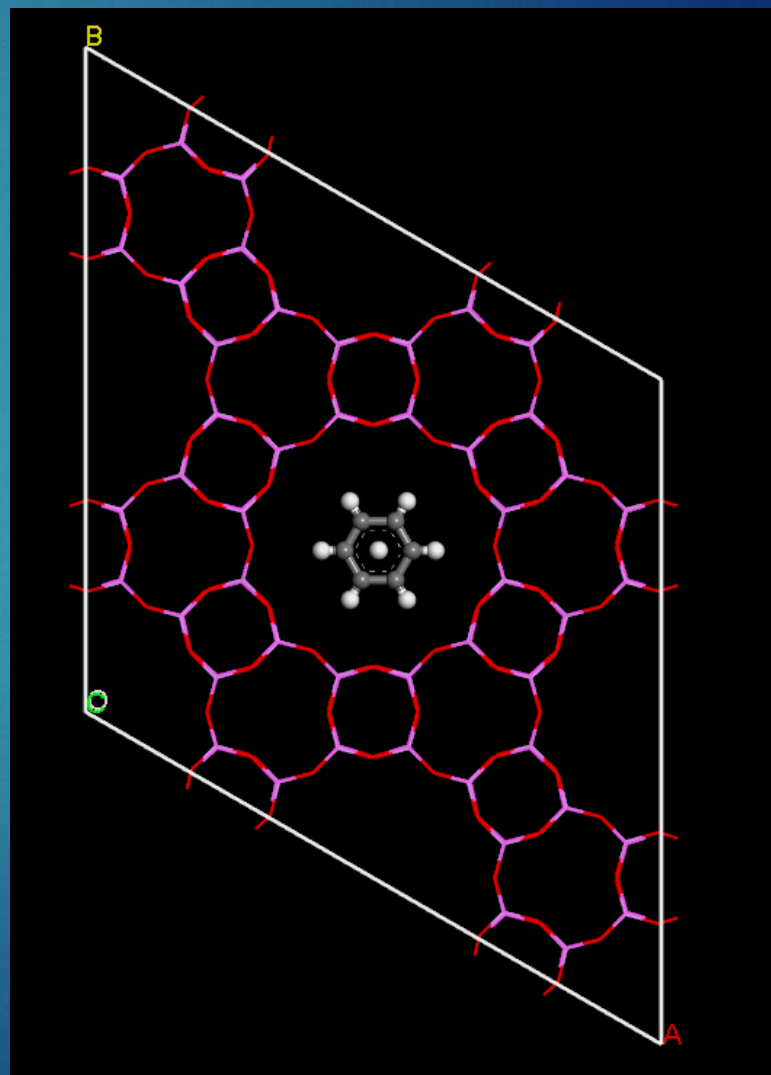
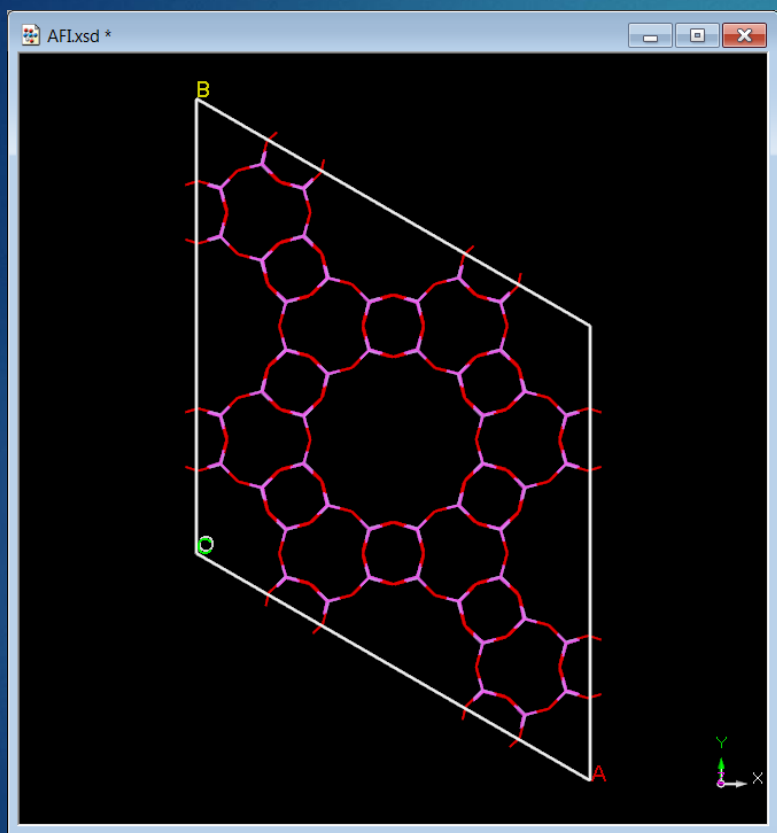
41

Célula unitária:
O = 48
Al = 12
P = 12
Total = 72



Super célula
com dimensões
5x5x5





Estudos com zeólitas – análise do cálculo

43

AFI – O, Al e P

AFI CASTEP GeomOpt\AFI.castep

Step	lambda	F.delta	enthalpy	<-- min BFGS
previous	0.000000	0.000024	-23886.087055	<-- min BFGS
trial step	1.000000	0.000040	-23886.087027	<-- min BFGS

BFGS: finished iteration 39 with enthalpy= -2.38860870E+004 eV

Parameter	value	tolerance	units	OK?	<-- BFGS
dE/ion	3.835764E-007	2.000000E-005	eV	Yes	<-- BFGS
F max	4.899311E-002	5.000000E-002	eV/A	Yes	<-- BFGS
dR max	1.428605E-003	2.000000E-003	Å	Yes	<-- BFGS
Smax	3.905266E-002	1.000000E-001	GPa	Yes	<-- BFGS

AFI-Fe CASTEP GeomOpt\AFI-Fe.castep

Step	lambda	F.delta	enthalpy	<-- min BFGS
previous	0.000000	3.407E-006	-33504.121854	<-- min BFGS
trial step	1.000000	2.998E-006	-33504.121989	<-- min BFGS

BFGS: finished iteration 51 with enthalpy= -3.35041220E+004 eV

Parameter	value	tolerance	units	OK?	<-- BFGS
dE/ion	1.879448E-006	2.000000E-005	eV	Yes	<-- BFGS
F max	1.298980E-002	5.000000E-002	eV/A	Yes	<-- BFGS
dR max	6.099843E-004	2.000000E-003	Å	Yes	<-- BFGS
Smax	2.309394E-002	1.000000E-001	GPa	Yes	<-- BFGS

AFI = O, Fe e P

Estudos com zeólitas – análise do cálculo

44

AFI – O, Al e P

```
AFI CASTEP GeomOpt\AFI.castep

-----
Unit Cell
-----
Real Lattice(A)      Reciprocal Lattice(1/A)
12.3305447  -7.1190433  0.0000000  0.5095627  0.0000000  0.0000000
0.0000000  14.2380866  0.0000000  0.2547813  0.4412942  0.0000000
0.0000000  0.0000000  8.7112979  0.0000000  0.0000000  0.7212686

Lattice parameters(A)      Cell Angles
a = 14.238087              alpha = 90.000000
b = 14.238087              beta  = 90.000000
c = 8.711298               gamma = 120.000000

Current cell volume = 1529.384745 A**3
```

```
AFI CASTEP GeomOpt\AFI.castep *
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
BFGS : Final Enthalpy      = -2.38860870E+004 eV
BFGS : Final <frequency>   = 4507.83727 cm-1
BFGS : Final bulk modulus  = 114.24122 GPa
```

```
AFI-Fe CASTEP GeomOpt\AFI-Fe.castep

-----
Unit Cell
-----
Real Lattice(A)      Reciprocal Lattice(1/A)
12.7493311  -7.3608297  0.0000000  0.4928247  0.0000000  0.0000000
0.0000000  14.7216594  0.0000000  0.2464124  0.4267987  0.0000000
0.0000000  0.0000000  8.9848893  0.0000000  0.0000000  0.6993058

Lattice parameters(A)      Cell Angles
a = 14.721659              alpha = 90.000000
b = 14.721659              beta  = 90.000000
c = 8.984889               gamma = 120.000000

Current cell volume = 1686.385647 A**3
```

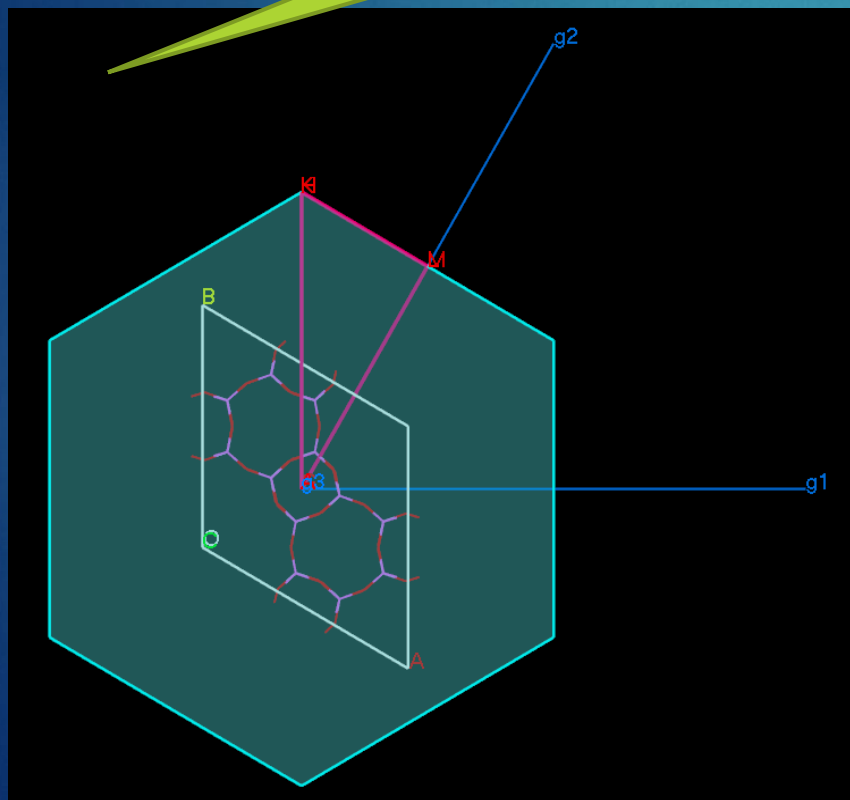
```
AFI-Fe CASTEP GeomOpt\AFI-Fe.castep
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
BFGS : Final Enthalpy      = -3.35041220E+004 eV
BFGS : Final <frequency>   = 1341.67559 cm-1
BFGS : Final bulk modulus  = 88.21142 GPa
```

AFI = O, Fe e P

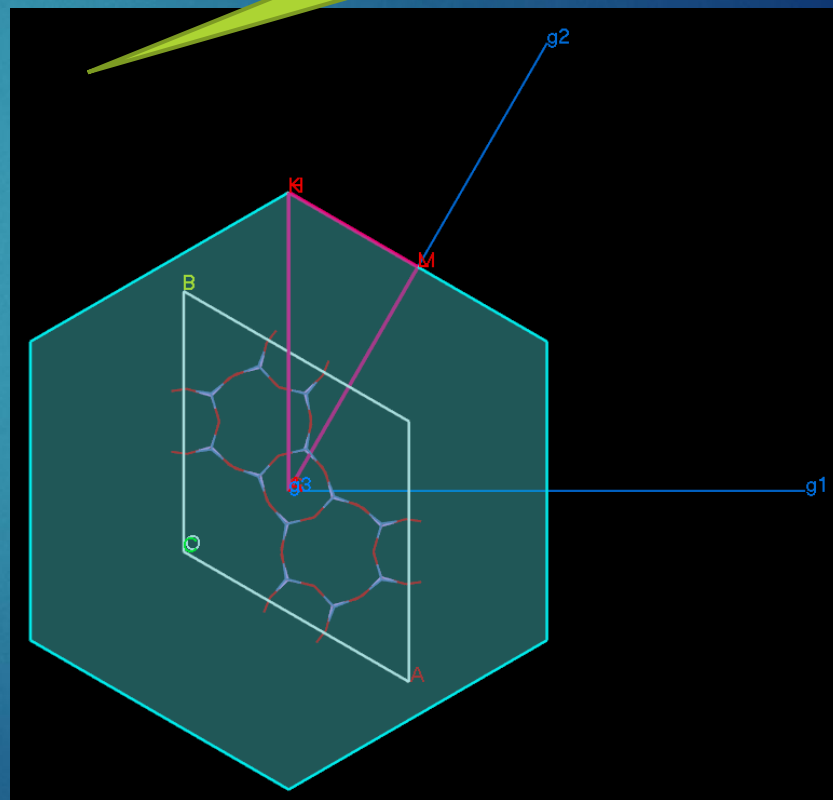
Estudos com zeólitas – cálculo estrutural da AFI 1 e AFI 2

45

AFI 1 – O, Al e P

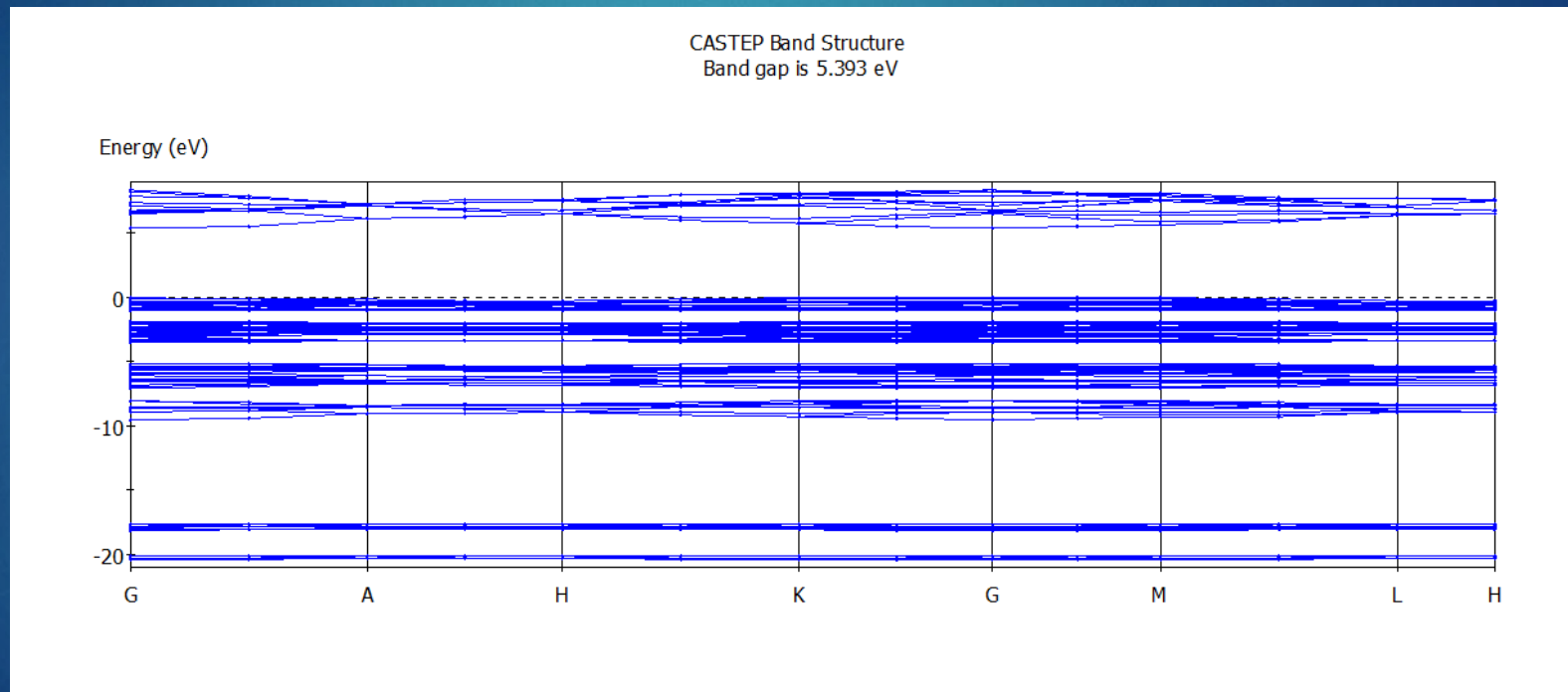


AFI 2 – O, Fe e P



Estudos com zeólitas – estrutura de bandas da AFI 1

46



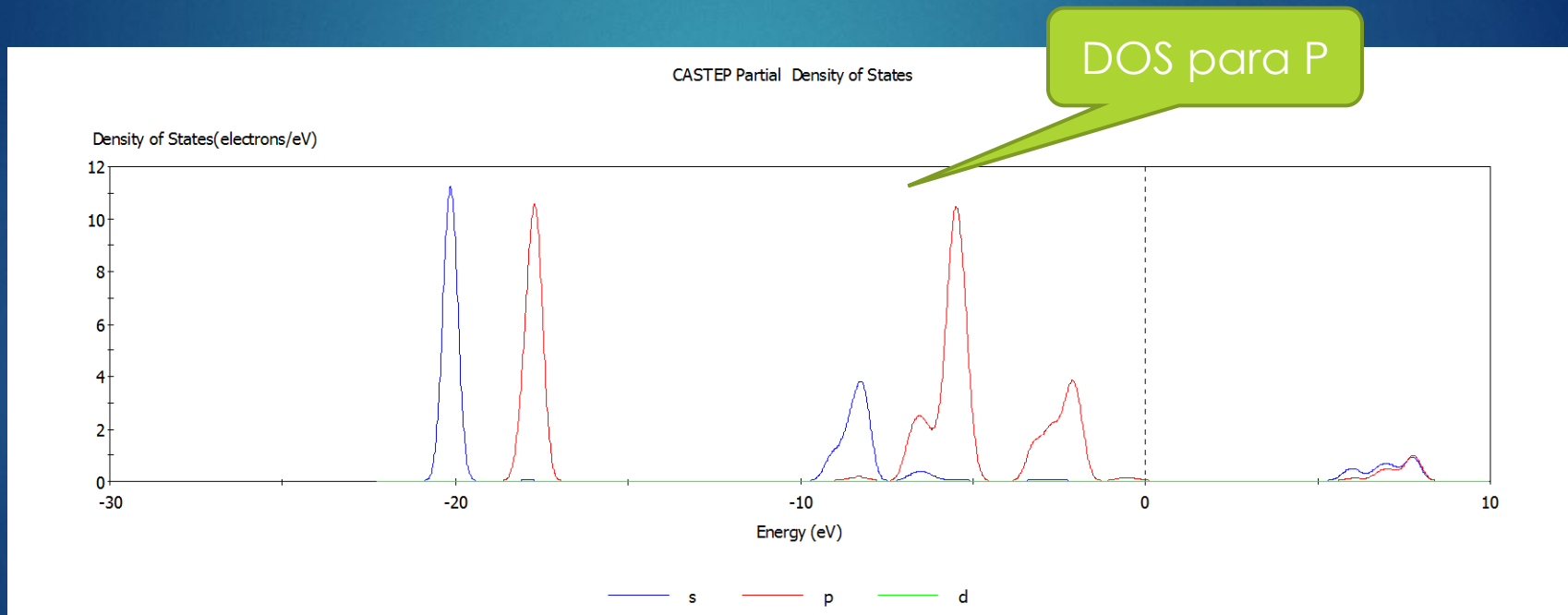
Estudos com zeólitas – densidade dos estados da AFI 1

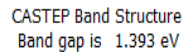
47



Estudos com zeólitas – densidade dos estados da AFI 1

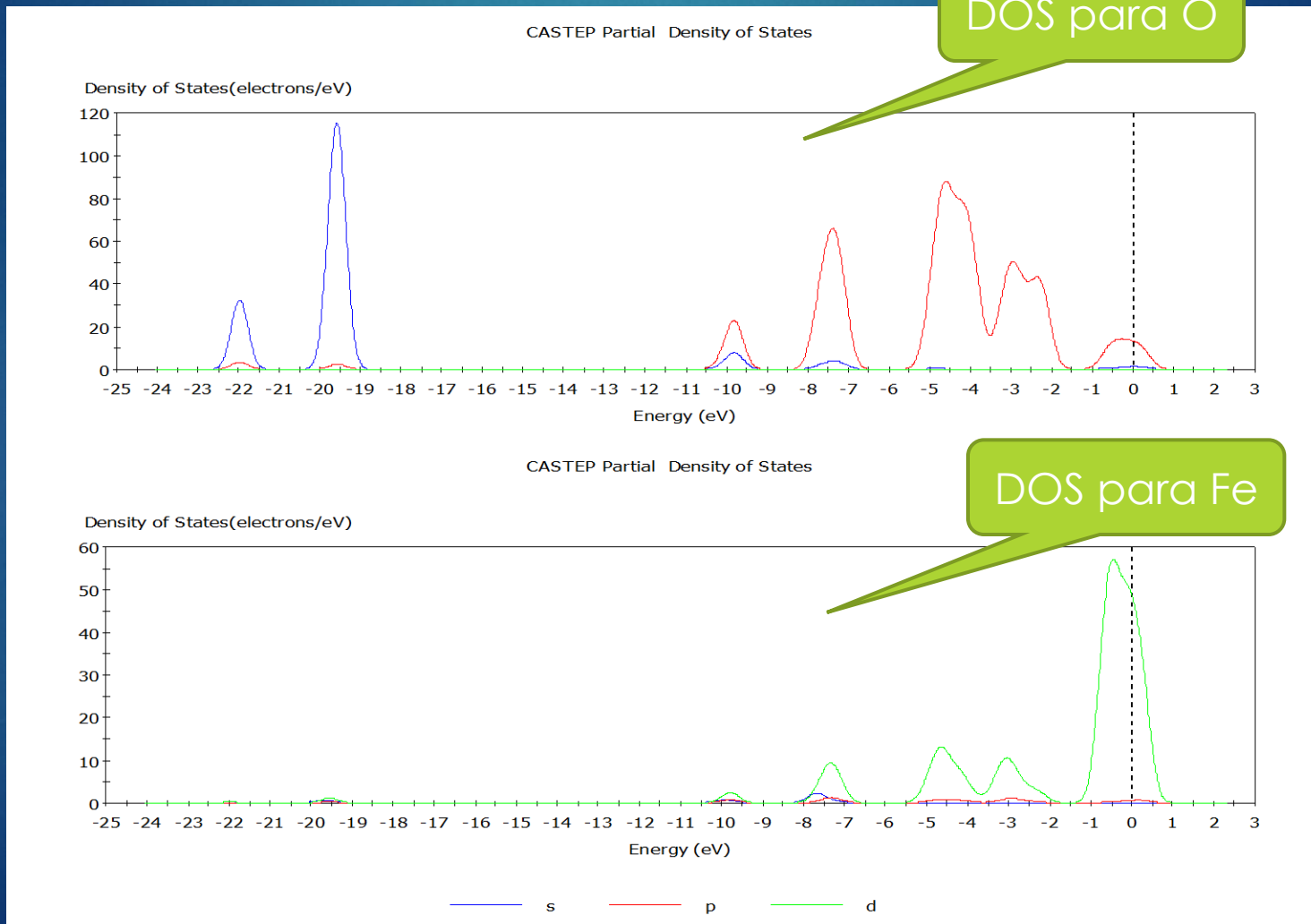
48





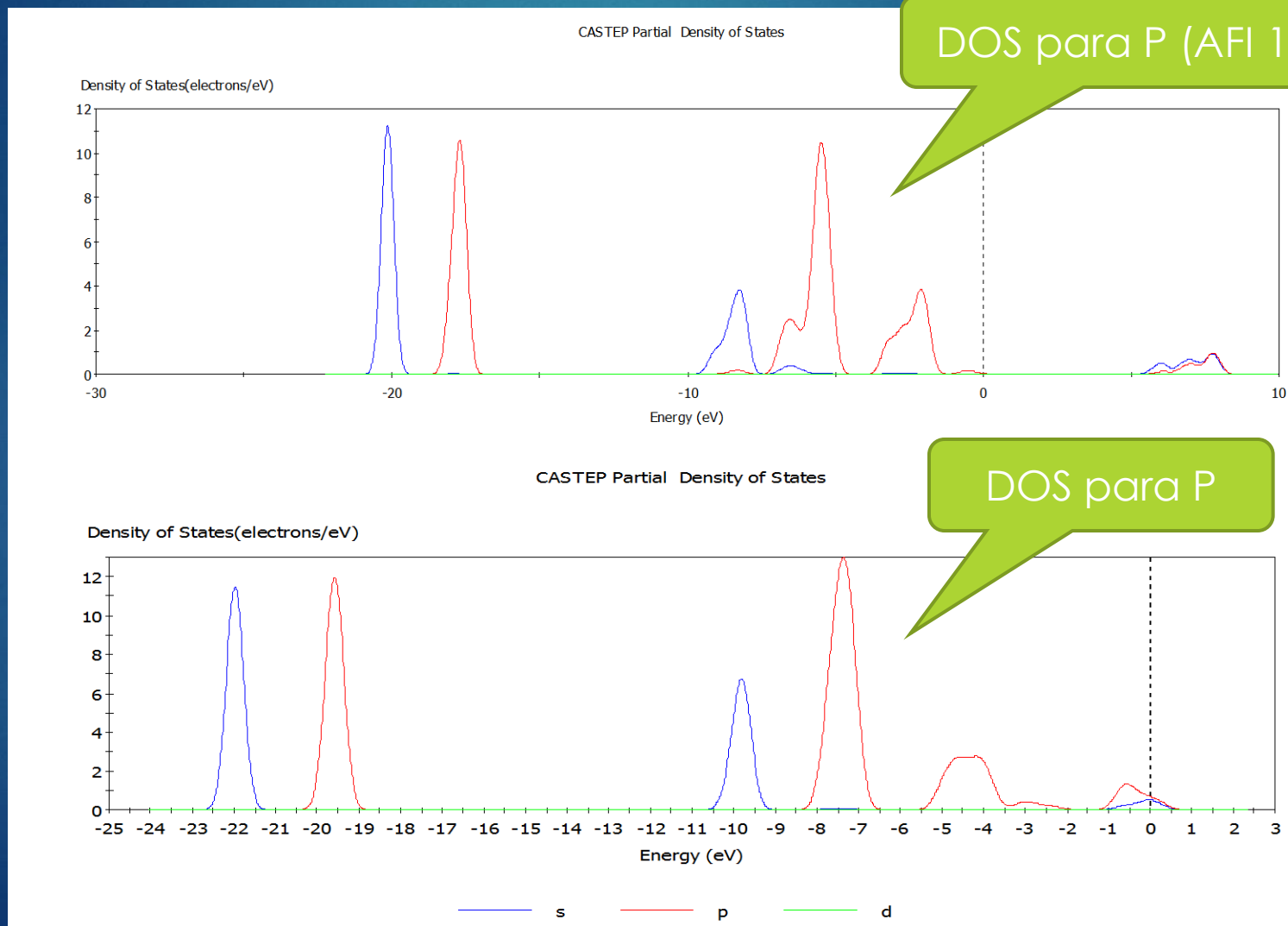
Estudos com zeólitas – densidade dos estados da AFI 2

50



Estudos com zeólitas – densidade dos estados da AFI 2

51



OBRIGADO

52

