



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Campus de São José do Rio Preto

Davi Rubinho Ratero

Preparação e caracterização físico-química de novos  
metalossilicatos contendo ítrio e cobalto

São José do Rio Preto  
2018

Davi Rubinho Ratero

Preparação e caracterização físico-química de novos  
metalossilicatos contendo ítrio e cobalto

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

São José do Rio Preto  
2018

Ratero, Davi Rubinho

Preparação e caracterização físico-química de novos metalossilicatos contendo ítrio e cobalto. / Davi Rubinho Ratero. -- São José do Rio Preto, 2018  
93 f. : il.

Orientador: José Geraldo Nery  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Silicatos. 4. Físico-química. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 577.3

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Davi Rubinho Ratero

Preparação e caracterização físico-química de novos  
metalossilicatos contendo ítrio e cobalto

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Geraldo Nery  
UNESP – São José do Rio Preto – SP  
Orientador

Dra. Sonia Maria Cabral de Menezes  
CENPES – Rio de Janeiro – RJ

Prof. Dr. Eduardo Molina  
UNIFRAN – Franca – SP

Profa. Dra. Ieda Aparecida Pastre Fertoni  
UNESP – São José do Rio Preto – SP

Prof. Dr. Marcelo Freitas Lima  
UNESP – São José do Rio Preto – SP

São José do Rio Preto  
22 de março de 2018



*Dedico este trabalho à memória do Professor Augusto Agostinho Neto, e ao meu amado Bom Deus, que me deu a vida e a inteligência. Que ambos se alegrem no Céu.*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente ao meu caríssimo e saudoso professor Augusto, meu grande mestre, que me ensinou muito mais que ciência e conhecimento; ensinou que o saber é um caminho para a felicidade, para si mesmo e para o próximo. Descanse em paz com o bom Deus, professor, e muito obrigado por tudo, meu amigo e exemplo. Quero ser como o senhor um dia e também espalhar o máximo de sementes, para fazer do mundo um lugar mais agradável e mais rico.

Agradeço à minha família, meu pai Valnei, minha mãe Leiliane, minhas irmãs Lilian e Ana Cristina; e também à minha noiva Maria Fernanda, que me apoiaram sempre em tudo que fiz. O amor, o carinho e o suporte deles me fazem crescer e ser verdadeiramente feliz.

Agradeço em especial ao meu querido professor José Geraldo Nery, que aceitou ser meu orientador e me ajudou muito com seu conhecimento, dando uma contribuição fundamental a este trabalho. Obrigado pela paciência, professor Geraldo! Agradeço aos professores Marcelo Lima e Eduardo Molina, que participaram da minha banca de qualificação, dando suas contribuições para este trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos, companheiros de doutorado, meus amigos que estão trabalhando comigo desde a graduação e todos os que convivem conosco no laboratório e no departamento, pela sua ajuda, companheirismo, pelas conversas, pela ciência compartilhada; agradeço em especial ao Dr. Alex Silva Paula, que me orientou muito durante todo meu doutorado, agradeço a todos que se disponibilizaram para me ajudar com as análises e com as técnicas de caracterização e enfim a todos que conviveram comigo nestes quatro anos, agradeço imensamente a todos. Agradeço à Capes pelo apoio financeiro sem o qual não seria possível fazer este doutorado.

Agradeço por fim, como o mais importante de todos, ao bom Deus. Ele que me dá a vida todos os dias e que providencia essas pessoas maravilhosas ao meu lado. Que esse trabalho seja mais uma forma de honrá-Lo e agradecê-Lo pelo dom da vida e da inteligência.

## RESUMO

Os materiais de estrutura mista, dentre eles materiais contendo ítrio e cobalto em sua estrutura, têm sido estudados a partir do final da década de 80 e suas aplicações vêm sendo descobertas e aprimoradas desde então. Em meio a estas aplicações está, por exemplo, seu uso como catalisadores heterogêneos e como materiais adsorventes de metais em soluções. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo o estudo de novos materiais metalossilicatos contendo ítrio e cobalto desde o processo de síntese, caracterização físico-química, até sua aplicação em experimentos de troca iônica, especificamente com os metais bário, cádmio, chumbo e estrôncio ( $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ ), tendo em vista um estudo do comportamento estrutural destes materiais nestas condições. Para atingir este objetivo, a metodologia utilizada foi a técnica de síntese sol-gel, utilizando, também, direcionadores de estrutura orgânicos para a síntese do cobalto silicato. A caracterização físico-química foi realizada por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico (MAS-RMN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Análise de Área de Superfície por BET e Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Acoplado (ICP-OES). Dois novos materiais cristalinos foram sintetizados, um ítrio silicato poroso com simetria monoclínica, de parâmetros  $a = 13,26\text{Å}$ ;  $b = 9,25\text{Å}$ ;  $c = 12,37\text{Å}$  e  $\beta = 114,76^\circ$ ; e um cobalto silicato mesoporoso, com simetria tetragonal de parâmetros  $a = b = 10,39\text{Å}$  e  $c = 12,21\text{Å}$ ; denominados URP2 e URP3 respectivamente. Os resultados de MAS-RMN mostraram sítios de silício e ítrio inéditos na literatura para o ítrio silicato URP2, e seu comportamento na troca iônica sugere uma possível aplicabilidade como material adsorvente de cádmio e chumbo.

Palavras-Chave: Metalossilicatos. Sol-gel. Ítrio. Cobalto. Troca Iônica.

## **ABSTRACT**

*Crystalline materials containing yttrium and cobalt in the crystallographic structure have been studied since the end of 80's decade, and its applications have been discovered and improved in the last years. Heterogeneous catalysis and the adsorbing of trace metals in solutions are two of these applications that are related to nowadays issues in worldwide scenery. Hence, this work had as general objective the study of novel materials metal silicates containing yttrium and cobalt, starting with the synthesis processes and physical-chemical characterization, until its application in ion exchange experiments, specifically with barium, cadmium, lead and strontium ( $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Sr^{2+}$ ). In order to achieve this goal, the methodology used in this work was the sol-gel chemistry, with organic structure directing agents for the synthesis process; the characterization was made using the facilities of X-Ray Diffraction (XRD); Nuclear Magnetic Resonance with Magic Angle Spinning (MAS-NMR), Scanning Electron Microscopy (SEM), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Fourier Transform - Infrared Spectroscopy (FT-IR), Superficial Analysis by BET and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Two novel materials were synthesized, an yttrium silicate with monoclinic symmetry and parameters  $a = 13.26\text{\AA}$ ;  $b = 9.25\text{\AA}$ ;  $c = 12.37\text{\AA}$  e  $\beta = 114.76^\circ$ ; and a cobalt silicate with tetragonal symmetry, with parameters  $a = b = 10,39\text{\AA}$  e  $c = 12,21\text{\AA}$ ; named URP2 and URP3, respectively. Results have shown that URP2 has novel Si and Y sites, and that it has a possible applicability as adsorbent material for lead and cadmium, which have presented better selectivity in the ion exchange tests.*

*Keywords: Metal silicate. Sol-gel. Yttrium. Cobalt. Ion Exchange.*

# Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Unidades secundárias de construção das zeólitas. (GHOBARKAR, 1999).....	4
<b>Figura 2:</b> Unidades poliédricas de construção das zeólitas. (GHOBARKAR, 1999).....	4
<b>Figura 3:</b> Estrutura da zeólita Faujasita Y. (IZA, International Zeolite Association) .....	6
<b>Figura 4:</b> Estrutura da zeólita ZSM-5. (IZA, International Zeolite Association) .....	6
<b>Figura 5:</b> Estrutura do titanossilicato ETS-10. (ANDERSON, 2014) .....	8
<b>Figura 6:</b> Estrutura do mineral natural monteregianita, com os tetraedros de silício intercalados aos octaedros de ítrio e sódio. (GHOSE, 1987).....	11
<b>Figura 7:</b> Esquema de diferentes tipos de catálise mediadas pelos poros e cavidades de zeólitas. (SMART, 1995).....	13
<b>Figura 8:</b> Mecanismo proposto para conversão de glicerol em acroleína. (PAULA, 2016).....	14
<b>Figura 9:</b> Ilustração da técnica de MAS, Rotação no ângulo mágico. (Adaptado de GIOTTO, 1997) .....	26
<b>Figura 10:</b> SDAs produtos da 2,6-dimetil-piperidina (PAULA, 2012).....	31

<b>Figura 11:</b> Reação de obtenção do brometo de 6,10-dimetil-5-azoniaspiro [4.5] decano. (PAULA, 2012).....	31
<b>Figura 12:</b> Representação esquemática da síntese do material URP2.....	33
<b>Figura 13:</b> Imagem do material URP2 após a filtração, secagem e maceração .....	33
<b>Figura 14:</b> Representação esquemática da síntese do material URP3.....	36
<b>Figura 15:</b> Imagens do material URP3 antes (cor rósea) e após (cor roxa) a calcinação.....	37
<b>Figura 16:</b> Difratoograma de raios-X para o ítrio silicato URP2.....	41
<b>Figura 17:</b> Difratoogramas de DRX comparativos das amostras de URP2 trocadas com Ba, Cd, Pb e Sr.....	44
<b>Figura 18:</b> Espectro de $^{29}\text{Si}$ MAS-RMN para o URP2.....	48
<b>Figura 19:</b> Espectro de $^{89}\text{Y}$ MAS-RMN para o URP2.....	49
<b>Figura 20:</b> Espectro de ressonância para o URP2/Cd.....	50
<b>Figura 21:</b> Espectro de ressonância para o URP2/Pb.....	51
<b>Figura 22:</b> Imagens de MEV do material URP2. (a) ampliação de 2000x. (b) Região da amostra com ampliação de 15000x.....	52
<b>Figura 23:</b> Espectrograma de EDS para o URP2.....	53
<b>Figura 24:</b> Imagens de Micrografia eletrônica de varredura da amostra de URP2/Cd. (a) ampliação de 5000x; (b) ampliação de 10000x.....	54

<b>Figura 25:</b> Imagens de Micrografia eletrônica de varredura do URP2/Pb. As imagens (a) e (b) são regiões diferentes da amostra com a mesma ampliação.....	55
<b>Figura 26:</b> Espectrograma de transmissão no infravermelho do URP2.....	57
<b>Figura 27:</b> Resultado da análise da área superficial por adsorção de N <sub>2</sub> para o URP2.....	58
<b>Figura 28:</b> Difrátogramas de raios-X das amostras DR01 e DR02 em comparação com o ítrio silicato URP2.....	60
<b>Figura 29:</b> Espectro de transmissão no infravermelho para as amostras de ítrio silicato URP2, DR01 e DR02.....	61
<b>Figura 30:</b> Micrografia de eletrônica de varredura do ítrio silicato DR01.....	62
<b>Figura 31:</b> Micrografia eletrônica de varredura do ítrio silicato DR02.....	63
<b>Figura 32:</b> Difrátograma de raios-X para o material URP3, antes (preto) do tratamento térmico e depois (vermelho).....	66
<b>Figura 33:</b> Espectros de transmissão no infravermelho para o URP3.....	67
<b>Figura 34:</b> Análise de BET para o material URP3.....	68
<b>Figura 35:</b> Micrografia do cobalto silicato URP3.....	69
<b>Figura 36:</b> Espectro de EDS para o cobalto silicato URP3.....	70
<b>Figura 37:</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para o cobalto silicato URP3.....	71
<b>Figura 38:</b> Curvas de TGA para o URP3.....	74

# Lista de Tabelas

**Tabela 1:** Principais modos vibracionais observados em materiais de estrutura mista OPT (FLANIGEN).....21

**Tabela 2.** Composição química original percentual em massa do ítrio silicato URP2 e percentual dos cátions de compensação presentes nas amostras de URP2 trocadas com Ba, Cd, Pb e Sr .....39

**Tabela 3:** Valores dos ângulos de difração, das distâncias e dos parâmetros (h,k,l) para o ítrio silicato URP2.....43

**Tabela 4:** Resultados de BET para as amostras de ítrio silicato URP2.....59

**Tabela 5:** Composição química original percentual em massa do cobalto silicato URP3.....74



# Sumário

Capítulo 1 - Introdução	3
1.1 Zeólitas	3
1.2 Materiais de estrutura mista	7
1.3 Ítrio silicatos	9
1.4 Cobalto Silicatos	12
1.5 Aplicações de Zeólitas e Materiais OPT	12
1.6 Objetivos	16
Capítulo 2 - Técnicas para caracterização físico-química de materiais de estrutura mista	17
2.1 Difração de raios-x de pó (DRX)	17
2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	18
2.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	19
2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	20
2.5 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico ( $^{29}\text{Si}$ e $^{89}\text{Y}$ MAS-RMN)	22
2.6 Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES)	26
2.7 Análise de área superficial (BET)	27
Capítulo 3 - Materiais e Métodos Experimentais	29
3.1 Sínteses sol-gel e direcionadores de estrutura	29
3.2 Síntese do material URP2	32
3.3 Síntese do URP3	35
3.4 Experimentos de Troca Iônica	37
Capítulo 4 - Resultados e Discussão: Ítrio silicatos	38
4.1 Resultados da análise química por ICP-OES	38
4.2 Análise dos resultados de DRX	40
4.3 Análises de MAS-RMN dos núcleos de $^{29}\text{Si}$ e $^{89}\text{Y}$	46
4.4 Análise dos resultados de MEV/EDS	51
4.5 Resultados das análises de FT-IR e de área superficial pelo método de BET	56
4.6 Resultados comparativos para outros ítrio silicatos sintetizados	59
Capítulo 5 - Resultados e Discussão: Cobalto silicatos	65
5.1 Análise dos resultados de DRX para o URP3	65
5.2 Análise de FT-IR e BET para o URP3.	66
5.3 Análises dos resultados de Microscopia Eletrônica para o URP3	68
5.4 Resultados das análises de TGA e ICP-OES para o URP3	73

Capítulo 6 - Considerações Finais e Perspectivas	75
Referências Bibliográficas	76
Apêndice A	89

# Capítulo 1 - Introdução

## 1.1 Zeólitas

As zeólitas constituem uma classe de aluminossilicatos que são caracterizadas por suas estruturas abertas, geralmente microporosas, cujo diâmetro varia na faixa de 10 Å [1]. Elas são cristalinas, porosas e geralmente contêm cátions alcalinos e alcalinos terrosos em sua composição; sua fórmula molecular típica pode ser escrita pela expressão [1]:



na qual,

M = cátion de compensação, que pode ser um metal alcalino ou alcalino terroso.

m = número de valência do cátion de compensação.

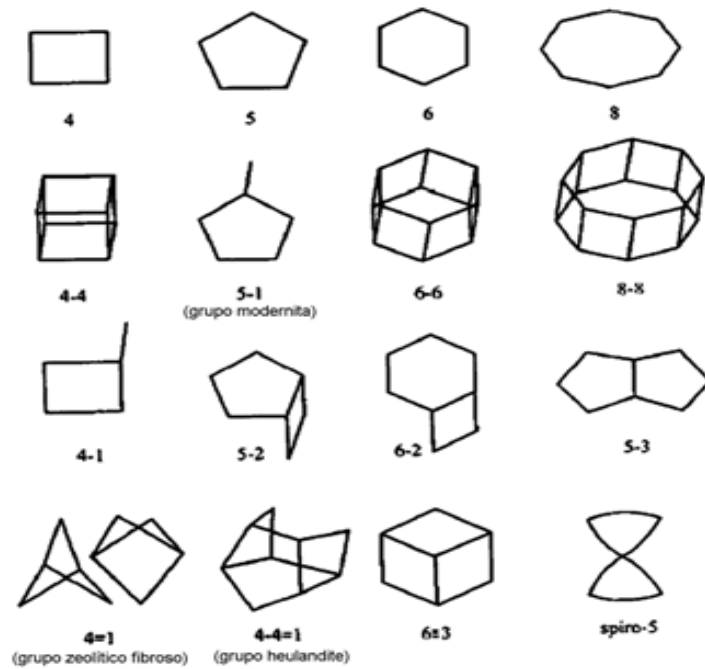
x = número de silício por fórmula unitária.

y = número de alumínio por fórmula unitária.

z = número de moléculas de água no sistema de cavidades.

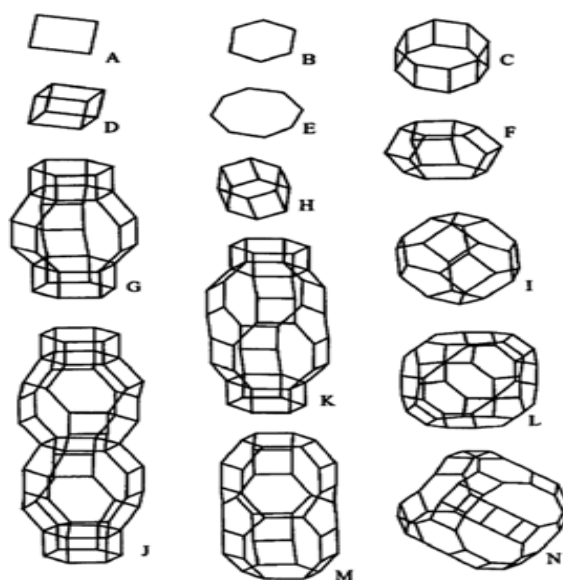
A estrutura cristalográfica de uma zeólita é formada por uma rede tridimensional de tetraedros do tipo  $[SiO_4]$  e  $[AlO_4]^{-1}$  que compartilham átomos de oxigênio, formando cavidades e canais de dimensões moleculares, que conferem uma alta resistência à rede cristalina. Essas redes formam uma estrutura secundária de construção que, por sua vez, é formada por unidades menores de construção que variam para cada tipo de zeólita, chamadas estruturas primárias. As estruturas secundárias se arranjam em estruturas poliédricas tridimensionais, contendo poros e cavidades [2]. As Figuras 1 e 2 ilustram os diferentes tipos dessas estruturas.

**Figura 1:** Unidades secundárias de construção das zeólitas. [1]



Fonte: Adaptado de GHOBARKAR, 1999

**Figura 2:** Unidades poliédricas de construção das zeólitas. A = 4-anéis, B = 6-anéis, C = gaiola  $\delta$ , D = gaiola 4-4, E = 8-anéis, F = gaiola  $\epsilon$ , G = gaiola  $\gamma$ , H = gaiola 6-6, I = gaiola sodalítica, J = gaiola levina, K = gaiola chabazita, L = gaiola  $\alpha$ , M = gaiola erionita, N = supergaiola faujasita. [1]

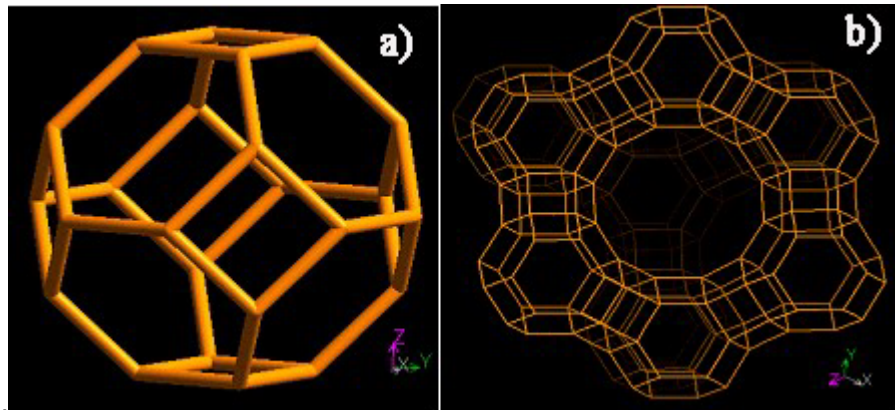


Fonte: Adaptado de GHOBARKAR, 1999

Quando a estrutura da zeólita é composta apenas por silício  $[\text{SiO}_4]$  a carga total da rede cristalina é neutra; no entanto, quando a estrutura é composta por tetraedros mistos de silício e alumínio, a carga resultante é negativa devido à presença dos tetraedros de  $[\text{AlO}_4]^{-1}$ . Esta carga negativa é compensada por cátions de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos, mono e/ou bivalentes, dentro das cavidades [4]. Isso confere à zeólita a propriedade de poder realizar troca iônica, ou seja, quando colocada em solução contendo íons metálicos, estes cátions de compensação podem ser trocados com aqueles presentes na solução, que ocupam sua posição na estrutura, e passam a neutralizar as cargas negativas da zeólita. Essa propriedade é amplamente utilizada na recuperação de soluções ou na remediação ambiental, por exemplo. As zeólitas possuem propriedades químicas e físicas que as tornam extremamente úteis e funcionais. Essas propriedades podem ser variadas dependendo da estrutura que compõe a zeólita; porém, de maneira geral, destacam-se a alta estabilidade térmica de suas estruturas a base de alumínio e silício; suas grandes áreas superficiais internas, tipicamente em torno de  $300\text{-}700\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; e a presença de uma alta concentração de sítios catalíticos ácidos ou básicos que podem ser modulados, por exemplo, pelo processo de troca iônica. A alta resistência mecânica da rede cristalina confere às zeólitas a capacidade de serem ótimos suportes para enzimas e também tornam-se peneiras moleculares, devido ao tamanho dos poros ser variável. Todas estas propriedades fazem das zeólitas excelentes catalisadores para serem utilizadas em processos catalíticos industriais que ocorrem em condições de alta temperatura e pressão [2-5].

A Figura 3 apresenta uma ilustração da estrutura da zeólita Faujasita Y. Esta zeólita é muito utilizada em reações de craqueamento de petróleo. [6] Os tetraedros de silício e alumínio formam estruturas secundárias do tipo sodalita, que por sua vez formam estruturas tridimensionais que compõem poros e cavidades; devido à existência desses poros, as zeólitas também podem ser classificadas pelo tamanho dessas cavidades em microporosas, mesoporosas e de macroporos.

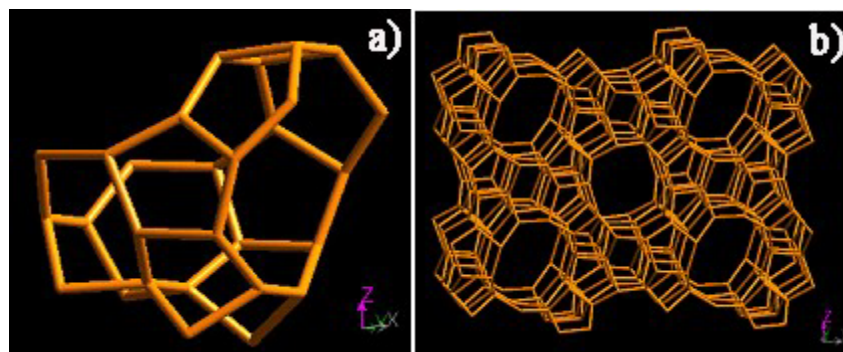
**Figura 3:** Estrutura da zeólita Faujasita Y [3]. (a) corresponde à estrutura secundária sodalita e (b) representa a estrutura da Faujasita.



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association, acesso em 2014

Outra zeólita muito utilizada em processos de catálise, em especial no craqueamento de petróleo, é a ZSM-5, cujas estruturas secundárias e tridimensionais estão mostradas na Figura 4. A estrutura da ZSM-5 é composta por várias unidades pentasil unidas por ponte de oxigênio para formar cadeias de pentasil [6]. Uma unidade pentasil consiste em oito anéis de cinco membros, cujo tamanho estimado dos poros é  $5,4\text{Å}$ . A ZSM-5 foi estudada como catalisador na conversão de carboidratos e a maior parte dos produtos observados foram CO, hidrocarbonetos e  $\text{CO}_2$ ; sendo que o rendimento de olefinas e aromáticos apresentado foi muito baixo [7,8].

**Figura 4:** Estrutura da zeólita ZSM-5 [3]. (a) unidades de pentasil (b) Estrutura da zeólita ZSM-5.



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association, acesso em 2014

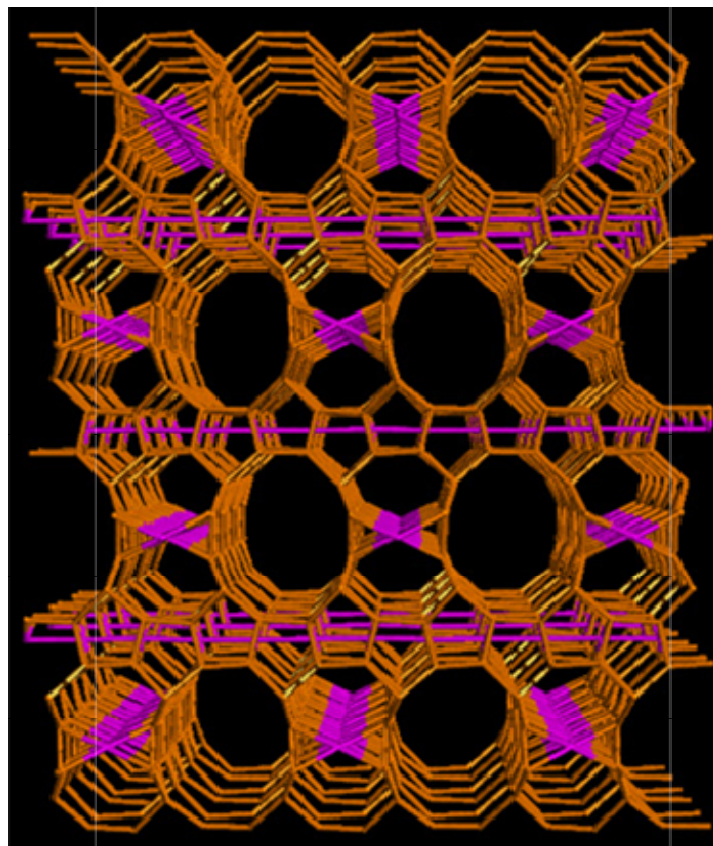
## 1.2 Materiais de estrutura mista

A substituição dos átomos de Si ou Al da rede cristalográfica das zeólitas por outros metais de transição (como o Ti, V, Zr, Ge, Nb, Y, Cr, Mo) proporciona a obtenção de zeólitas com diferentes características físico-químicas e possivelmente com novas topologias de poros, canais e cavidades. Zeólitas contendo átomos de silício com geometria tetraédrica e átomos de metais de transição com geometria octaédrica ou pentaédrica em suas redes cristalográficas são definidos como materiais de estruturas mistas ou materiais OPT (Octaédrica, Pentaédrica e Tetraédrica); ou seja, as unidades monoméricas de formação destes polímeros inorgânicos são os tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ) e os octaedros ( $\text{MO}_6$ ) ou pentaedros ( $\text{MO}_5$ ) de metais de transição. Com a alteração do alumínio por outros metais de transição na estrutura cristalográfica, as possibilidades de aplicação destes materiais de estrutura mista aumentam muito. Diferentes elementos conferem diferentes tamanhos de poros, acidez e basicidade, diferentes resistências térmicas e seletividade nas trocas iônicas; além das diferentes especificidades de sítios catalíticos ativos que podem ser formados. Essas propriedades dependem diretamente das condições da síntese e de como esta é realizada. De maneira geral, as sínteses destes materiais são feitas sob condições específicas de temperatura e pressão, com valores de pH controlados a depender do resultado esperado, em processos de polimerização inorgânica denominados reações sol-gel hidrotermais [9]. A polimerização depende muito de fatores como a temperatura e a acidez do gel de síntese.

Os primeiros trabalhos relacionados à síntese e caracterização dos materiais microporosos de estruturas mistas (OPT), incluindo materiais a base de ítrio silicatos, datam do final da década de 80 e início da década de 90 [10-15]. Como exemplos, podem ser citados os titanossilicatos, os zircônio silicatos, os vanádio silicatos, os nióbio silicatos e os estanho silicatos. Um interessante exemplo de titanossilicato é o material denominado ETS-10, ilustrado na Figura 5. Os Titanossilicatos formam uma classe importante de materiais estruturados, que ocorrem tanto como minério natural, por exemplo, os minerais zorite, umbite e penkviksité, quanto na forma sintética; no caso do material microporoso ETS-10 [16]. Na maioria dos minerais, o titânio adota uma coordenação octaédrica enquanto

o silício fica coordenado tetraedricamente. O ETS-10 é um titanossilicato que exibe um sistema de poros tridimensional, cuja abertura e acesso são delimitados por um complexo sistema de 12, 7, 5 e 3 anéis, constituídos por unidades de  $\text{TiO}_2$  [16].

**Figura 5:** Estrutura do titanossilicato ETS-10. A cor roxa representa os átomos de Ti coordenados octaedricamente e a cor ocre representa os tetraedros de Si [17].



Fonte: Adaptado de ANDERSON [17], acesso em 2014

Os zircônio silicatos são minerais que ocorrem naturalmente na natureza. Entre os principais minerais podemos citar os minerais hilairite ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), umbite ( $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), komkovite ( $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), kostylevite ( $\text{K}_4\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) entre outros [13]. Os zircônio silicatos preparados sinteticamente geralmente ocorrem sob condições hidrotérmicas, na faixa de temperatura entre 200 a 550°C, em condições de pH entre 10-12.5. Na literatura, há poucos registros de sínteses e caracterização de zircônio silicatos quimicamente e cristalograficamente análogos aos zircônio silicatos naturais. Materiais naturais tais como a catapleiite ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), elpidite ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), gaidonnayite ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),



petarasite  $[\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  foram sintetizados em diferentes laboratórios e tiveram as suas estruturas cristalográficas e propriedades químicas detalhadamente estudadas [18-21]. Catalisadores à base de zircônio silicatos foram testados em vários processos de remediação ambiental, como por exemplo, na remoção de  $\text{Hg}^{2+}$  de soluções aquosas com excelentes resultados e seu potencial como remediador para descontaminação de águas naturais é bastante promissor [22]. Catalisadores a base de zircônio silicatos foram também testados na isomerização de misturas de *ortho* e *para*-toluidina, para *meta*-toluidina [23].

Alguns exemplos de materiais de estrutura mista a base de vanádio e silício tem sido reportados na literatura [24]. O primeiro vanádio silicato macroporoso sintetizado, denominado AM-6, foi produzido pelo grupo do professor Rocha [25] e possui uma estrutura similar à do titanossilicato ETS-10. O AM-6 foi testado como catalisador para desidratação de álcoois na produção de isobuteno, e também tem sido utilizado na imobilização enzimática em reações de craqueamento de álcoois [26,27]. Outros vanádio silicatos, como o VS-1, VS-2 e o V-HMS, foram utilizados em reações de dessulfurização oxidativa [28]. Nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido estudos a respeito de novas vias de síntese de vanádio silicato utilizando direcionadores orgânicos e sua aplicação na conversão de glicerol em ácido acrílico [29].

Os primeiros estanho silicatos foram sintetizados por Cocoran et al. [30]; em seguida, outros materiais foram reportados por Dayer [31] e Rocha et al. [32] que reportaram a síntese e caracterização dos estanho silicatos AV-6 e AV-7, com estruturas muito similares aos minerais naturais umbite e kostylevite, respectivamente. Esses materiais são úteis como adsorventes, por exemplo, para separação de íons enxofre em misturas de gases [33, 34]. Além desta aplicação, foram utilizados, em nosso grupo de pesquisa, estanho silicatos como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel a partir de óleos animais e vegetais [35].

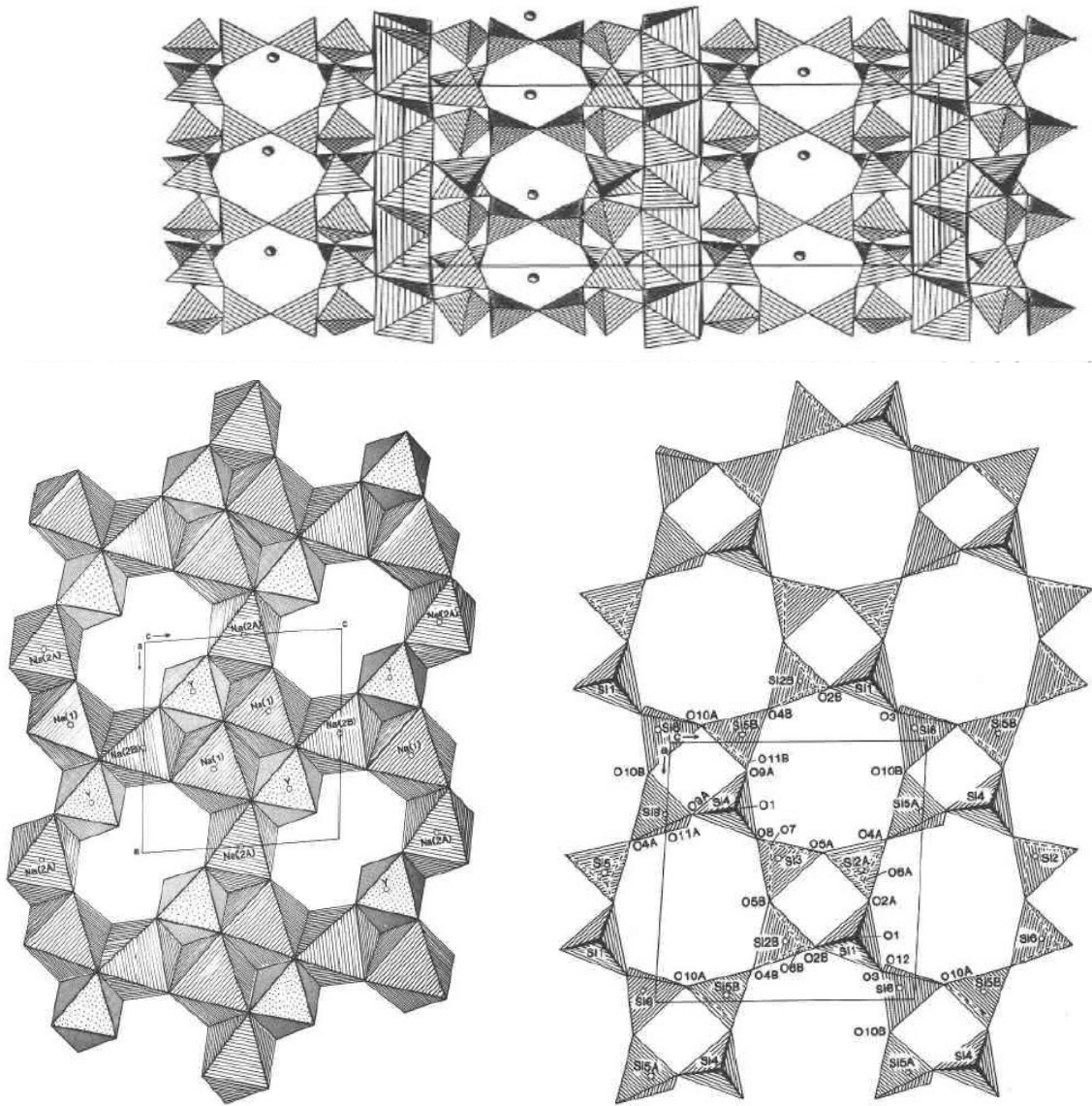
### 1.3 Ítrio silicatos

O ítrio (identificado na tabela periódica por Y) é um elemento químico que pertence aos metais de transição, mais especificamente do grupo 3B, sendo parte

do grupo das terras raras e quimicamente parecido com os lantanídeos. Seus estados de oxidação podem ser +1, +2 e +3, sendo que a maior parte da química do ítrio se apresenta neste último; o ítrio é encontrado na natureza sob a forma de minerais naturais quase sempre junto com o La e os lantanídeos [36]. O ítrio possui propriedades que o tornam um metal muito interessante para compor ligas que precisam suportar altas temperaturas, devido a sua alta resistência ao calor; além disso, também é utilizado em compostos luminescentes [37] e o seus óxidos possuem inúmeras aplicações, pois apresentam altos valores de resistência mecânica e resistência à temperatura, sendo um componente importante em cerâmicas. Por exemplo, nos materiais chamados YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), o ítrio, quando ligado ao alumínio, pode produzir uma classe de cerâmicas policristalinas com propriedades variadas. [38]

A partir da década de 90, começaram a ser reportados na literatura materiais microporosos, tanto em suas formas naturais como sintéticas, com estrutura cristalográfica mista contendo o átomo de ítrio com coordenação octaédrica na rede cristalográfica. Minerais naturais tais como Sazykinaite-(Y) ( $Na_5YZrSi_6O_{18} \cdot 6H_2O$ ), Pyatenkoite-(Y) ( $Na_5YTiSi_6O_{18} \cdot 6H_2O$ ) e o Montregianite ( $Na_4K_2Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$ ) tiveram suas propriedades físico-químicas reportadas e vários de seus análogos foram preparados em laboratório [39], tal como o material AV-1 similar ao mineral Montregianite ( $Na_4K_2Y_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$ ) [15]. Wieczorek et al. reportaram as sínteses e caracterização de vários ítrio-silicatos de estruturas mistas, tais como  $((Rb,Cs)_9Y_7Si_{24}O_{63})$ ,  $(Rb_9Y_7Si_{24}O_{63})$ ,  $BaKYSi_2O_7$  e  $Cs_3YSi_8O_{19}$ . Vários desses ítrio-silicatos apresentam-se na forma de espirais tetraédricas e octaédricas coordenadas [40,41,42]. O AV-1 foi testado como catalisador para a isomerização de glucose a frutose em meio aquoso a  $100^\circ C$  e obteve-se rendimento de frutose na faixa de 20% - 40%, após duas horas de reação [42]. Outros exemplos de aplicação do ítrio em materiais cristalinos são como peneiras moleculares e materiais adsorventes [43,44], como catalisadores para preparação de alcanolaminas [45], catalisadores para decomposição de óxidos de nitrogênio [46], separação e imobilização de materiais radioativos [47] e produção de materiais luminescentes [48]. A Figura 6 apresenta uma ilustração da estrutura da monteregianita [39], formada pelos octaedros de ítrio e sódio intercalados com os tetraedros de sílcio, ligados por meio de ligações de oxigênios.

**Figura 6:** Estrutura do mineral natural monteregianita, com os tetraedros de silício intercalados aos octaedros de ítrio e sódio. [39]



Fonte: Adaptado de GHOSE et al. [39], 1987

O novo material a base de ítrio silicato sintetizado, caracterizado e apresentado nesta tese de doutoramento foi nomeado URP2 (Unesp Rio Preto 2) e seu potencial de inovação foi resguardado em um pedido de patente, depositado junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) sob o título “Processos de obtenção de adsorventes inorgânicos para remediação ambiental a base de ítrio silicatos cristalinos”, no processo de número BR102016029313-8.

## 1.4 Cobalto Silicatos

Materiais com estrutura zeolítica a base de cobalto silicatos vem sendo estudados, desde a década de 80, devido a suas propriedades catalíticas [49-51]. Dentre as aplicações em catálise, destacam-se a redução de  $\text{NO}_x$  [52]; reações de Fischer-Tropsch [53]; oxidação de compostos aromáticos [54] e reações de hidrogenação [55]. Existem vários métodos para síntese de materiais zeolíticos contendo cobalto, seja integrado à estrutura, ou impregnado na superfície, ou mesmo adsorvido sob o processo de troca iônica [56]. Em geral, são utilizadas sínteses hidrotermais num meio reacional contendo sais de cobalto e uma fonte de sílica, em meio aquoso ácido ou básico, com temperaturas que variam na faixa de 100-200°C. A literatura patentária apresenta exemplos de aplicação de materiais cristalinos a base de cobalto como peneiras moleculares [57-58] e como catalisadores, por exemplo, em reações de conversão de hidrocarbonetos [59] e redução de óxidos de nitrogênio [60].

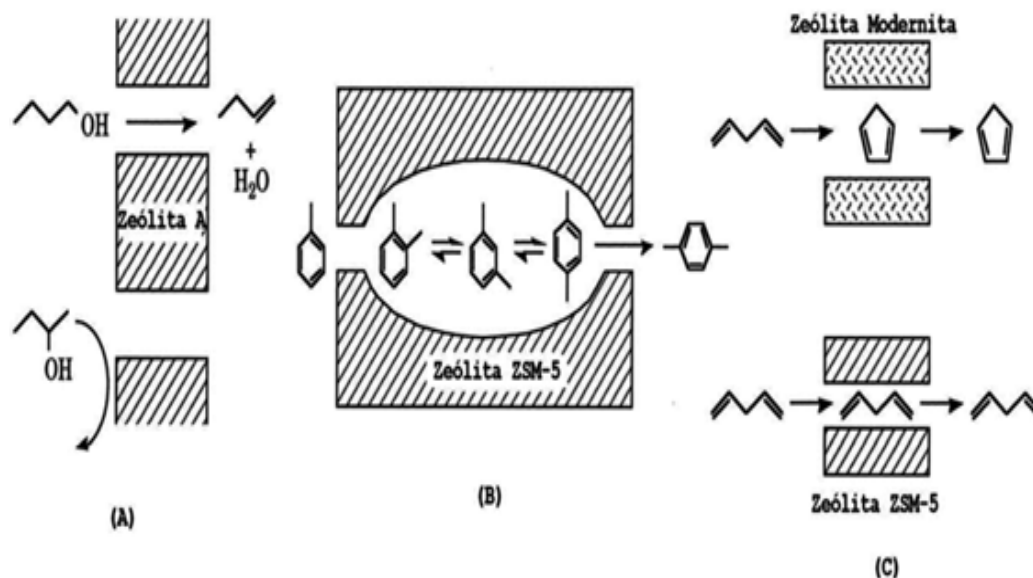
Neste trabalho, foi sintetizado um novo material mesoporoso a base de cobalto silicato com estrutura cristalográfica ainda não reportada na literatura, denominado aqui URP3 (Unesp Rio Preto 3). Seu valor como inovação tecnológica foi reconhecido pela agência de inovação da UNESP e foi realizado um pedido de patente junto ao INPI, sob o número de processo BR 17CI081, intitulado “Processos de obtenção de novos cobalto silicatos mesoporosos e produtos obtidos”.

## 1.5 Aplicações de Zeólitas e Materiais OPT

Existem diversas aplicações para materiais tão versáteis como as zeólitas e os materiais OPT. Dentre elas, está o seu grande potencial como catalisadores heterogêneos em diversas áreas e sistemas de catálise heterogênea, como já ficou explicitado nas seções anteriores. A Figura 7 ilustra como as diferentes estruturas das zeólitas favorecem diferentes processos catalíticos.

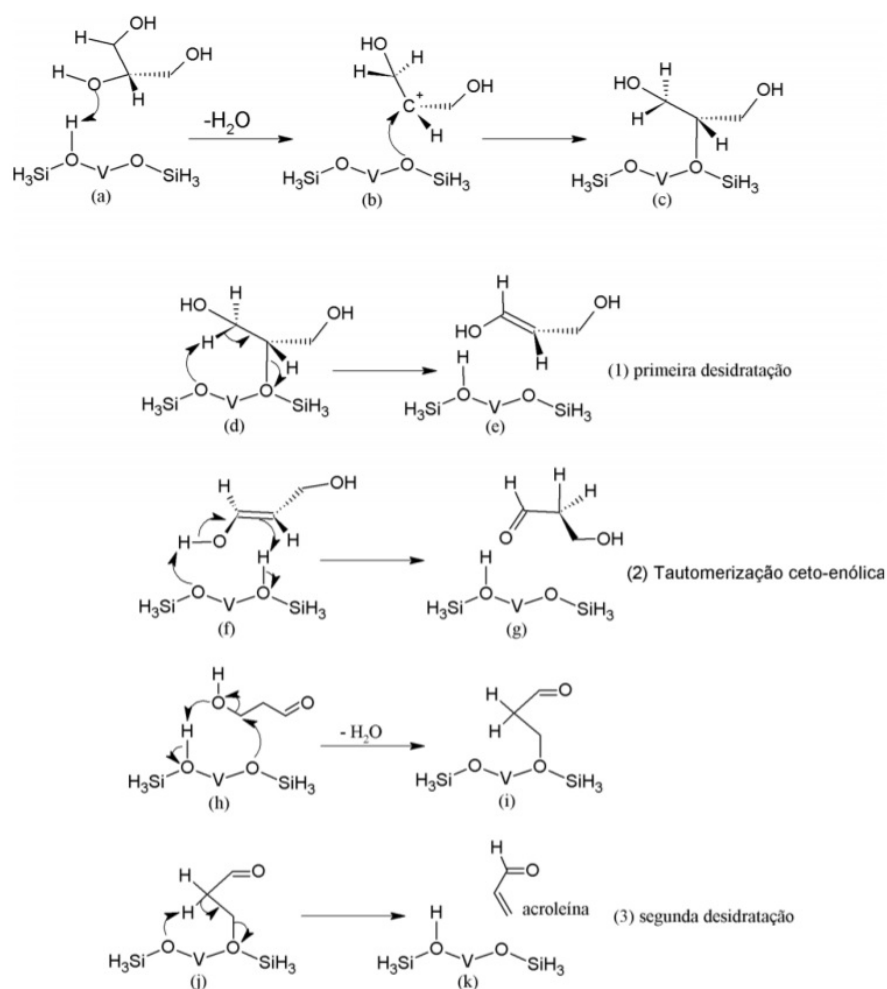
Uma aplicação direta de zeólitas em catálise heterogênea está relacionada com o problema do glicerol. Devido à implementação do Programa Brasileiro de Biodiesel, a produção nacional deste biocombustível é atualmente estimada em torno de 2.6 bilhões de litros por ano, o que diretamente coloca anualmente no mercado brasileiro cerca de 250 milhões de litros de glicerol acarretando, conseqüentemente, uma drástica queda no seu preço de mercado [61,62]. O glicerol é uma molécula com propriedades químicas muito interessantes e estas fazem dele uma molécula intermediária para a preparação de um grande número de compostos de química fina com alto valor econômico agregado. Por meio de diferentes processos catalíticos, pode-se dirigir a transformação do glicerol em outros produtos mais valiosos, uma vez que se tenha um catalisador adequado para o processo requerido [63]. Eterificação, esterificação, oxidação, hidrogenação e desidrogenação são alguns exemplos de possíveis rotas para o processamento catalítico do glicerol [64]. Um exemplo de reação em que ocorrem duas destas etapas é a reação de oxidesidrogenação do glicerol para produção de ácido acrílico, utilizando-se um vanádio silicato como catalisador, reportada por Paula et al. [29]. A Figura 8 ilustra o mecanismo proposto pelos autores para a reação de conversão de glicerol em acroleína, fase inicial do processo de conversão em ácido acrílico [29].

**Figura 7:** Esquema de diferentes tipos de catálise mediadas pelos poros e cavidades de zeólitas. (A) Seletividade quanto ao reagente. (B) Seletividade quanto ao produto. (C) Seletividade quanto ao estado de transição. [65]



Fonte: Adaptado de SMART, 1995.

**Figura 8:** Mecanismo proposto para conversão de glicerol em acroleína [29].



Fonte: Adaptado de PAULA, 2016

Além dessas aplicações, as zeólitas e os materiais de estrutura mista têm sido utilizados como suportes sólidos para imobilizar moléculas orgânicas, como por exemplo enzimas [66], ou como suporte para dopagem com metais de alto potencial catalítico, como o grupo dos metais terra rara e elementos do grupo VIII B [67]; podem ainda ser utilizados em aplicações biomoleculares, por exemplo, atuando como agentes hemostáticos [68]; e como peneiras moleculares, devido a sua estrutura porosa e com cavidades, que atuam como reguladores da passagem de moléculas [69].

As zeólitas naturais têm sido utilizadas como adsorventes para o tratamento de resíduos e na remediação ambiental há anos, e seu uso tem se mostrado muito

efetivo [70,71]. Como exemplo, foram utilizadas zeólitas para imobilização de resíduos radioativos e acidentes nucleares como Chernobyl [72,73]; também vem sendo usadas para remoção de metais como Zn, Cu e Mn de minas ácidas [74]; algumas zeólitas como as clinoptilolitas têm sido utilizadas como eficazes removedores de cátions de espécies radioativas como o  $^{137}\text{Cs}$  e o  $^{90}\text{Sr}$  [75, 76]; e, enfim, na purificação de águas no processo de tratamento de resíduos líquidos [77] e tratamento de solos [78]. Alguns estudos têm mostrado que as zeólitas materiais muito apropriados para remoção de metais tóxicos de solos em remediação ambiental, porque em comparação com outros agentes remediadores (como compostos, argilas, cinzas, óxidos) elas não danificam o meio e também regulam o pH de maneira mais eficaz [79,80].

Dentre os cátions de metais tóxicos, que podem ser nocivos ao meio ambiente, o chumbo (Pb) apresenta alto teor de toxicidade e periculosidade, pois pode entrar por vias aéreas ou alimentares e acumular-se em um organismo por vários anos [81]. Várias doenças podem ser associadas a envenenamento por traços de Pb, como o câncer, mutações no DNA e variações comportamentais, especialmente em crianças [82,83]. O descarte de chumbo na natureza está associado a práticas como a mineração, fundição, emissão por automóveis, uso de agrotóxicos, pesticidas, irrigação com águas contaminadas, descarte indevido de resíduos industriais [84].

O cádmio (Cd) também é um metal que causa muitos danos ao meio ambiente, devido a suas propriedades tóxicas. Este metal é componente de fungicidas, está presente na produção de pigmentos, no setor de galvanoplastia; a maior parte do Cd utilizado na indústria vem sendo extraído e utilizado a partir da década de 80 [85]. O cádmio penetra na corrente sanguínea e, assim como o chumbo, pode acumular-se durante um longo tempo no organismo provocando envenenamento e morte, devido a redução do Ca nos ossos e formação de osteomalácia e osteoporose [81].

No Brasil, vários casos de contaminação por cádmio e chumbo têm sido reportados como, por exemplo, no município de Santo Amaro da Purificação, na Bahia onde houve contaminação por causa do passivo ambiental da Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), na década de 50. Os efeitos refletiram por anos no solo e na alimentação, de modo que traços de chumbo e cádmio foram encontrados nos cabelos de crianças da região até a década de 90 [86,87]. No Vale

do Paraíba, estado de São Paulo, foram encontrados traços de chumbo e cádmio em amostras de leite, devido a contaminação ambiental de gramíneas [88].

Algumas zeólitas têm sido testadas para recuperação de solos e soluções contaminados por chumbo e cádmio, como, por exemplo, a zeólita NaY e as clinoptilolitas [89-94]. Não há, contudo, na literatura, relatos do uso de ítrio silicatos cristalinos de estrutura mista para remoção destes metais a partir de soluções e solos contaminados.

A propriedade de zeólitas e materiais de estrutura mista que torna possível sua aplicação como materiais adsorventes é a capacidade de troca iônica, que nada mais é do que a possibilidade de trocar os cátions de compensação que neutralizam a carga negativa sobressalente na rede cristalográfica devida à presença dos grupos metálicos  $[MO_x]^{y-}$  (em geral  $K^+$  e  $Na^+$ ) por outros cátions presentes na solução. A depender do pH, do potencial químico, da temperatura e da saturação da solução, ao se manter sob agitação a zeólita ou o material de estrutura mista, haverá maior ou menor taxa de adsorção. Em geral, a troca iônica é facilitada com o aumento da temperatura; porém, pode ocorrer mesmo em temperatura ambiente. A estrutura porosa e de grande área superficial das zeólitas facilita o processo de troca iônica [95].

## 1.6 Objetivos

O objetivo geral deste doutoramento foi o estudo e preparação de novos materiais seguindo os métodos e conhecimentos já amplamente utilizados neste grupo de pesquisa, tendo como ponto de partida os elementos ítrio e cobalto, ainda não estudados anteriormente pelo grupo. Os objetivos específicos são três: primeiramente a síntese e caracterização de novos materiais cristalinos de estrutura mista contendo ítrio e silício integrados à rede cristalográfica como parte da estrutura; em segundo lugar, o estudo de como se comportam as características físico-químicas desses novos ítrio silicatos antes e depois do processo de troca iônica com metais tóxicos; enfim, o terceiro objetivo é sintetizar e caracterizar um novo material de estrutura mista que contenha o cobalto como parte da estrutura cristalina, através de sínteses utilizando um direcionador orgânico de estrutura.



# Capítulo 2 - Técnicas para caracterização físico-química de materiais de estrutura mista

## 2.1 Difração de raios-x de pó (DRX)

A Difração de raios-x de pó é uma técnica poderosa na área de Físico-Química do estado sólido porque ela que permite identificar as fases cristalinas presentes em cada espécie de material cristalino. A DRX de pó permite ainda medidas de propriedades estruturais das fases, como por exemplo a orientação preferencial, a composição da fase, estado de deformação. Esta técnica possui como única limitação a necessidade de uma amostra cristalina para que se possa realizar a medida; no entanto, como os materiais aqui tratados são cristalinos, a DRX se torna a ferramenta ideal para caracterização da estrutura cristalográfica destes materiais.

Para um experimento de difração é preciso uma fonte de raios-x. Geralmente, são utilizados elétrons de alta energia que, ao colidirem com um alvo metálico, resultam na emissão de raios-x de comprimento de onda dependente do metal bombardeado; é comum usar o cobre, cujo comprimento de onda de raio-x resultante é 1,5418 Å. A amostra deve ser preparada de modo a estar o mais fina e sem partículas grosseiras; isso é importante para aumentar a reprodutibilidade das intensidades difratadas e diminuir a orientação preferencial. O feixe de raios-x é colimado e direcionado para a amostra; considerando que os materiais cristalinos apresentam espaçamentos entre os planos dos átomos é possível que haja difração, e esta será observada quando houver interferência construtiva entre os raios difratados. A relação de Bragg (1), na qual  $d$  é o espaçamento interplanar e  $\theta$  o ângulo de espalhamento, demonstra que esta condição é possível quando a diferença de caminho entre os raios difratados for igual a um número inteiro ( $n$ ) de comprimentos de onda ( $\lambda$ ). Depois da interação com a amostra, os raios difratados

são captados pelo detector.

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (1)$$

Os resultados são dados relacionando o ângulo de difração ( $2\theta$ ) com a intensidade de difração (em unidades arbitrárias). Os valores de  $d$  correspondentes são calculados a partir da equação de Bragg; os equipamentos já fazem esses cálculos e fornecem as intensidades relativas ao pico mais intenso. Em um espectro de material policristalino, são encontradas superposições de padrões de difração, devido à presença de várias fases cristalinas; isso pode ser resolvido com o auxílio de programas de tratamento de dados para que se possa interpretar os resultados de maneira mais eficaz. [96]

A aplicação da técnica de DRX de pó na caracterização de zeólitas e de materiais *OPT* pode, além de tornar possível a determinação da célula unitária e de informações sobre a estrutura cristalina, dar indícios da presença de poros e cavidades, indicar se houve ou não entrada de cátions na rede cristalográfica após um experimento de troca iônica, verificar se há uma ou mais fases cristalinas nos materiais sintetizados. Enfim, ela é a primeira técnica de caracterização a ser realizada em um estudo de materiais de estrutura mista, pois já confirma a eficácia da síntese ao garantir que o material sintetizado é cristalino.

## 2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é imprescindível, juntamente com a espectroscopia por dispersão de energia, para a caracterização de materiais pois é ela que permite uma visualização da morfologia geral da amostra analisada; o que é importante, por exemplo, para que se possa inferir como o material se comportaria em uma determinada situação de aplicação.

A MEV permite obter uma imagem ampliada e tridimensional a partir da interação entre um feixe de elétrons e o material analisado. Os elétrons são gerados por um efeito térmico iônico e são acelerados por uma diferença de potencial, colimados por uma coluna ótica eletrônica e conduzidos a uma câmara onde está a

amostra. Conforme colidem com a amostra, no processo de varredura, estes elétrons, chamados primários, geram sinais que são captados e transformados em imagem ponto a ponto. Os sinais emitidos podem estar sob a forma de elétrons (chamados secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos ou difratados) ou de fótons (raios-x ou fotoluminescência) [96].

É necessário um alto vácuo no interior da câmara, para que os elétrons não colidam com outras partículas no meio da análise. Os microscópios eletrônicos de varredura podem ter resoluções de até 0,5 nm e possibilidade de aumento de até 2.000.000x [96].

## **2.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)**

A análise de espectroscopia por dispersão de energia, ou EDS, é geralmente feita com a mesma amostra utilizada para a análise de MEV; isso ocorre pois geralmente o microscópio eletrônico possui acoplado um equipamento de microanálise que detecta os raios-x emitidos pelo decaimento dos elétrons excitados na amostra durante as colisões do feixe de elétrons, enquanto um analisador multicanal converte a energia dos raios-x em uma contagem eletrônica. Como essas energias são características de cada elemento, a partir delas é obtido um espectro que representa a análise química da amostra, em uma distribuição relativa dos seus elementos constituintes [96]. Ou seja, a EDS é importante para se inferir a composição química de um material desconhecido, ainda que de modo qualitativo, pois a EDS não é capaz de dar a porcentagem em massa por elemento presente na amostra sem uma comparação com padrões conhecidos dos elementos a serem analisados. Ainda assim, é importante na caracterização de materiais de estrutura mista como análise dos elementos componentes do material.

## 2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Espectroscopia no infravermelho é uma técnica que apresenta um método físico poderoso para análises das ligações químicas entre os elementos que formam uma molécula. O método que utiliza as transformadas de Fourier para tratamento dos dados vem sendo utilizado há mais de quarenta anos [96] e representou um avanço na otimização dos resultados possíveis na área de infravermelho. O FT-IR é muito útil na caracterização de moléculas orgânicas, devido à faixa de absorção das moléculas que as compõem; todavia, em materiais à base de silício e metais de transição, esta técnica também pode ser muito útil na determinação do comportamento vibracional da rede cristalina, na determinação da presença de moléculas de água intraestruturais e para verificar possíveis elementos ligados à rede cristalina.

O princípio geral que governa a espectroscopia no infravermelho é a absorção deste tipo de radiação pelas moléculas a serem analisadas; ocorre absorção de energia segundo as frequências específicas de vibração para cada tipo de ligação presente na molécula. Os dois principais modos vibracionais são estiramentos (simétricos e assimétricos) e os dobramentos. Após atravessar a amostra, a radiação é direcionada pelo interferômetro e captada pelo detector, que fornece o espectrograma com as bandas de intensidades absorvidas/transmitidas por número de onda. A radiação infravermelha abrange a faixa de  $12800\text{ cm}^{-1}$  até  $10\text{ cm}^{-1}$ ; sendo dividida em região próxima ( $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), média ( $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) e distante ( $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ); entretanto, a faixa geralmente utilizada em FT-IR vai de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , o que é suficiente para verificar as principais bandas de absorção em materiais zeolíticos [97]. A Tabela 1 mostra uma relação entre as principais regiões do espectro e seus respectivos modos vibracionais.

**Tabela 1:** Principais modos vibracionais observados em materiais zeolíticos e de estrutura mista. [97]

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vibrações</b>
300 - 420	Relacionado aos poros na estrutura
420 - 500	Deformação angular do tetraedro SiO <sub>4</sub>
500 - 650	Possíveis anéis presentes na estrutura
650-720	Estiramentos simétricos
950-1250	Estiramentos assimétricos
~1600	Deformação angular da ligação H-O possível água interna à rede
3400-3700	Estiramentos O-H ligados a Si, externos à rede

## 2.5 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico ( $^{29}\text{Si}$ e $^{89}\text{Y}$ MAS-RMN)

A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das técnicas mais poderosas na caracterização de materiais e tem sido explorada para a caracterização físico-química de zeólitas e materiais de estrutura mista há mais de 30 anos, sendo que começou a ser mais bem compreendida e amplamente utilizada para estes materiais nos últimos 15 anos [98]. Sua importância está na exploração de informações a respeito da estrutura desses materiais, através da determinação dos diferentes sítios que a compõem, por meio da análise dos parâmetros de RMN, como, por exemplo, os deslocamentos químicos produzidos pela presença de átomos ligados ao núcleo estudado, as interações dipolares heteronucleares e o acoplamento indireto spin-spin. Nos trabalhos sobre zeólitas, vários núcleos têm sido estudados, dentre eles o  $^1\text{H}$ , o  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , e o  $^{29}\text{Si}$ . [98] Para a técnica de RMN, os núcleos devem conter momento magnético não nulo, para que possa haver interação com o campo magnético externo.

Os sinais dos espectros de ressonância resultam de interações magnéticas entre os núcleos da amostra e sua vizinhança. Esta vizinhança é representada pelo campo magnético aplicado pelo equipamento, pelos campos magnéticos provenientes dos núcleos vizinhos e pelo campo magnético proveniente dos elétrons ao redor do próprio núcleo. Estes campos são essenciais para o experimento, as interações do núcleo e os campos magnéticos citados apresentam informações de caráter estrutural e dinâmico que são muito úteis para a caracterização de materiais.

A equação fundamental da Ressonância Magnética Nuclear relaciona a frequência de ressonância de um núcleo, também conhecida como frequência de Larmor ( $\omega_0$ ), com o campo magnético externo aplicado  $\vec{B}_0$ , como indicado na equação (2):

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2)$$

Na qual o fator giromagnético  $\gamma$  é uma constante dependente do núcleo atômico, e é única para cada isótopo.

Os elétrons que cercam o núcleo não são impassíveis ao campo magnético externo  $\vec{B}_0$  utilizado no experimento, mas reagem a ele produzindo um campo magnético secundário  $\vec{B}_1$  dependente da constante de blindagem magnética  $\tilde{\sigma}$ .

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_0 \cdot \tilde{\sigma} \quad (3)$$

Esse campo magnético secundário  $\vec{B}_1$  contribui para o campo magnético local sentido pelo núcleo  $\vec{B}_{loc}$  (equação 4), e tem poder de alterar a frequência de ressonância  $\omega$  do núcleo (equação 5).

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \quad (4)$$

$$\omega = \gamma B_{loc} \quad (5)$$

$$\omega = \gamma B_0 (1 - \tilde{\sigma}) \quad (6)$$

A interação do campo magnético secundário  $\vec{B}_1$  (produzido por elétrons, por ligações químicas e/ou pela proximidade a anéis aromáticos) com o núcleo influencia na blindagem do núcleo. O fator giromagnético  $\gamma$  e o campo magnético externo  $\vec{B}_0$  são constantes em um experimento, sendo assim, quando há um aumento na blindagem de um núcleo, o termo  $(1 - \tilde{\sigma})$  decresce e conseqüentemente  $\omega$  decresce. O deslocamento da frequência do núcleo ( $\omega - \omega_0$ ) que essa interação causa em um espectro de RMN é o deslocamento químico. Portanto os núcleos mais magneticamente blindados ressonam em frequências menores no espectro e vice-versa. A interação entre núcleo e elétrons pode gerar dois modos de contribuição.

Os efeitos de blindagem são pequenos, os deslocamentos que eles causam em relação ao valor estabelecido por  $\gamma B_0$  são da ordem de partes por milhão (Hz em MHz - ppm). Na prática, a medida do deslocamento químico de um núcleo é o valor, em ppm ou Hz, que sua linha de ressonância está distante, no espectro, da linha de ressonância da substância padrão assumida como sendo zero.

As maiores dificuldades encontradas na técnica de RMN no estado sólido são o alargamento das linhas devido às interações como acoplamento dipolar, efeitos anisotrópicos, e os longos tempos de relaxação longitudinal.

A interação dipolar magnética entre os momentos magnéticos nucleares é o principal motivo do alargamento do espectro de RMN de núcleos com spin 1/2. No caso dos núcleos utilizados neste trabalho,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{89}\text{Y}$ , ambos apresentam spin 1/2. Os núcleos de spin 1/2 podem experimentar, além do campo magnético externo  $\vec{B}_0$  ao longo da direção z, um campo magnético dipolar  $\vec{B}_{dip}$ , produzido pelo momento magnético dipolar  $\mu_H$  do núcleo  $^1\text{H}$  situado a uma distância  $r_0$ . O campo magnético dipolar  $\vec{B}_{dip}$  (campo “sentido” pelo núcleo de carbono) depende da distância internuclear  $r_0$ , do ângulo  $\theta$  entre o vetor internuclear  $r_0$  e o campo magnético externo e do momento magnético  $\mu_H$ , como descrito na equação:

$$B_{dip} \approx \left(\frac{\mu_H}{r_0^3}\right) (3 \cos^2\theta - 1) \quad (7)$$

Como em sólidos os pares nucleares existem em diversas orientações  $\theta_{ij}$  possíveis, a interação dipolar magnética fará com que sejam obtidas várias frequências de ressonância e, conseqüentemente, uma larga linha espectral.

Ao aplicar os pulsos de campos de radiofrequência (r.f.) no sistema, os prótons mudam para um estado de maior energia. Depois da aplicação do pulso há uma dissipação dessa energia, e os prótons voltam ao seu estado de equilíbrio. O tempo de relaxação longitudinal, também conhecido como tempo de relaxação spin-rede, ou tempo  $T_1$  é o tempo que leva a partir do fim do pulso r.f. para o momento magnético longitudinal, proveniente dos prótons, voltar a atingir 63% seu valor no estado de equilíbrio [99].

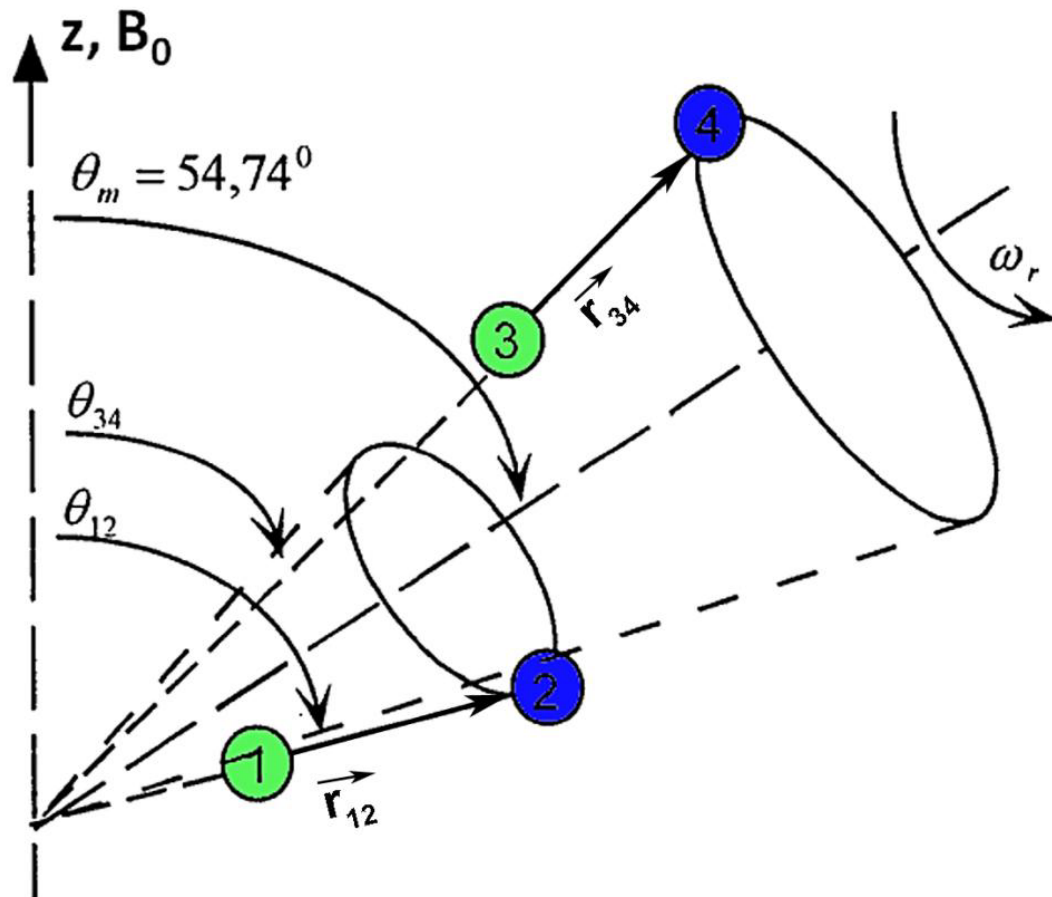
Cada próton possui um campo magnético próprio que afeta seus vizinhos de maneira não uniforme. Após o pulso de r.f., numa reação simultânea, cada vizinho evolui de forma ligeiramente diferente, saindo de fase. O tempo de relaxação transversal, também conhecido como tempo de relaxação spin-spin ou simplesmente tempo  $T_2$  é o tempo após o pulso de  $90^\circ$  em que o momento magnético transversal demora a decair para 37% de seu valor de equilíbrio [99].



Para diminuir estes problemas, a técnica MAS (*magic angle spinning*) de rotação no chamado ângulo mágico ( $54,74^\circ$ ) permite que os efeitos anisotrópicos e de interação dipolar sejam diminuídos, ou até mesmo eliminados, devido à dependência geométrica dessas interações com o fator  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  em que  $\theta$  é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético externo.

Esta técnica é rotineiramente utilizada na grande maioria dos experimentos de RMN no estado sólido. Sua primeira função é remover os efeitos da anisotropia do deslocamento químico. Ela também ajuda na remoção dos efeitos do acoplamento dipolar, além de afinar linhas provenientes de núcleos quadrupolares. O objetivo do MAS é produzir, artificialmente, um mecanismo que encontre um valor significativo no intervalo das frequências contidas nas largas linhas do espectro, e seja capaz de estreitá-las. Isso é possível, pois tanto a interação dipolar magnética quanto o deslocamento químico e a perturbação de primeira ordem devido à interação quadrupolar elétrica dependem do fator  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ . No caso da interação dipolar, por exemplo,  $\theta$  é o ângulo entre o vetor internuclear para cada par de núcleos e o campo externo  $\vec{B}_0$ ; assim, se fosse possível alinhar todos esses vetores num ângulo  $\theta_m = 54,74^\circ$ , chamado ângulo mágico (tal que  $\cos^2 \theta_m = 1/3$ ), tal interação se anularia completamente. Na prática, todos os ângulos  $\theta_{ij}$  podem ocorrer em um sólido policristalino, gerando uma distribuição de frequências, dando origem a largas linhas de ressonância. O princípio da técnica MAS, então é levar todos estes ângulos  $\theta_{ij}$  em média para a condição de ângulo mágico. Para isso giramos a amostra em torno de um eixo que está inclinado de um ângulo de  $\theta_m$  em relação ao campo magnético externo  $\vec{B}_0$ . A figura 13 representa o funcionamento da técnica MAS. A condição geral que deve ser satisfeita para que a anulação dos efeitos anisotrópicos seja efetiva é que a frequência de rotação da amostra seja compatível à largura da linha espectral com a amostra estática, geralmente a extensão da anisotropia de deslocamento químico é de 3 a 4 Hz no espectro, portanto é perfeitamente possível a sua eliminação por MAS, já que os equipamentos permitem rotações de até 10KHz. A Figura 9 mostra um esquema que ilustra a técnica de MAS, em que todos os possíveis ângulos  $\theta_{ij}$  girem em torno do ângulo mágico, fazendo com que o ângulo médio durante a rotação seja  $54,74^\circ$ .

**Figura 9:** Ilustração da técnica de MAS, Rotação no ângulo mágico. Adaptado de [99].



Fonte: Adaptado de GIOTTO, 1997

## 2.6 Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES)

A Espectroscopia de emissão óptica é uma técnica de análise quantitativa de elementos, mais especificamente utilizada para especificar os componentes metálicos de uma amostra de material. Os íons excitados e os átomos neutros emitem radiação em diferentes números de onda do espectro, podendo assim serem identificados. Nesta técnica, a ionização é produzida pelo plasma indutivo de

argônio, após as amostras serem dissolvidas em um bloco digestor. Como o plasma possui elevadas temperaturas (da ordem de 7000K) ele é capaz de ionizar a grande maioria dos elementos químicos mais pesados, o que torna esta técnica muito útil na caracterização de zeólitas e materiais de estrutura mista. Os elementos geralmente analisados nestes materiais são o Si, o Al, K, Na, e os metais de transição que podem estar substituindo o Al na rede cristalina, como o Ti, V, Co, Y, Mn, Zr, etc. A ICP-OES foi particularmente utilizada neste trabalho para identificar as porcentagens em massa de cátions de compensação presente nos materiais após o processo de troca iônica; como parte da verificação de sua eficácia. Além disso, é possível estimar, a partir dos resultados de ICP-OES, a relação entre o Si e o metal M que compõe a rede, sendo possível estimar a fórmula química do material.

## 2.7 Análise de área superficial (BET)

Dentre as técnicas utilizadas para a análise da área superficial de sólidos, o método de BET foi desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller nos anos 40 para estimar o volume de cavidades e poros por meio de experimentos de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K [100]. A importância da análise de área superficial na caracterização de zeólitas e materiais de estrutura mista é imprescindível, visto que esses materiais possuem poros e cavidades, que geralmente são divididos em microporos (<2nm), mesoporos (>2nm e <50nm) e macroporos (>50nm); esses poros aumentam a área superficial do material consideravelmente, além de serem possíveis sítios ativos de catálise. A área superficial no modelo de BET é calculada por meio da expressão (2), na qual  $N_a$  é o número de Avogadro e  $\sigma$  é a área coberta por uma molécula de nitrogênio, valor geralmente utilizado como 0,162nm<sup>2</sup> [100]:

$$A_s = (V_m / 22414)N_a\sigma \quad (2)$$

O volume  $V_m$  pode ser estimado por meio dos parâmetros de BET assumindo que o calor de adsorção seja constante, a interação lateral das moléculas adsorvidas seja desprezível, as moléculas adsorvidas possam atuar como novas

camadas a receberem novas moléculas e que o calor de todas as monocamadas seja igual ao calor de condensação. Assim, o volume adsorvido depende da pressão relativa, do número de camadas que podem ser formadas sobre o sólido, e de um parâmetro associado ao calor de adsorção e liquefação. Uma limitação deste método é que ele não é capaz de dar a área real dos microporos, pois eles adsorvem o  $N_2$  de maneira mais delicada, devido a interações mais significativas entre as moléculas e as paredes do microporo. Para contornar este problema, o método de *t-plot* constrói o gráfico de  $V_{ads}$  o volume adsorvido pela temperatura, e a partir das isotermas (por isso *t-plot*, *t* de temperatura) obtém a dependência de  $V_{ads}$  com a pressão relativa e a área superficial, inclusive de microporos, extrapolando-as para  $t = 0$ .

# Capítulo 3 - Materiais e Métodos Experimentais

## 3.1 Sínteses sol-gel e direcionadores de estrutura

O processo sol-gel é muito conhecido na química de materiais, devido a sua capacidade de induzir a polimerização inorgânica [9]. Em geral, os reagentes precursores são soluções aquosas de sais inorgânicos, embora também possa haver alcóxidos em solventes orgânicos, que em um meio reacional ácido ou básico formam géis poliméricos, ou coloidais. As reações que ocorrem durante o processo sol-gel podem ser divididas em duas etapas: primeiramente a hidrólise do precursor dependendo do pH da solução e em seguida a condensação via olação ou oxolação, dependendo se a síntese é ácida ou básica respectivamente [101]. Durante a fase de condensação, ocorre a polimerização e conseqüente formação do gel de síntese.

De maneira geral, as sínteses sol-gel dos materiais policristalinos de estrutura mista são feitas utilizando-se uma fonte de silício, uma fonte do metal de transição que pode ser uma solução salina ou um óxido dissolvido em uma base inorgânica; uma ou mais fontes de hidroxila, que podem ser hidróxidos alcalinos ou alcalino-terrosos; e uma ou mais soluções aquosas de sais inorgânicos, dependendo da especificidade das propriedades que se deseja obter no material. A mistura é mantida sob agitação para que a fase de condensação ocorra e se forme o gel de síntese de maneira homogênea; em seguida o gel é levado em um reator a um forno a temperaturas na faixa de 100-270°C, para promover e acelerar a cristalização do material. Por essa razão, estas sínteses também são conhecidas como sínteses sol-gel hidrotérmicas.

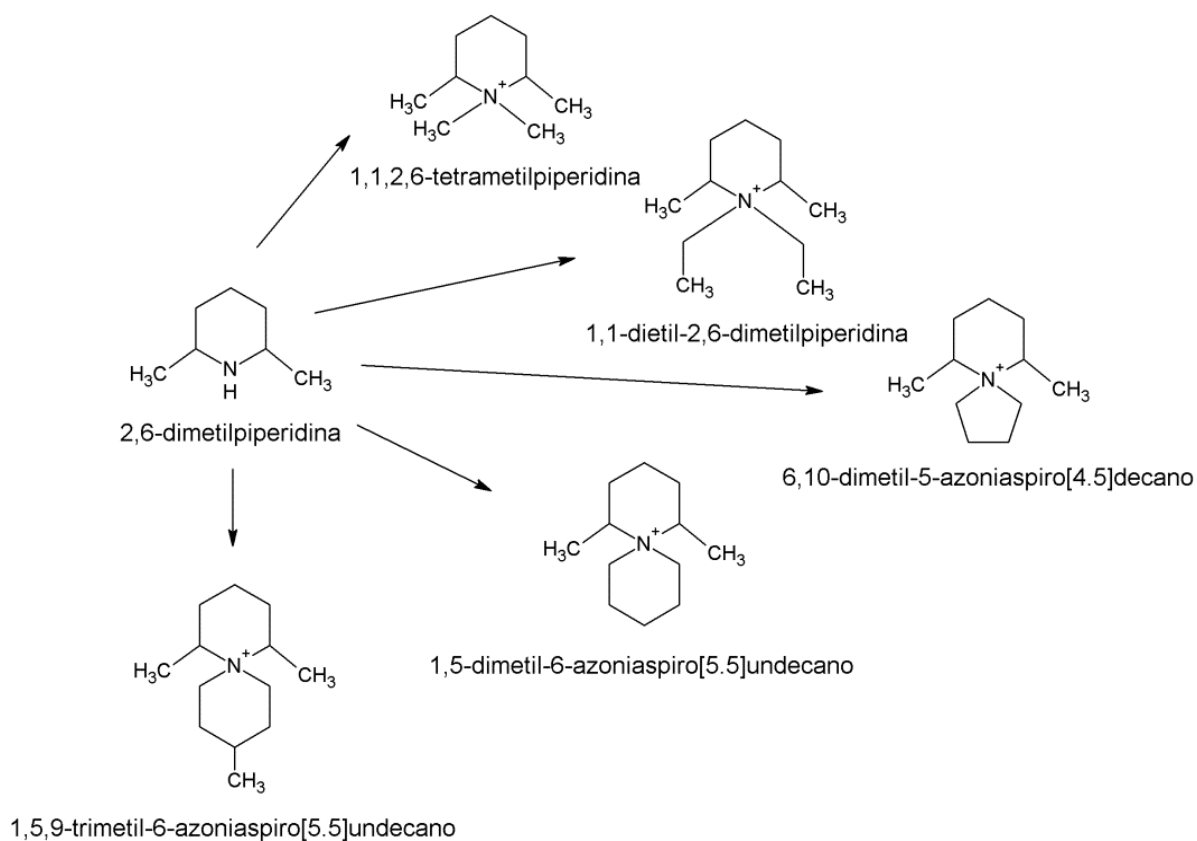
Certas propriedades como a porosidade e o tamanho dos poros de um material de estrutura mista podem ser controladas com o auxílio de moléculas que se tornam direcionadores de estrutura durante a síntese sol-gel. Como o próprio nome sugere, os agentes direcionadores de estrutura atuam, a grosso modo, como

“formas” sobre as quais o gel de polímeros inorgânicos se ajusta durante a síntese sol-gel. Desse modo, quando ocorre a cristalização na fase hidrotermal do processo de síntese, o cristal acaba adquirindo a forma do direcionador, sendo possível, por exemplo, modular possíveis sítios catalíticos e o diâmetro de poros. [102]

Algumas moléculas orgânicas, por exemplo, aminas de cadeia cíclica como a 2,6-dimetil-piperidina, formam uma ótima classe de direcionadores para obtenção de materiais com diâmetro de poros muito bem definido. Há um grande número de moléculas e vários de métodos de síntese de direcionadores orgânicos para produção de materiais com estrutura mista [103-106]; como exemplo, a Figura 10 mostra um esquema que representa possíveis direcionadores orgânicos produzidos a partir da 2,6-dimetil-piperidina.

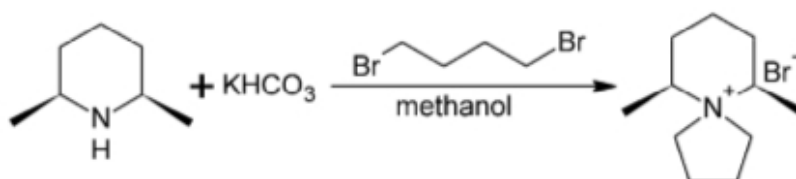
Neste trabalho, foi utilizado apenas um tipo de SDA orgânico, o brometo de 6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, como componente do gel de síntese do cobalto silicato URP3; entretanto, a reação de síntese do SDA utilizado neste trabalho está esquematizada na Figura 11. Um mol de *cis*-2,6-dimetil-piperidina é dissolvido em 170 mL de metanol juntamente com 2 mols de bicarbonato de potássio. Em seguida, é adicionado a este sistema um mol de 1,4-dibromopentano, gota a gota. A mistura reacional é então mantida sob agitação e refluxo por 72 horas. Depois, a mistura é resfriada e o metanol é evaporado em um sistema acoplado a banho de aquecimento e uma bomba de vácuo; ao final do processo, a fase sólida é extraída com clorofórmio.

**Figura 10:** Possíveis SDAs produtos da 2,6-dimetil-piperidina. [102]



Fonte: Adaptado de PAULA, 2012

**Figura 11:** Reação de obtenção do brometo de 6,10-dimetil-5-azoniaspiro [4.5] decano. [102]



Fonte: Adaptado de PAULA, 2012

## 3.2 Síntese do material URP2

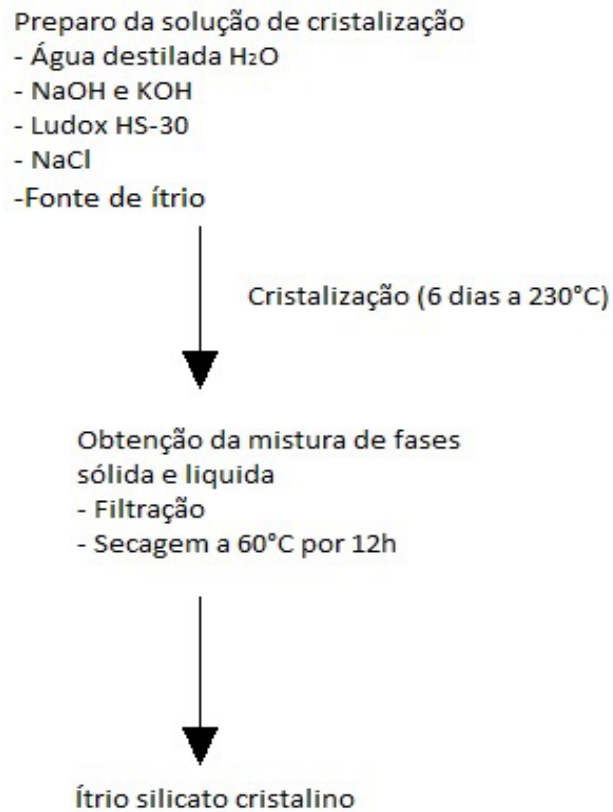
Em geral, as sínteses de ítrio silicatos são feitas a partir de reações sol-gel num meio reacional que contém sais de ítrio, sulfato ou óxido com uma fonte de sílica e ao menos um hidróxido do grupo 1A (NaOH ou KOH); em meio aquoso sob condições hidrotérmicas a temperaturas na faixa de 200-270°C ou através da técnica de fluxo contínuo a alta temperatura, com uma faixa de temperatura mínima ( $T_{\min}$ ) e máxima ( $T_{\max}$ ) variando entre 900°C a 1150°C [48].

Neste trabalho, a síntese tomada como base foi a do material AV-1 [15]; porém, foram utilizadas diferentes fontes de ítrio: o fosfato de ítrio,  $YPO_4$  (Aldrich); o nitrato de ítrio,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich); e o óxido de ítrio,  $Y_2O_3$  (Aldrich). Pretendeu-se, com isto, verificar uma alteração na estrutura cristalina dos materiais produzidos. Como agentes alcalinos, foram utilizados o NaOH (Merck) e o KOH (Synth); a fonte de silício foi a solução de silicato de sódio Ludox HS-30 (27% m/m  $SiO_2$  Aldrich); como agente estabilizador, foi utilizado o NaCl (Aldrich).

O URP2 foi sintetizado utilizando-se 1,05g de  $YPO_4$ ; 0,24g de KOH, 0,39g de NaOH; 0,23g de NaCl; 18,91g de  $H_2O$  e 5,19g de Ludox HS-30. Primeiramente, uma solução (solução A) foi preparada misturando-se 10g de  $H_2O$ , KOH (0,24g) e NaOH (0,39g) sob agitação em agitador magnético até completa dissolução. Em seguida, foram acrescentados à solução A o Ludox HS-30 (5,19g) e o NaCl (0,23g), novamente sob agitação constante, até completa dissolução dos cristais de NaCl. Em seguida, foi preparada outra solução (solução B) com 8,91g de  $H_2O$  e o  $YPO_4$  (1,05 g) sob agitação constante até que o fosfato fosse solubilizado. A última etapa foi misturar as duas soluções, e manter sob agitação por uma hora à temperatura ambiente. O pH da mistura foi medido em 13,31; e o gel resultante apresentou uma coloração branca e textura espessa. Ao final desta etapa, o gel foi então colocado em uma camisa de teflon e depositado em um reator autoclave, mantido em estufa por 6 dias a 230°C. Ao final do tratamento térmico, o valor de pH foi de 13,26. O sólido resultante foi lavado e filtrado com água deionizada a temperatura ambiente, e deixado para secar em uma estufa a 60°C por 12 horas. Depois de macerado, o material ficou com uma textura de pó muito fino. A Figura 12 apresenta um esquema de preparação do material e a Figura 13 apresenta uma imagem do material em seu estágio final.

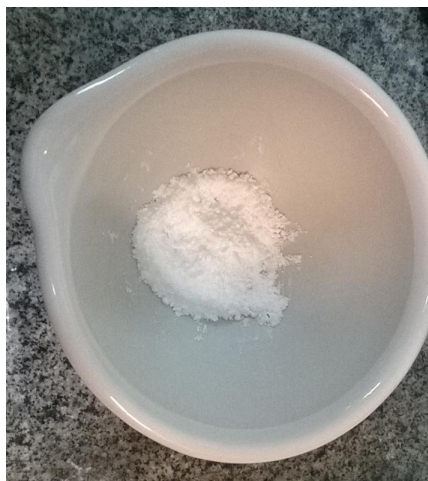


**Figura 12:** Representação esquemática da síntese do material URP2.



Fonte: Próprio autor

**Figura 13:** Imagem do material URP2 após a filtração, secagem e maceração.



Fonte: Próprio autor

Foram sintetizados outros dois ítrio silicatos mudando-se a fonte de ítrio e seguindo o mesmo procedimento acima relatado, denominados DR01 e DR02 respectivamente.

Com relação às sínteses, para o DR01 foram utilizados como reagentes 2,29g de  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ; 0,20g de KOH; 0,37g de NaOH; 0,25g de NaCl; 18,2g de  $H_2O$  e 5,09g de Ludox HS-30. Primeiramente, preparou-se uma mistura de 12g de água com os hidróxidos, em seguida misturou-se o Ludox e o NaCl sob agitação constante. Uma solução foi então preparada misturando-se o nitrato de ítrio em 6,2g de  $H_2O$ . Esta solução de nitrato foi então adicionada à primeira solução e o gel tornou-se branco e espesso, com pH de 11,52. A agitação foi mantida por mais uma hora e depois o gel foi colocado em camisa de teflon e reator autoclave, e o conjunto foi colocado na estufa a 230°C por 6 dias. Novamente, ao final do tratamento, mediu-se o pH que apresentou o valor de 12,10. O material obtido foi lavado com água deionizada à temperatura ambiente e colocado para secar por 12 horas a 60°C. A síntese foi repetida ao menos cinco vezes e os resultados se mantiveram os mesmos.

O ítrio silicato DR02 teve como fonte de ítrio o óxido de ítrio, 0,641g de  $Y_2O_3$ ; 0,19g de KOH; 0,6g de NaOH; 5,09g de Ludox; 0,24g de NaCl e 18,9g de  $H_2O$ . O procedimento para esta síntese é ligeiramente diferente das outras duas. Como o óxido de ítrio é muito pouco solúvel em água, a primeira solução foi preparada com 10,1g de  $H_2O$ ; 0,19g de KOH e 0,6g de NaOH, mantendo-se sob agitação até a dissolução completa da fase sólida dos hidróxidos. Em seguida, acrescentou-se o óxido de ítrio e aumentou-se a agitação até que o óxido estivesse tão solubilizado quanto possível. Uma segunda solução foi preparada com 8,8g de água, o NaCl e o Ludox, mantendo-se sob agitação. Por fim, a solução contendo óxido de ítrio foi acrescentada à solução de Ludox e a mistura tornou-se um gel branco e espesso, sendo necessário aumentar a agitação no agitador magnético. O pH medido nesta etapa foi de 13,53; o gel foi deixado sob agitação por mais uma hora e depois colocado em camisa de teflon e reator autoclave, por 6 dias no forno a 230°C. Ao final do processo, o pH medido foi de 13,56 e o sólido obtido foi filtrado e lavado, depois colocado para secar a 60°C por 12 horas. Esta síntese também foi repetida por mais cinco vezes e os resultados obtidos foram os mesmos.

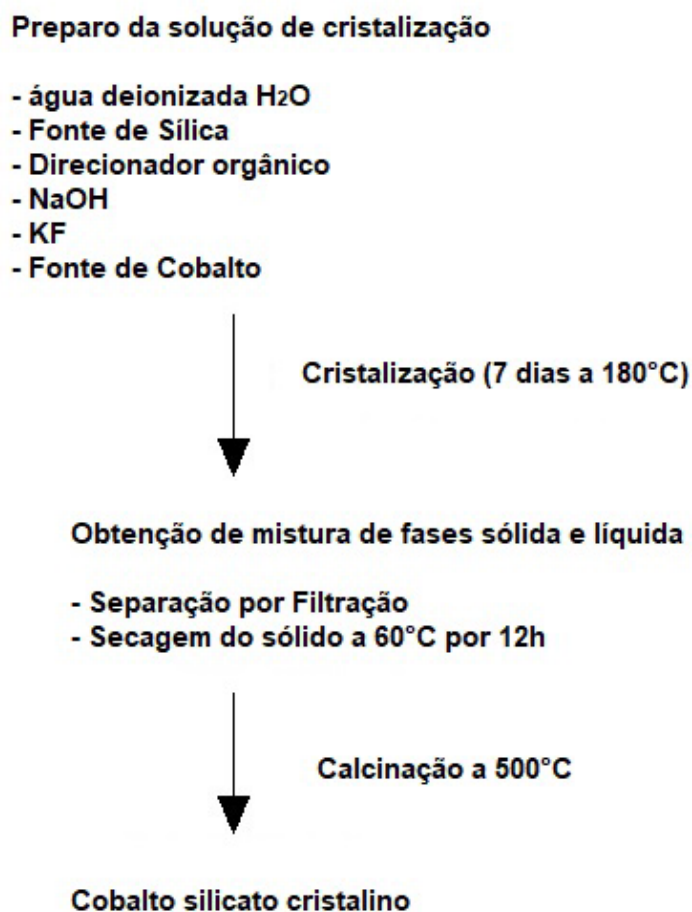
### 3.3 Síntese do URP3

A síntese do cobalto silicato realizada neste trabalho teve como base as sínteses sol-gel com direcionadores orgânicos como descritas na literatura [104, 107, 108], com as devidas mudanças para o sistema em questão. O direcionador de estrutura orgânico serve como molde para que o crescimento do material policristalino seja orientado de maneira controlada.

Em uma síntese sol-gel do cobalto silicato URP3 típica, são utilizados como fonte de cobalto um sal como o  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), podendo também ser qualquer outro tipo de sal inorgânico de cobalto, como cloretos, nitratos; como fonte de silício, foi utilizado o Ludox HS-30 (27% m/m  $\text{SiO}_2$  Aldrich); como agente direcionador de estrutura, foi utilizado o brometo de 6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano; entretanto, outros derivados da 2,6 dimetilpiperidina poderiam ser utilizados (Figura 9); como agente alcalino, foi utilizado o NaOH (Aldrich); e como agente estabilizante, um sal inorgânico como o KF (Merck).

O procedimento de síntese consiste em três partes, como ilustrado na Figura 14. Primeiramente, uma solução foi preparada seguindo a ordem de adição dos componentes, sob agitação constante: 8,49g de  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1,86g de Ludox HS-30 (27% m/m  $\text{SiO}_2$  Aldrich), em seguida 1,05g do direcionador de estrutura; 0,21g de NaOH e por último, após a completa dissolução, 0,57g de KF. A segunda etapa é preparar uma solução contendo 1,23g de  $\text{H}_2\text{O}$  e 0,55g de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; essa solução apresenta uma coloração vermelha forte. Em seguida, esta solução foi misturada à primeira solução e, imediatamente, a cor da mistura tornou-se azul-purpúrea. Com a agitação, um gel homogêneo começou a se formar. Essa mistura foi mantida sob agitação constante por mais uma hora e o pH do gel foi medido em 13,0. A última etapa de síntese foi colocar o gel em um reator hidrotermal e levá-lo para a estufa por 7 dias a  $180^\circ\text{C}$ . Após uma semana, o reator continha duas fases, uma sólida e outra líquida. A fase sólida foi separada por filtração e lavada com água deionizada, em seguida foi colocada para secar em uma estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 12 horas. O sólido resultante possui cor rósea.

**Figura 14:** Representação esquemática da síntese do material URP3.



Fonte: Próprio autor

Após a síntese, o material URP3 ainda está impregnado do direcionador de estrutura. Para retirar a molécula orgânica, foi realizado um tratamento térmico de calcinação em uma mufla, seguindo a seguinte rampa de temperatura: 30 min para elevar a temperatura de 25 a 100°C; mais 30 min para cada intervalo de 100°C até a temperatura final de 500°C. A amostra foi mantida então por mais 3 horas a 500°C e em seguida resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. O material, após a calcinação, adquiriu uma cor roxa escura e manteve a sua estrutura cristalina. A Figura 15 mostra duas amostras de URP3, antes e depois da calcinação.

**Figura 15:** Imagens do material URP3 antes (cor rósea) e após (cor roxa) a calcinação.



Fonte: Próprio autor

### 3.4 Experimentos de Troca Iônica

Os experimentos de troca iônica foram realizados em reatores de teflon adicionando-se 0,5g de ítrio silicato URP2 para cada 15ml de solução salina. Foram utilizadas soluções de  $\text{CdCl}_2$  (0.5M),  $\text{BaCl}_2$  (0.5M),  $\text{SrCl}_2$  (0.5M), e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (0.5M).

O procedimento foi realizado em duas etapas: primeiramente, foi preparada uma mistura contendo a solução salina e o ítrio silicato, que foi mantida sob agitação por 6 horas a temperatura ambiente. Em seguida, essa mistura é mantida vedada em uma estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 18 horas, sem agitação. Ao final do processo, a mistura é separada por filtração e os sólidos resultantes são lavados a temperatura ambiente e em seguida secos a  $50^\circ\text{C}$ .

Durante os procedimentos de troca iônica, foram medidos os valores do pH das misturas para cada solução. Os valores ficaram entre 5,8 e 6,2 para todas as misturas, exceto para a amostra com  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  que apresentou valores entre 4,5 e 5,0.

## Capítulo 4 - Resultados e Discussão: Ítrio silicatos

### 4.1 Resultados da análise química por ICP-OES

As análises químicas elementares para o Si, Y, Na, K, Ba, Cd, Pb e Sr foram determinadas por Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente usando um Spectro ICP-OES modelo Arcos, com digestão das amostras feita por fluorização e fusão alcalina com tetraborato de lítio, seguida de dissolução com ácido nítrico, utilizando aproximadamente 75mg de material para cada amostra. No caso das análises das amostras contendo Pb, não foi possível a digestão total; portanto, foi realizada uma lixiviação com ácido nítrico concentrado e aquecimento a 90°C em bloco digestor e frascos fechados.

Os dados de ICP-OES estão mostrados na Tabela 2. A partir destes resultados, foram calculadas as quantidades molares de ítrio, potássio, sódio e silício presentes na amostra original do material URP2 e, com estes cálculos, foi possível obter a relação molar entre Si e Y, assim como uma proporção na composição química do ítrio silicato URP2. A relação Si/Y para o URP2 é de aproximadamente 3:1; e o material possui a proporção 1,0 K : 6,0 Na : 3,6 Y : 10,5 Si : 42,2 O; sendo que o oxigênio está presente de pelo menos três formas: na estrutura do material, servindo como ponte entre os átomos de Y e Si; também pode estar presente em moléculas de H<sub>2</sub>O, tanto estruturais como externas; e pode estar compondo outros possíveis grupos OH presentes na amostra, como por exemplo os grupos silanol (Si-OH).

**Tabela 2.** Composição química original percentual em massa do ítrio silicato URP2 e percentual dos cátions de compensação presentes nas amostras de URP2 trocadas com Ba, Cd, Pb e Sr. O sinal (\*\*) representa que os elementos não foram medidos nas amostras, e o sinal (---) representa elementos não presentes durante a troca iônica.

Elemento	Porcentagem em massa (1%=10000 ppm)				
	URP2	URP2/Ba	URP2/Cd	URP2/Pb	URP2/Sr
Si	20,79	**	**	**	**
Y	22,29	**	**	**	**
Na	9,87	4,76	1,14	1,38	4,98
K	2,68	1,92	1,03	0,68	2,48
Ba	---	11,08	---	---	---
Cd	---	---	15,72	---	---
Pb	---	---	---	25,08	---
Sr	---	---	---	---	7,58

Os experimentos de troca iônica mostraram que o ítrio silicato URP2 possui grande aplicabilidade como agente adsorvente de metais pesados. Os percentuais de troca foram determinados por ICP-OES e também estão apresentados na Tabela 2. Os dados de ICP-OES indicam que, em relação às concentrações originais de K e Na, os cátions das soluções ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) entram nas posições ocupadas pelo sódio e pelo potássio, visto que quanto maior é a porcentagem em massa do metal trocado, menor é a quantidade de sódio e potássio na amostra. Além disso, o material URP2 apresenta maior seletividade para adsorção do íon

$Pb^{2+}$  (mais de 25% em massa) e do íon  $Cd^{2+}$  (mais de 15% em massa), do que para os íons  $Ba^{2+}$  e  $Sr^{2+}$ , com 11% e 7,5% em massa respectivamente. Para entender essa seletividade, alguns fatores podem ser levados em conta, como por exemplo o tamanho destes íons e a influência do pH. Segundo Niu et al. [109], o pH ótimo para adsorção de íons  $Pb^{2+}$  em solução está na faixa de 4,0 - 5,0; estes valores também são citados na literatura para remoção de chumbo utilizando materiais zeolíticos e biomassa [110].

Com relação à adsorção de Pb, pode-se notar que as quantidades de  $Na^+$  e  $K^+$  caem de 9,87% e 2,68% para 1,38% e 0,68%, respectivamente, indicando que quase todos esses cátions são substituídos. O cádmio  $Cd^{2+}$ , com 15,72% em massa na amostra URP2/Cd, parece substituir preferencialmente o sódio, visto que a porcentagem de sódio nesta amostra é menor ainda que na de URP2/Pb. Para se ter uma base de comparação, a clinoptiolita foi utilizada como agente adsorvente de metais incluindo Cd, Ba e Pb, e apresentou uma ordem de seletividade  $Pb^{2+} = Ba^{2+} \gg Cd^{2+}$ , sendo que outros metais também foram testados como o  $Zn^{2+}$  e o  $Cu^{2+}$  que apresentaram resultados melhores do que para o cádmio [110]. Ahmed et al. [94] reportaram o uso de zeólitas Na Y para remoção de cádmio e chumbo, além de níquel e cobre, e obtiveram uma seletividade do tipo  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ .

Devido aos resultados da adsorção serem mais seletivos para os íons de cádmio e chumbo, o desenvolvimento deste trabalho foi direcionado de modo a investigar as propriedades do ítrio silicato URP2 antes e após a troca iônica com estes dois metais. Assim, além da caracterização das amostras de material puro, várias caracterizações foram focadas para os materiais URP2/Cd e URP2/Pb.

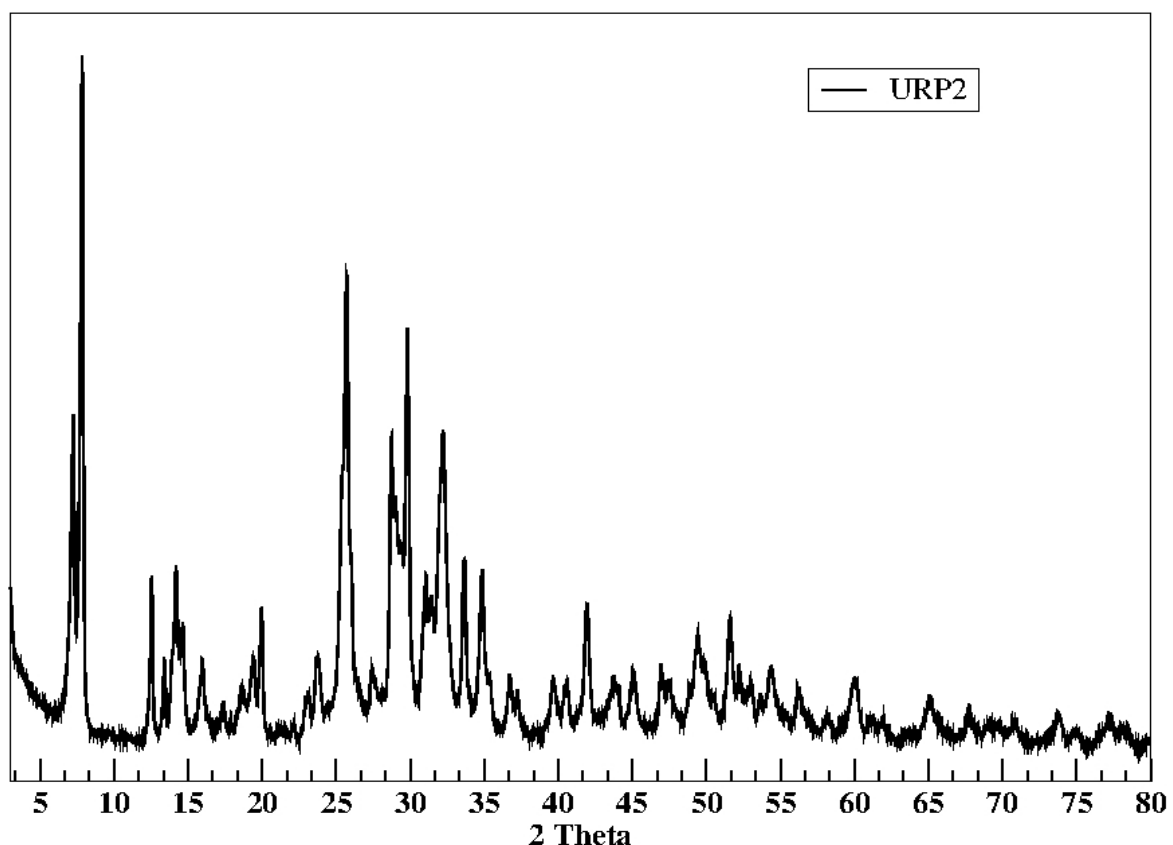
## 4.2 Análise dos resultados de DRX

As análises de difração de raios-X de pó (DRX) foram realizadas em difratômetro Rigaku Miniflex II operando em 30 kV e 15 mA, utilizando filtro de níquel e radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os padrões de difração foram obtidos utilizando-se uma faixa de  $2\theta$  de  $3^\circ$  até  $80^\circ$  com o goniômetro a uma taxa de  $2^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ ; para as análises de step-scan, a taxa do goniômetro foi de  $0,1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ .

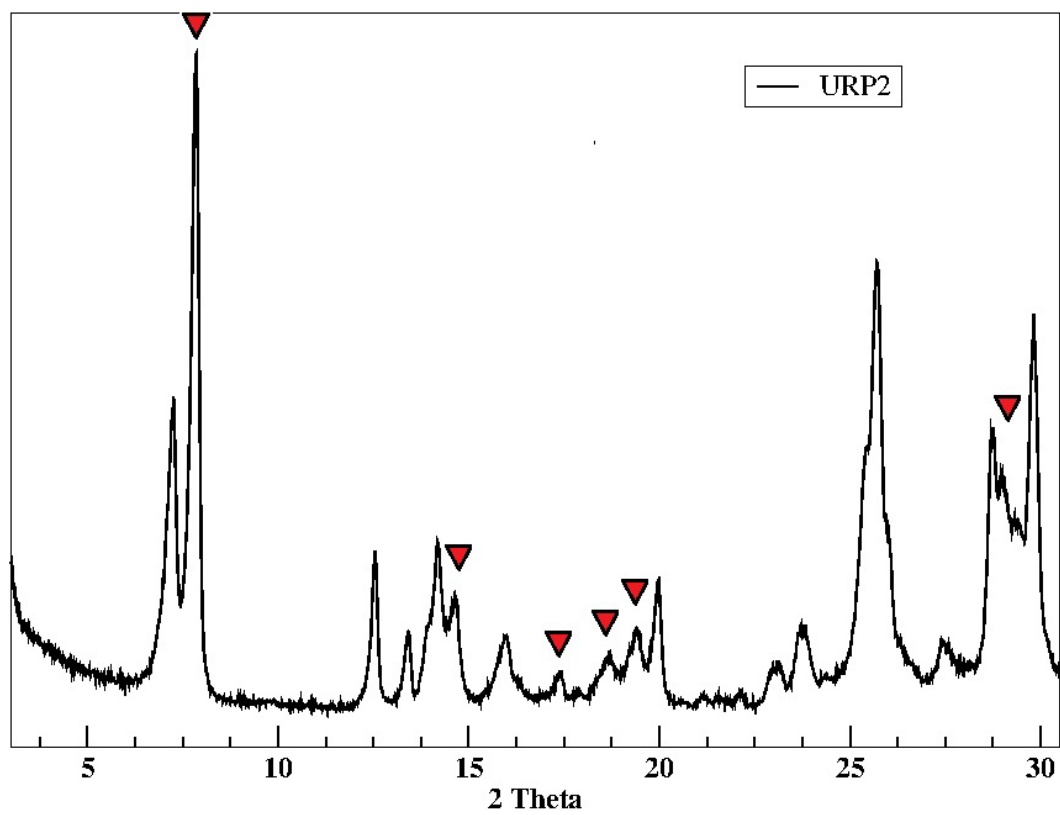


A Figura 16 apresenta o difratograma de raios-X do material URP2, coletado utilizando-se a técnica de step-scan, seguido de duas ampliações. Os resultados mostram que este material é um polimorfo sintético do mineral natural monteregianita [39], e também possui picos em comum com o material AV-1 [15]; que estão explicitados na Figura 16. Foi realizada a indexação desta amostra, com figura de mérito de 11, utilizando-se a ferramenta THREOR. A célula unitária calculada para o URP2 apresenta simetria monoclinica, com parâmetros  $a = 13,26 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,25 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,37 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 114,76^\circ$  e  $\gamma = 90^\circ$ . As distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) e os valores de  $2\theta$  utilizados na indexação estão apresentados na Tabela 3. O volume da célula unitária calculado é de  $1378,25 \text{ \AA}^3$ . Segundo Ghose et al [39], a monteregianita apresenta simetria monoclinica, pseudo-ortorrômbica, com parâmetros  $a = 9,512 \text{ \AA}$ ;  $b = 23,956 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,617 \text{ \AA}$ ; e  $\beta = 93,85^\circ$ , com um volume total de  $2186,5 \text{ \AA}^3$ . Estes mesmos valores são utilizados por Rocha et al. para definir e calcular a estrutura do AV-1 [15].

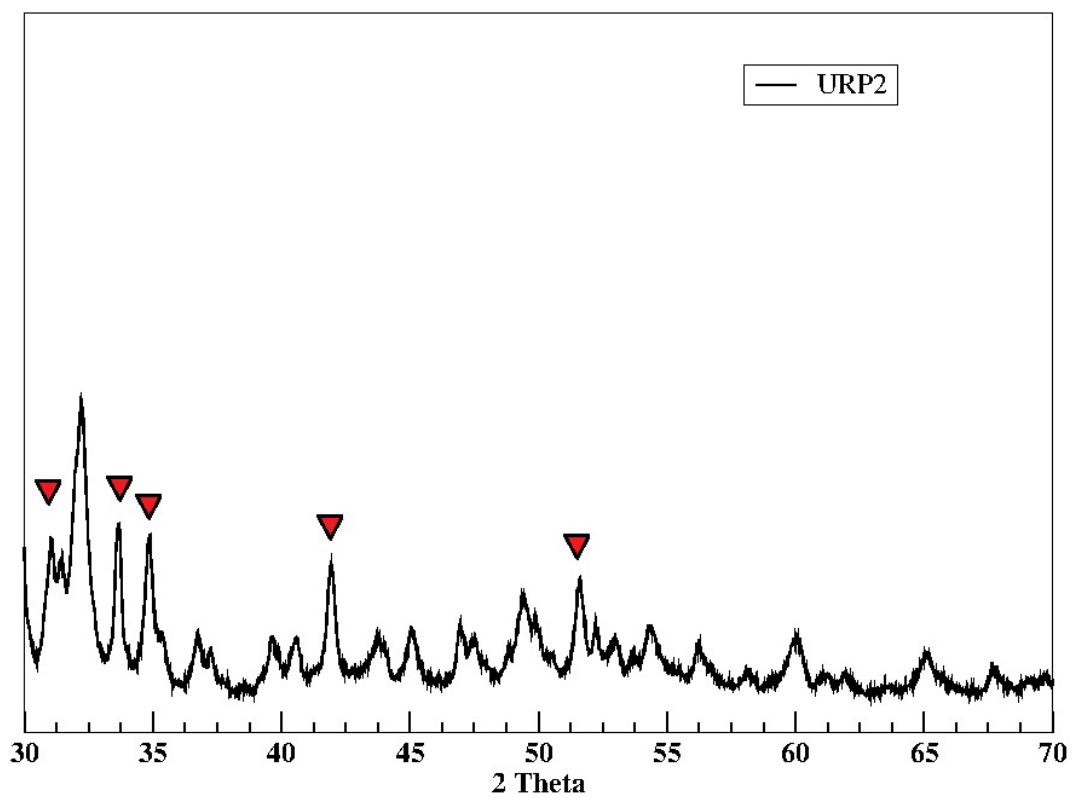
**Figura 16:** Difratograma de raios-X para o ítrio silicato URP2. As figuras (a) e (b) mostram os picos próprios do URP2 que são inéditos na monteregianita e AV-1.



(a)



(b)

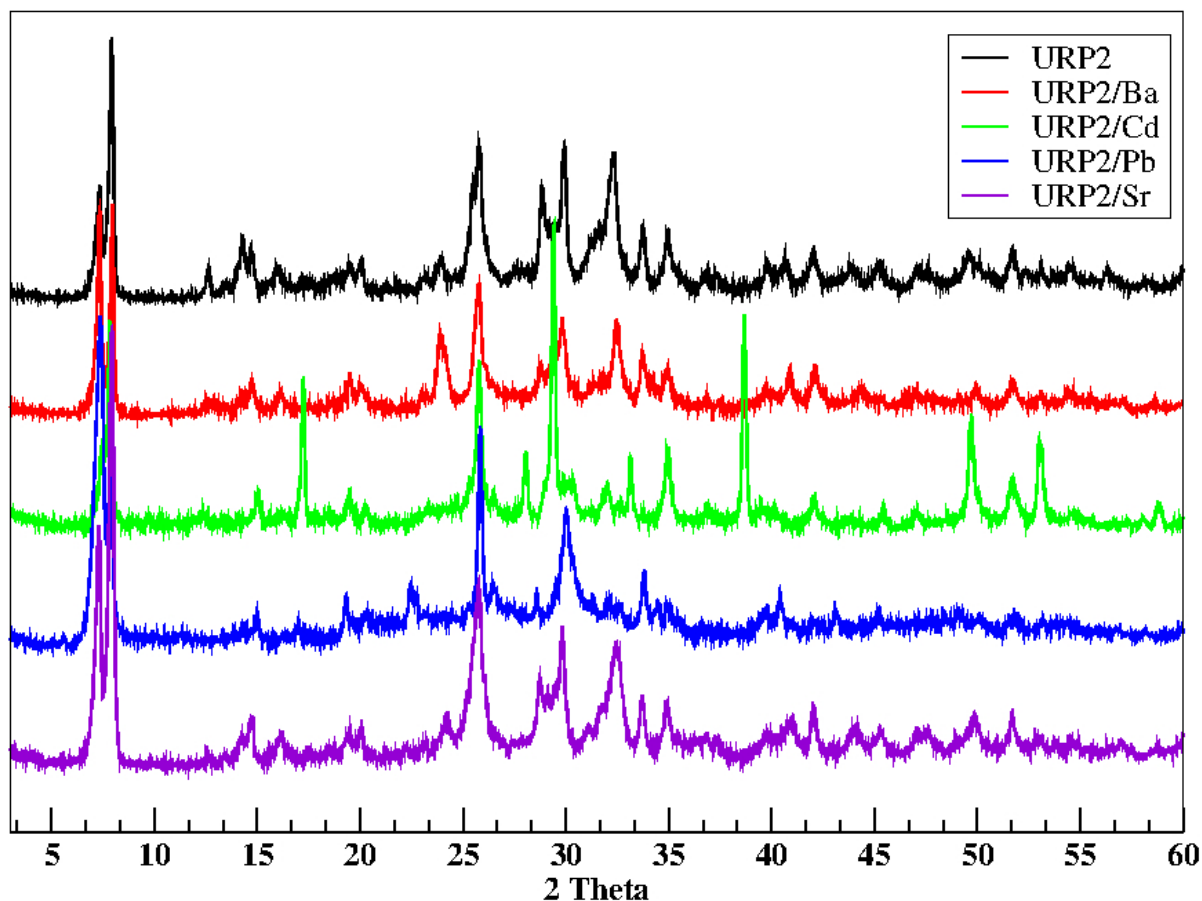


**Tabela 3:** Valores dos ângulos de difração, das distâncias e dos parâmetros (h,k,l) para o ítrio silicato URP2.

<b>2<math>\theta</math> (graus)</b>	<b>d<sub>hkl</sub> (Å)</b>	<b>(h, k, l)</b>
7,34	12,03	(1, 0, 0)
7,86	11,24	(-1, 0, 1)
12,59	7,02	(0, 0, 1)
13,45	6,58	(1, 0, 1)
14,28	6,20	(-1, 0, 2)
20,03	4,43	(-3, 0, 2)
25,81	3,45	(-4, 0, 2)
28,73	3,10	(2, 1, 2)
29,88	2,99	(1, 3, 0)
33,76	2,65	(3, 0, 2)
34,90	2,56	(-2, 2, 4)
42,10	2,14	(4, 1, 2)
51,71	1,76	(0, 3, 5)

Ghose [39] demonstrou que a monteregianita apresenta oito diferentes posições na célula unitária ocupadas por átomos de silício com coordenação tetraédrica; um sítio de ítrio com coordenação octaédrica; dois sítios de potássio que atuam como cátions de compensação e três sítios de sódio, dos quais pelo menos dois também integram a estrutura interna com coordenação octaédrica [39]. O Apêndice A contém a tabela apresentada por Ghose et al. com todas as posições ocupadas pelos grupos atômicos na monteregianita. Assumindo que o URP2 também tenha uma estrutura similar à da monteregianita, como se pode notar a partir da indexação, devem existir posições externas à estrutura (ao menos um sítio de sódio e dois de potássio) que podem estar associadas a cátions de compensação e serem trocadas por cátions livres em solução. Dessa maneira, podemos estabelecer parâmetros comparativos com a monteregianita a partir dos resultados de DRX das amostras trocadas.

**Figura 17:** Difratomogramas de DRX comparativos das amostras de URP2 trocadas com Ba, Cd, Pb e Sr.



A Figura 17 mostra os resultados de DRX para as amostras trocadas com Ba, Cd, Pb e Sr, respectivamente. Como se pode notar, de maneira geral, houve uma atenuação na intensidade de alguns dos picos de difração, para valores de  $2\theta$  acima de  $10^\circ$  para todas as amostras; isso indica que a presença dos íons trocados altera a maneira como a interação com os raios-x ocorre durante a incidência do feixe, fazendo com que parte dessa radiação seja espalhada com intensidade maior ou menor. O mesmo se pode dizer do aumento na intensidade do pico antes de  $10^\circ$ , também relacionado à presença dos cátions pesados no lugar dos cátions de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , e indicativo de que a troca aconteceu. Como se pode notar a partir dos dados de ICP-OES, as maiores taxas de adsorção estão relacionadas a maiores mudanças no difratograma de raios-X.

A amostra submetida à troca com a solução de bário, denominada URP2/Ba, apresenta praticamente todos os mesmos picos de difração que a URP2, com

pequeno aumento de intensidade nos picos em aproximadamente  $7^\circ$  e  $24^\circ$ , e uma leve diminuição nos picos centrais em torno de  $30^\circ$ . A amostra que foi trocada com estrôncio (URP2/Sr), por sua vez, apresenta pouca diminuição de intensidade, resultando em praticamente o mesmo difratograma que o material original URP2; salvo um aumento nos picos anteriores ao  $10^\circ$ , único indicativo de que a troca ocorreu. Foram realizadas novas indexações após a troca com bário; a célula unitária calculada apresentou estrutura monoclinica de parâmetros  $a = 11,39 \text{ \AA}$ ;  $b = 24,22 \text{ \AA}$  e  $c = 3,85 \text{ \AA}$ ; com  $\beta = 102^\circ$ .

A amostra trocada com chumbo, denominada URP2/Pb, apresentou grande mudança no difratograma após o processo de troca iônica. Houve uma diminuição drástica na intensidade dos picos na região central, nas faixas de  $2\theta$  igual a  $10\text{-}25^\circ$  e de  $28\text{-}35^\circ$ , sendo que vários picos menores foram inclusive eliminados. Isso indica que houve uma grande adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  e consequente dessorção de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  de tal maneira que os planos de difração foram afetados pela presença do novo cátion, como já pode ser visto pelos resultados de ICP-OES. Contudo, a estrutura ainda parece permanecer a mesma, apenas com leve mudança nos parâmetros, o que pode ser verificado por meio dos cálculos de indexação utilizando o software THREOR; a célula unitária manteve-se como monoclinica, de parâmetros  $a = 14,26 \text{ \AA}$ ;  $b = 22,44 \text{ \AA}$  e  $c = 5,98 \text{ \AA}$  e o ângulo  $\beta = 98,45^\circ$ . O volume calculado da célula unitária para esta amostra foi de  $1894,3 \text{ \AA}^3$ ; que é um pouco maior do que o calculado para a amostra pura de URP2.

Para a amostra de URP2/Cd, entretanto, a Figura 17 mostra que houve o aparecimento de dois picos intensos de difração que não estavam presentes no difratograma do URP2: um em  $17,21^\circ$  e o outro em  $38,63^\circ$ , que parecem estar relacionados diretamente à presença do cádmio interagindo com a estrutura cristalina. Essa mudança pode ter originado um novo material, tendo em vista que possivelmente o cádmio substituiu átomos de sódio que integravam a estrutura cristalina do URP2, visto que a porcentagem em massa de sódio diminuiu muito na amostra, como ficou mostrado na seção anterior. Os parâmetros da célula unitária para esta amostra com Cd foram:  $a = 11,88 \text{ \AA}$ ;  $b = 10,25 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,92 \text{ \AA}$  e  $\beta = 94,31^\circ$ , com volume calculado de  $963,53 \text{ \AA}^3$ ; valor menor do que o apresentado pelos cálculos para a amostra pura de URP2.

Uma primeira abordagem para tentar explicar o comportamento da estrutura do URP2 diante das trocas iônicas é pensar nos grupos que estão sendo trocados a

nível estrutural, ou seja o sódio e o potássio. Segundo Ghose et al., como se pode ver no Apêndice A desta tese, o sódio aparece em dois grupos Na(1), com número de ocupação incompleto de 0,95 e o par Na(2A) e Na(2B) com números de ocupação 0,47 e 0,45, respectivamente. O sódio aparece compondo a estrutura, na montregianita, ligado ao silício e ao ítrio, com coordenação octaédrica. Dessa maneira, visto que o sódio está sendo substituído no processo de troca iônica, os íons de cádmio e chumbo podem estar entrando nas posições ocupadas pelo sódio na parte interna da estrutura. Estariam assim compondo a célula unitária do material, o que pode ser a causa do aparecimento dos picos no difratograma do URP2/Cd. No caso do potássio, a montregianita apresenta dois sítios de número de ocupação incompleto, K(1) e K(2), com ocupações respectivas de 0,62 e 0,38. O potássio apresenta-se na estrutura como cátion de compensação com coordenação poliédrica. Sendo assim, a substituição do potássio não deveria mudar drasticamente a estrutura interna do material. Isso é o que provavelmente ocorre com as amostras URP2/Ba e URP2/Sr; apesar de haver uma diminuição na porcentagem em massa de sódio, provavelmente apenas posições que não afetam a estrutura foram trocadas.

### **4.3 Análises de MAS-RMN dos núcleos de $^{29}\text{Si}$ e $^{89}\text{Y}$**

Para continuar a análise e tentar estabelecer um modelo para o comportamento do URP2, é necessário verificar os sítios de silício e ítrio, e o melhor meio para isso é através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear dos núcleos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{89}\text{Y}$ .

Os experimentos de  $^{29}\text{Si}$ -RMN foram realizados em um espectrômetro da Bruker Avance III 400 MHz, com dois canais, no Laboratório Multiusuários deste instituto. Os espectros foram obtidos a 79,5 MHz em um campo magnético de 9,4 T a temperatura ambiente, utilizando pulsos de  $90^\circ$  com duração de  $4\mu\text{s}$ , tempo de espera de 10s, 4096 médias, 32kHz de largura espectral e 4096 pontos. O deslocamento químico foi obtido usando um padrão secundário de kaolin em -91.5 ppm.

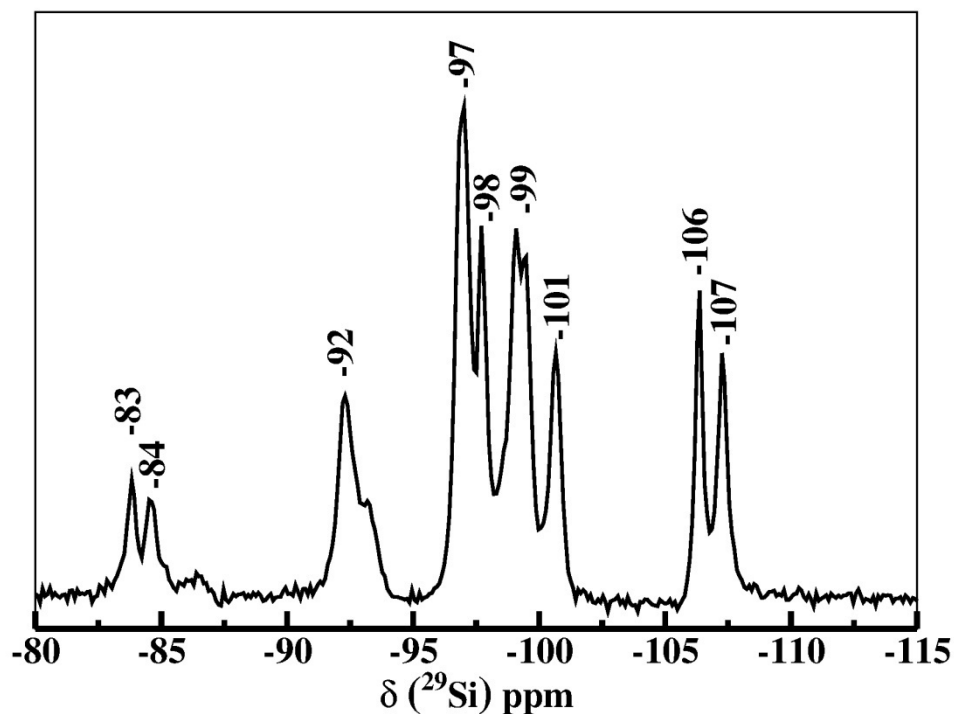
Os experimentos de  $^{89}\text{Y}$ -MAS-RMN foram realizados pelo professor Dr. Christian Jaeger no Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) em Berlin, Alemanha; com a colaboração da professora Dr. G. Scholtz da Universidade de Humboldt-University - Berlin. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro Bruker 400MHz com uma sonda de 7mm (*low gamma*). Para obter o espectro de  $^{89}\text{Y}$  foi utilizada uma referência interna de  $\text{YF}_3$  aplicando um pulso de  $90^\circ$  de duração de 10,5 us. Os deslocamentos químicos foram referenciados em relação ao  $\text{YF}_3$  com ressonância centrada em -108,7 ppm. Os experimentos de rotação no ângulo mágico MAS foram realizados com velocidade de rotação de 5 kHz, sendo que não foi necessário o desacoplamento de hidrogênio, porque o acoplamento de dipolo heteronuclear é insignificante devido à grande distância internuclear entre os átomos  $^{89}\text{Y}$  -  $^1\text{H}$  e pequena razão giromagnética do  $^{89}\text{Y}$ . Para a amostra de URP2 foram realizados três espectros: com tempo de repetição de 120s, e 1280 médias; 240s e 1280; 30s e 1782 respectivamente, todos somados ao final. Para a amostra URP2/Cd, foi realizada uma medida com tempo de repetição de 120s e 2650 médias. Para o URP2/Pb, foram realizados e somados dois espectros adquiridos e somados, de 240s com 2560 médias e 120s com 2560 médias.

A Figura 18 apresenta o espectro de ressonância do núcleo  $^{29}\text{Si}$  para o material URP2. O espectro de  $^{29}\text{Si}$  mostra quatro grupos de ressonâncias nas faixas -82 a -87 ppm; -91 a -94 ppm; -96 a -102 ppm e -105 a -108 ppm, relacionados aos deslocamentos químicos que a presença do ítrio e do sódio na estrutura causa aos sítios de silício. A interpretação dos deslocamentos químicos nesse espectro é bastante difícil, devido à natureza policristalina e irregular da estrutura, somada a isso a falta de referências na literatura com relação a dados de ressonância para este tipo de material. Os valores -107 e -106 ppm estão relacionados aos sítios Si(4Si), ou seja, átomos de Si ligados por meio de ligação com o O a outros quatro Si; na monteregianita são relacionados aos silícios Si(4) e Si(1), respectivamente [15] (Apêndice A). O deslocamento em -101 ppm pode ser associado ao sítio Si(3Si, 1Y), segundo Rocha [15], e esse sítio corresponde ao Si(6) da monteregianita. Os valores -98 e -99 ppm correspondem aos silícios que estão ligados a um ítrio e dois sódios Si(2Na, 1Y), relacionados aos sítios Si(2A)/Si(2B) e Si(5A)/Si(5B) respectivamente e o -97 ppm possivelmente corresponde ao sítio restante Si(3) da monteregianita. O resultado novo aqui está nos deslocamentos químicos em -92 e em -84 e -83, faixas que não aparecem no espectro apresentado por Rocha para o

seu material AV-1 [15]. Possivelmente, o URP2 apresenta mais sítios de silício do que a monteregianita, ligados à presença de mais sítios de ítrio, o que poderia explicar os picos de difração presentes no difratograma de raios-X do URP2. Para tentar confirmar esta hipótese, foram realizadas medidas de ressonância para o núcleo de  $^{89}\text{Y}$ , e cujos resultados estão apresentados na Figura 19.

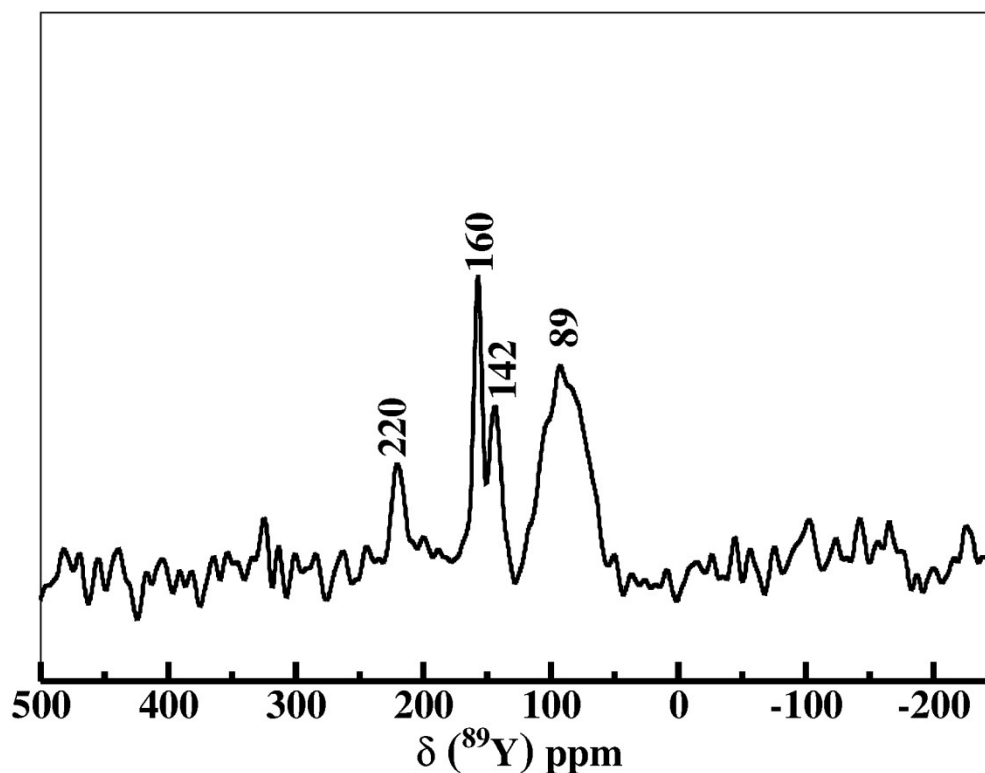
Como se pode notar, o espectro de ressonância de  $^{89}\text{Y}$  apresenta três faixas de deslocamento químico em 89 ppm, 142 e 160 ppm e 220 ppm. A monteregianita apresenta (Apêndice A) apenas um sítio de ítrio com coordenação octaédrica (seis ligações com O), que poderia ser aqui associado ao valor 89 ppm de acordo com a literatura [111]. Assim, os deslocamentos em 142 e 160 podem estar associados a sítios de ítrio na estrutura, que sejam próprios do material URP2. O mesmo pode ser dito da faixa em 220 ppm. Segundo a literatura, o deslocamento químico aumenta conforme o número de coordenação do ítrio diminui [112].

**Figura 18:** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS-RMN para o URP2.





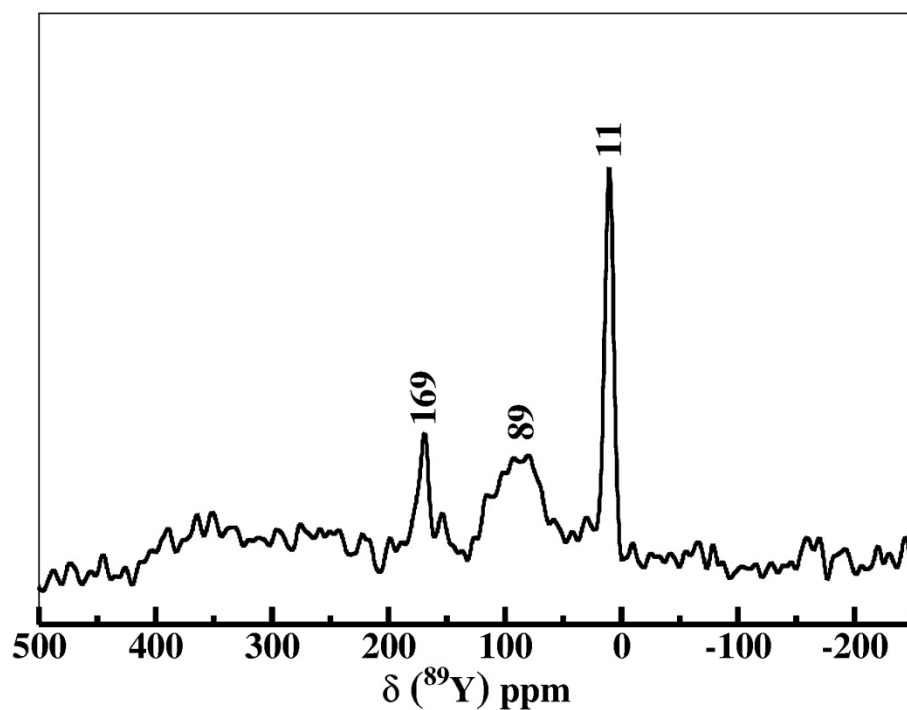
**Figura 19:** Espectro de  $^{89}\text{Y}$  MAS-RMN para o URP2.



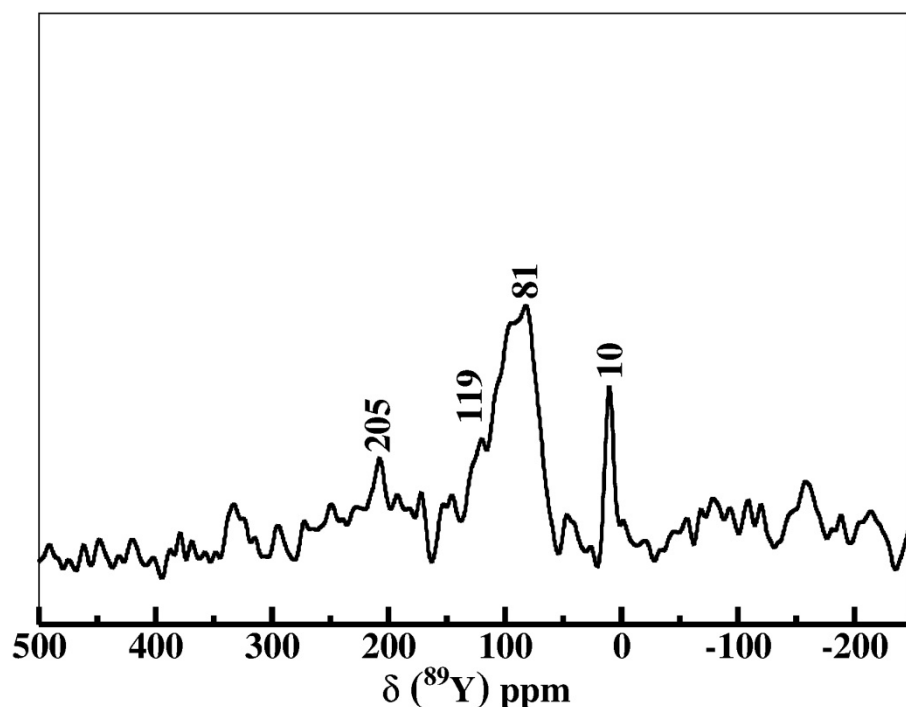
Sendo assim, podemos associar os valores de deslocamento químico em 220 ppm, 160 e 142 ppm a possíveis ítrios com coordenação menor que a do ítrio octaédrico presente na monteregianita. Possivelmente, existem sódios ligados a esses ítrios por meio de ligações de oxigênio e o espectro de ressonância deve apresentar mudanças após as trocas com o cádmio e o chumbo. Nas Figuras 20 e 21 estão apresentados os espectros de ressonância para as amostras URP2/Cd e URP2/Pb. Há uma mudança com relação ao espectro do URP2 devido ao aparecimento de um deslocamento em 11 ppm, claramente devido à troca iônica com o Cd e em 10 ppm devido à troca com o Pb. Se esses metais entram nas posições ocupadas pelo sódio na estrutura, essa mudança acarreta uma diferença no comportamento de ressonância dos núcleos de Y. A faixa em 89 ppm se mantém na amostra de URP2/Cd e é deslocada levemente para 81 ppm na amostra URP2/Pb, o que indica que os sítios de ítrio octaédricos ainda estão presentes na estrutura cristalina. O que difere as duas ressonâncias são os comportamentos dos sítios em 169 ppm no URP2/Cd e 205 ppm no URP2/Pb, que parecem ser os

mesmos que os deslocamentos 160 ppm e 220 ppm na amostra de URP2. Ao que parece, o cádmio e o chumbo se ligam em sítios diferentes de ítrio, no lugar do sódio que havia antes da troca. Se for assim, poderíamos conjecturar que estes deslocamentos químicos são relativos a sítios de ítrio ligados a sódio e possivelmente silício próprios do material URP2; e que o cádmio e o chumbo se ligam preferencialmente a esses sítios, fazendo com que o deslocamento químico se altere. Isso ajudaria a explicar os outros sítios de silício que aparecem no espectro de  $^{29}\text{Si}$  para o URP2; aqueles sítios podem ser atribuídos a silícios ligados a estes sítios de ítrio.

**Figura 20:** Espectro de ressonância para o URP2/Cd



**Figura 21:** Espectro de ressonância para o URP2/Pb.



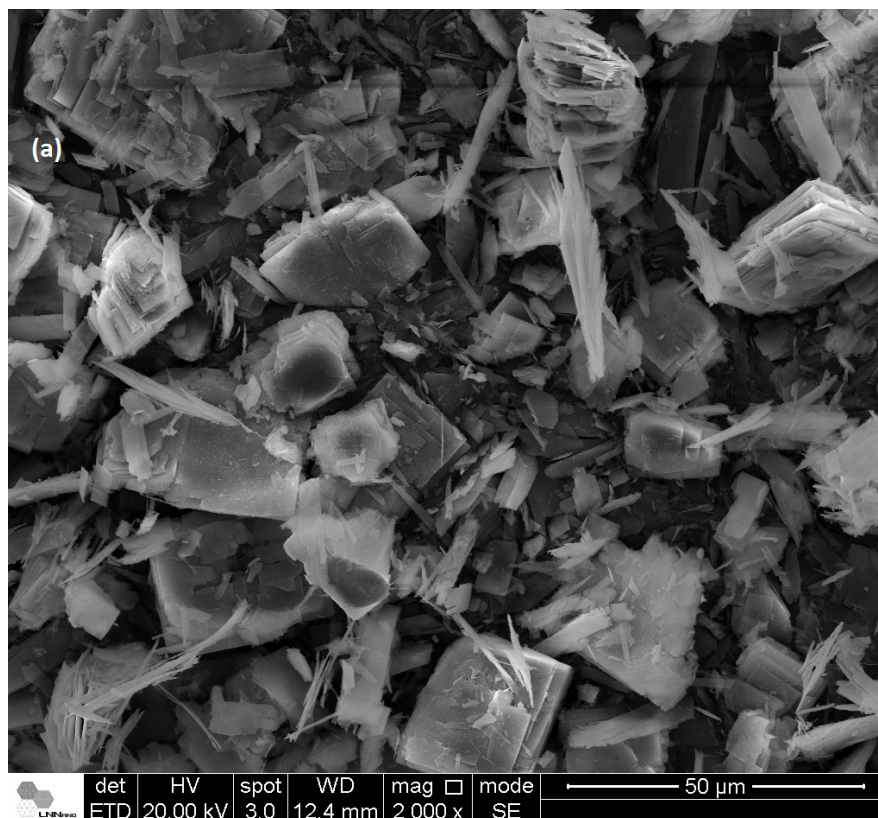
#### 4.4 Análise dos resultados de MEV/EDS

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram registradas parte em Campinas - SP, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia LNNano (CNPEM–Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais), em um instrumento Phillips XL30 FEG, operando com um feixe de elétrons regulável para tensões de 5 a 25 kV; e parte em São Carlos - SP, no LCE-DEMa da UFSCar, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Inspect S50, com feixe de elétrons submetidos a uma tensão de 25kV.

A Figura 22 mostra, em imagens de microscopia eletrônica de varredura em duas diferentes ampliações, a morfologia típica do ítrio silicato URP2 que apresenta ao menos duas fases diferentes. Tipicamente, este material é formado por placas geminadas que se sobrepõem para compor estruturas de forma tetragonal, com espessuras de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , ou como um agregado de placas formando estruturas maiores, com tamanho entre 10  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ .

A Figura 23 apresenta o espectro de EDS para o URP2, que especifica de maneira qualitativa sua composição química superficial. O material apresentou taxas similares de Y e Si, (24% e 22% em massa; 6,32% e 18,27% em porcentagem atômica) e porcentagens atômicas de K e Na de 1,91% e 9,97%, respectivamente. Uma pequena banda de Cl pode ser observada, de porcentagem 0,35% em massa, provavelmente devido a cloretos que possam ter sobrado na superfície do material após o processo de lavagem, mas que não integram a composição química do material. A banda de O indica as pontes de oxigênio entre os componentes metálicos da estrutura. Os resultados de EDS confirmam a composição química esperada para o ítrio silicato sintetizado.

**Figura 22:** Imagens de MEV do material URP2. (a) ampliação de 2000x. (b) Região da amostra com ampliação de 15000x.



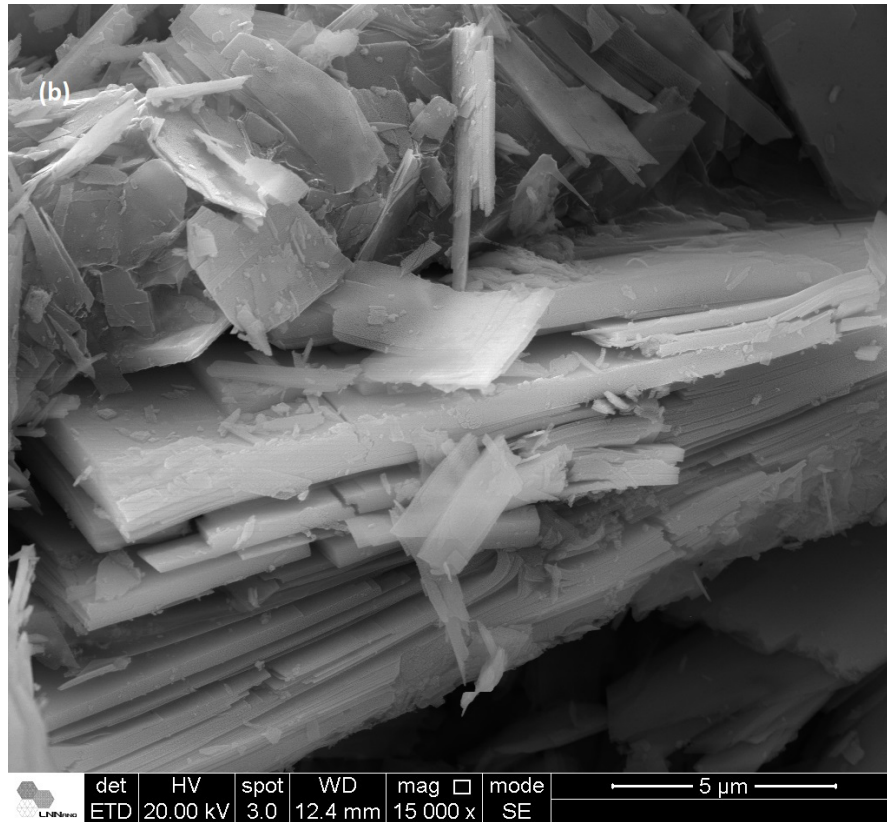
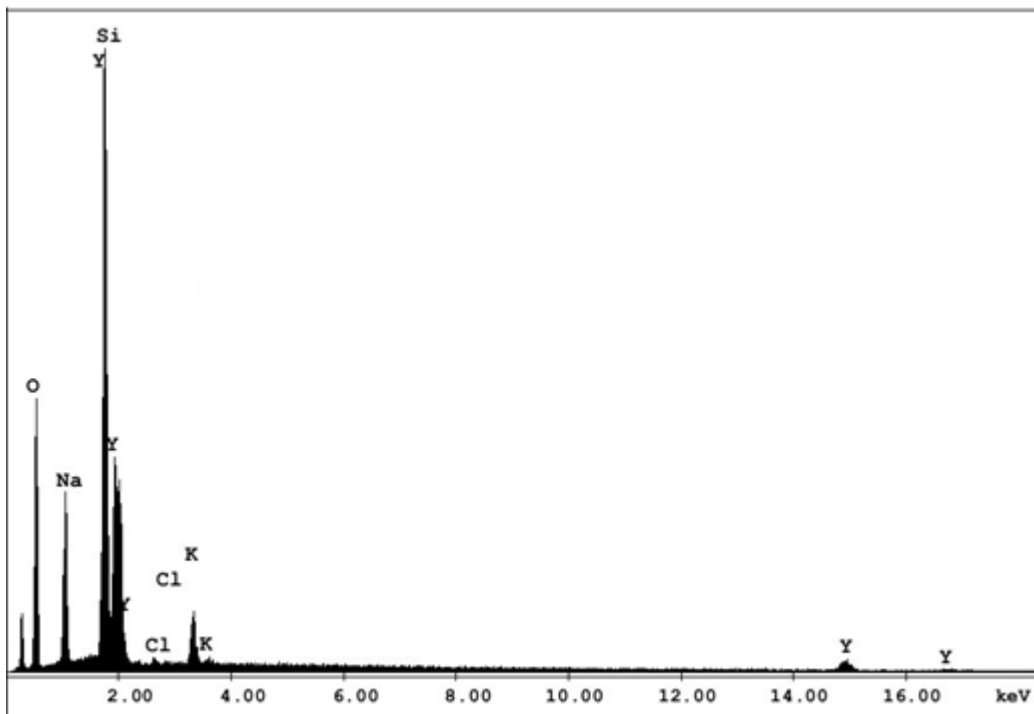
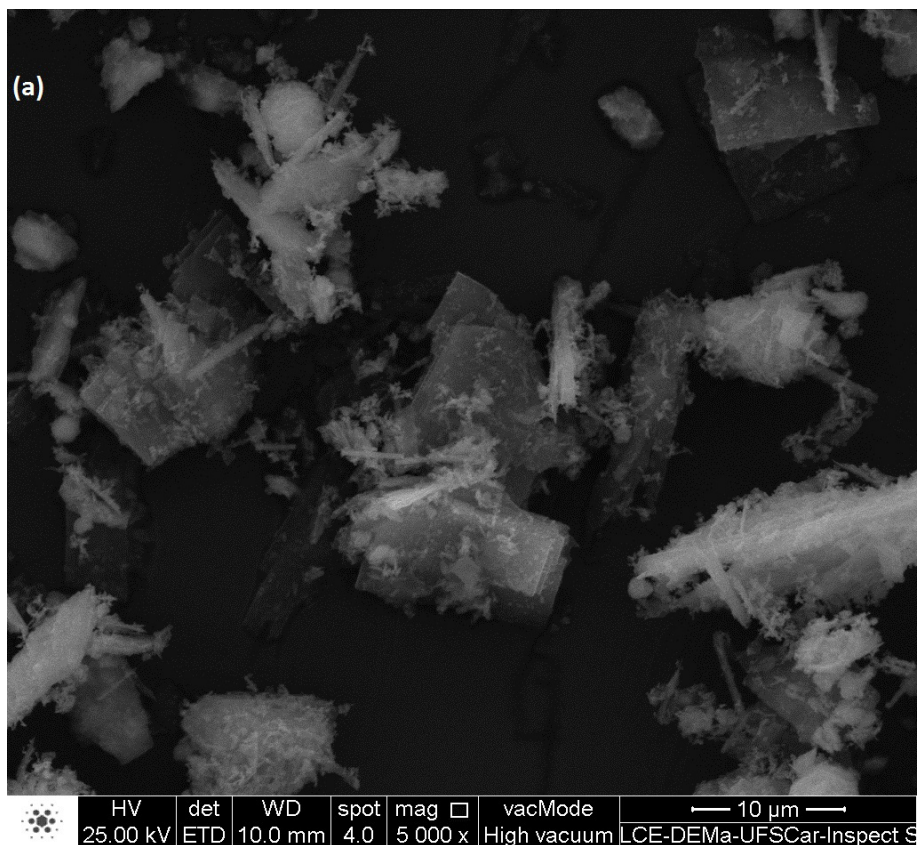


Figura 23: Espectrograma de EDS para o URP2.



As Figuras 24 e 25 mostram as micrografias das amostras trocadas com Cd e com Pb, respectivamente. Como se pode notar, houve algumas pequenas mudanças na morfologia com o aparecimento de grânulos sobre as placas, porém, como um todo, ela se mantém como aglomerado de placas germinadas e formas poligonais. No caso do URP2/Cd, o aumento da imagem permite a visualização de pequenos aglomerados em forma de agulhas e polígonos da ordem de 10  $\mu\text{m}$  de comprimento. Para o URP2/Pb, essa morfologia granular é ainda mais acentuada, possivelmente devido à maior adsorção de Pb na troca iônica apresentada nos dados de ICP-OES.

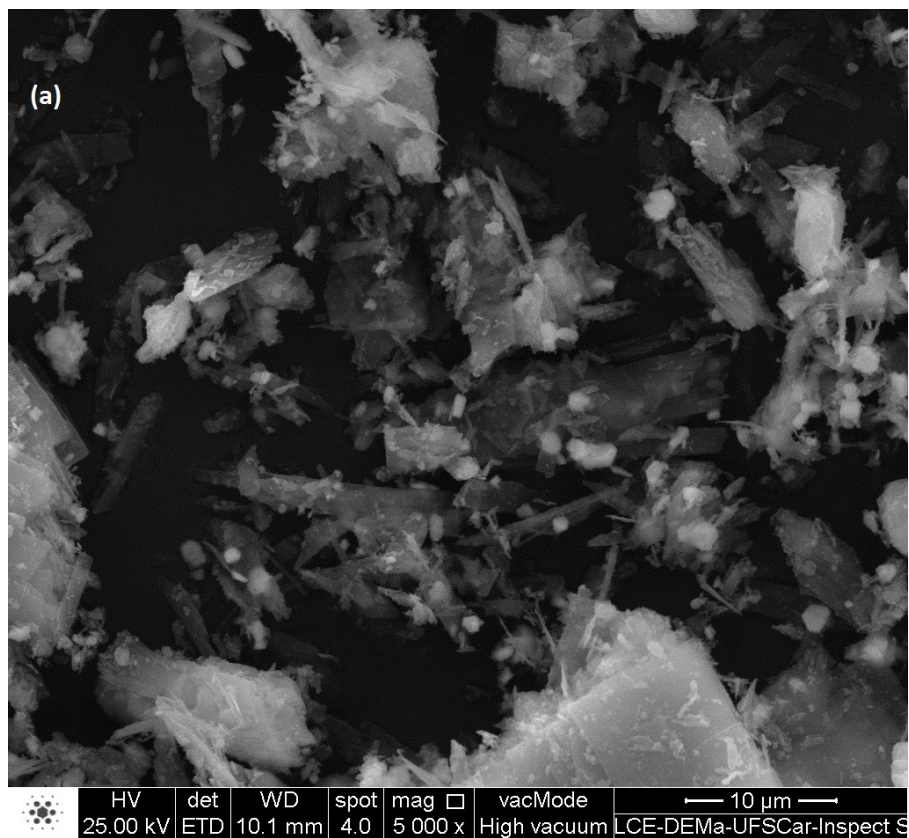
**Figura 24:** Imagens de Micrografia eletrônica de varredura da amostra de URP2/Cd. (a) ampliação de 5000x; (b) ampliação de 10000x.

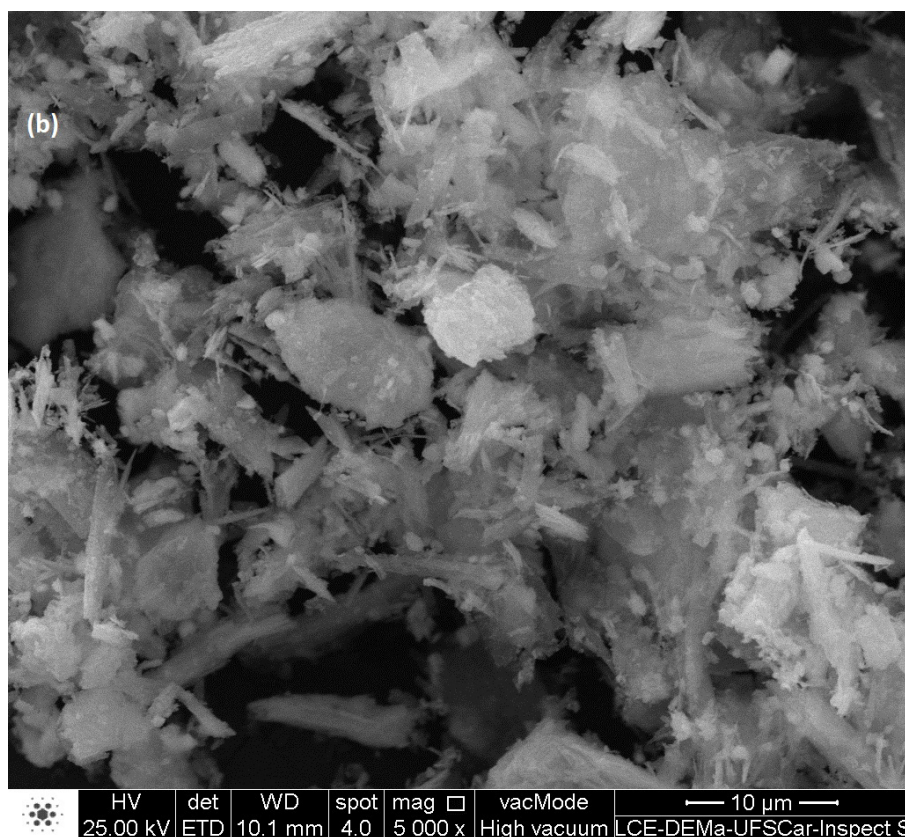






**Figura 25:** Imagens de Micrografia eletrônica de varredura da amostra de URP2/Pb. As imagens (a) e (b) são regiões diferentes da amostra com a mesma ampliação.





## 4.5 Resultados das análises de FT-IR e de área superficial pelo método de BET

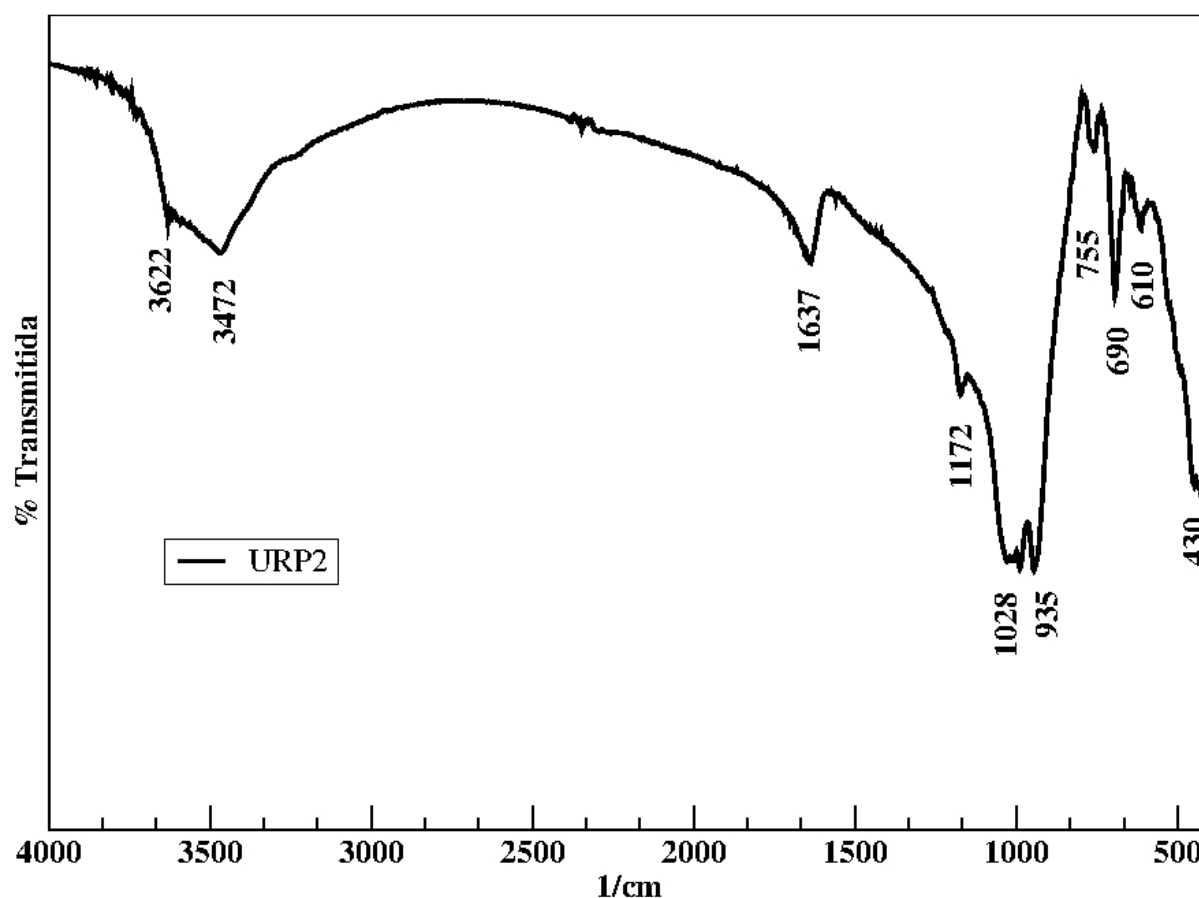
As análises de espectrometria de infravermelho foram realizadas em um Espectrômetro Shimadzu IRTracer-100; as amostras foram analisadas com 32 scans e capacidade de resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  entre os comprimentos de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  usando a técnica de pellet de KBr.

O espectro de transmissão de FT-IR para o URP2 está apresentado na Figura 26. A faixa entre  $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  é associada à vibração de estiramento dos grupos O-H interagindo com componentes externos à estrutura; podendo estar associados a moléculas de água que circundam os cátions de compensação, como é o caso da banda em  $3472\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $3622\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a grupos -OH ligados ao Si, formando silanol, na parte externa da estrutura do material. A banda em  $1637\text{ cm}^{-1}$  está associada ao dobramento H-O-H das



moléculas de água internas à rede estrutural, segundo Rocha et al. [15]. As bandas em 1172, 1028 e 935  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas aos estiramentos assimétricos entre os átomos presentes na estrutura; enquanto que as bandas em 755, 690 e 610  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos simétricos. A banda em 430 $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de dobramento no tetraedro de  $\text{SiO}_4$  nos sítios de silício Si(4Si).

**Figura 26:** Espectrograma de transmissão no infravermelho do ítrio silicato URP2.



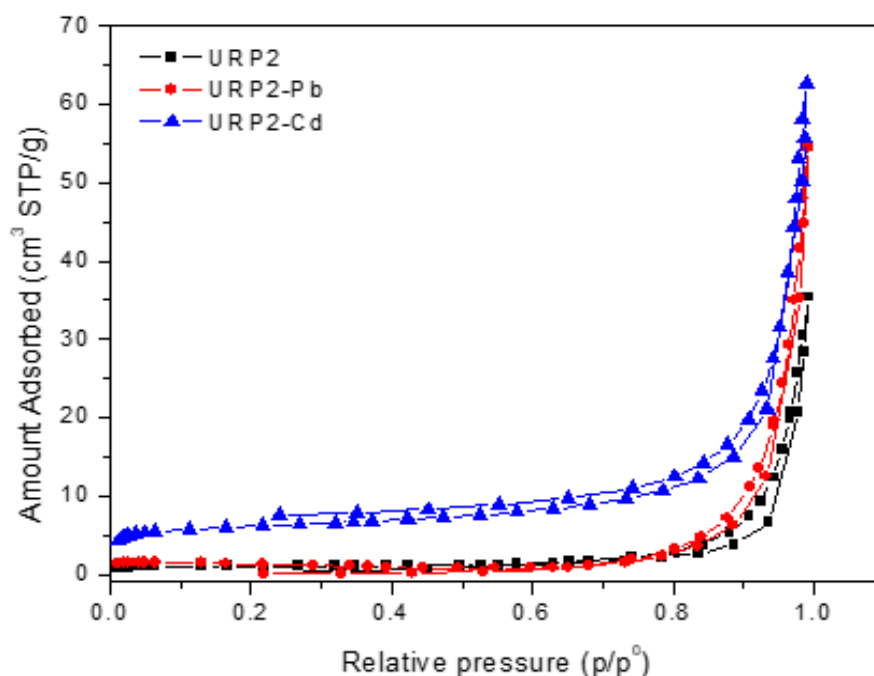
As análises de BET foram realizadas a  $-196^{\circ}\text{C}$  em um analisador de adsorção Micromeritics modelo ASAP 2020; para isso, aproximadamente 0,2g de amostra foi submetida ao fluxo de gás a  $150^{\circ}\text{C}$  por 24h e em seguida analisadas pelo método de BET. O volume total de poro foi calculado com base na quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvido.

A Figura 27 em conjunto com a Tabela 4 mostram os resultados de BET para o URP2 em comparação com os resultados para as amostras trocadas com Cd e

Pb. As três amostras apresentaram isotermas tipo II com histerese H3; típicos de materiais macroporosos. O URP2 e o URP2/Pb apresentaram uma área de superfície de  $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , enquanto que o URP2/Cd apresentou um valor de  $19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , o que significou um aumento considerável da área de superfície. Isso pode estar relacionado à diminuição do volume calculado da célula unitária para este material.

O comprimento de poro para o URP2 é de 70 nm, ao passo que nas amostras trocadas esse valor muda para 20 nm no caso do URP2/Cd e 121 nm para o URP2/Pb. Isto está relacionado diretamente com a variação na célula unitária apresentada pelo URP2 após as trocas iônicas; a diminuição do volume da célula unitária provoca uma diminuição do comprimento de poro, no caso da amostra trocada com cádmio; enquanto que na amostra trocada com chumbo, há um ligeiro aumento no comprimento de poro relacionado com o aumento de volume da célula unitária para o URP2/Pb. No entanto, os resultados de BET mostram que há um aumento do volume total de poro após as trocas iônicas.

**Figura 27:** Resultado da análise da área superficial por adsorção de  $\text{N}_2$  para o URP2.



**Tabela 4:** Resultados de BET para as amostras de ítrio silicato URP2.

<b>Material</b>	<b>Área de superfície BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume total de poro (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Comprimento de poro (nm)</b>
URP-2	3 ± 1	0.054 ± 0.01	70.0
URP2-Cd	19 ± 1	0.097 ± 0.01	20.0
URP2-Pb	2.8 ± 1	0.084 ± 0.01	121.5

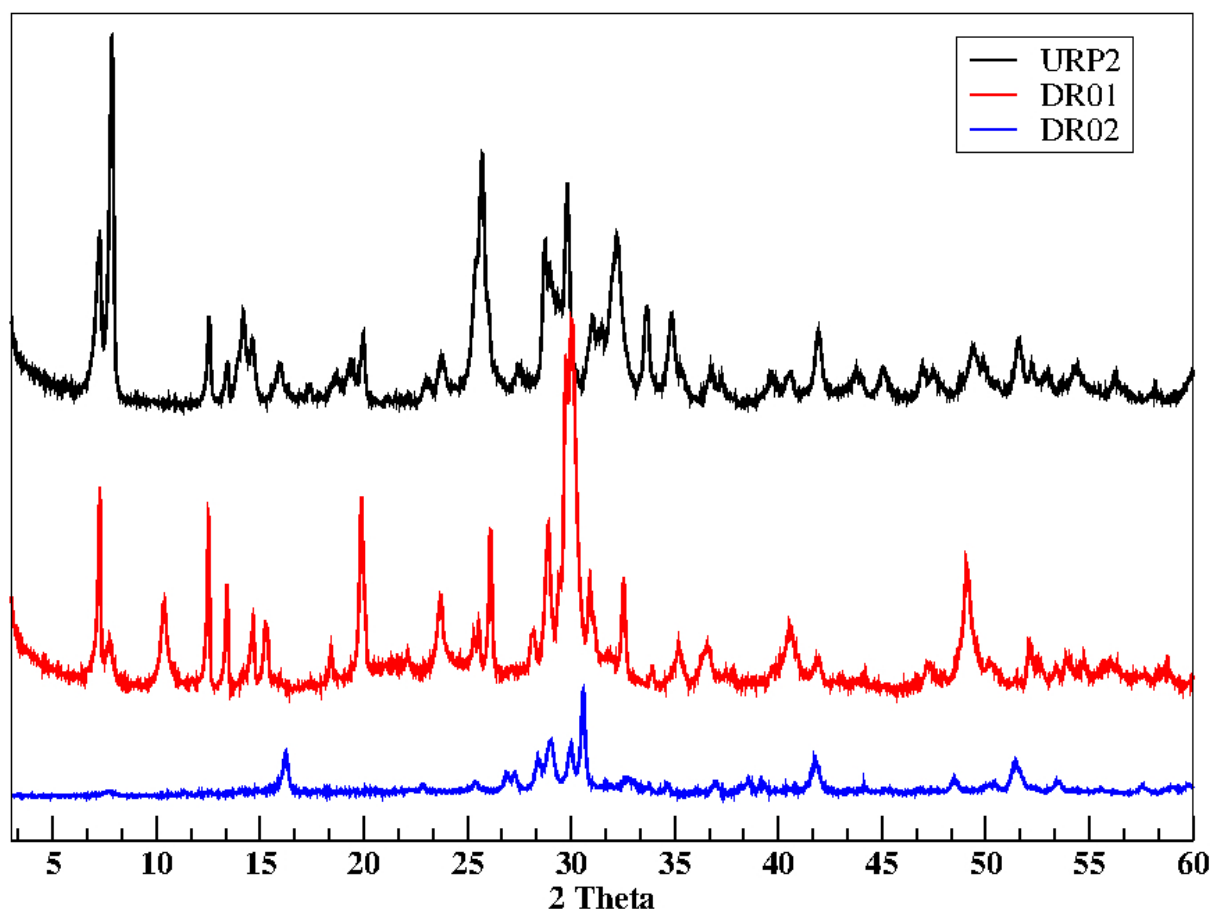
## 4.6 Resultados comparativos para outros ítrio silicatos sintetizados

Foram sintetizados outros dois ítrio silicatos, denominados DR01 e DR02, variando-se a fonte de ítrio e seguindo o procedimento de síntese descrito na seção 3.2. Infelizmente, não houve tempo suficiente neste trabalho de doutoramento para uma investigação tão detalhada destes materiais como foi a do URP2; porém, os resultados aqui apresentados podem servir como base para perspectivas futuras de pesquisa. A Figura 28 apresenta os difratogramas de raios-X dos materiais DR01 e DR02 em comparação com o URP2.

Com relação ao DR01, apenas o pico mais próximo de  $2\theta = 10^\circ$  não está presente no difratograma do material AV-1 [15]. Provavelmente, este pico é devido a uma fase distinta que aparece no DR01, ou pode ser devido a uma impureza; pode-se verificar a presença de pequenas quantidades de material amorfo, devido ao alargamento do trecho entre 22 e 35°. A célula unitária calculada foi definida como monoclinica, com parâmetros  $a = 12,19 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,90 \text{ \AA}$ ; e  $c = 11,60 \text{ \AA}$ ; e  $\beta = 92,26^\circ$ ; um valor de  $\beta$  muito próximo do obtido para a célula unitária do AV-1 [15]. Em comparação com o URP2, a célula unitária do DR01 é ligeiramente menor,

apresentando um volume calculado de  $1258 \text{ \AA}^3$ . As distâncias interplanares calculadas para este material foram respectivamente: 12,16; 8,55; 7,07; 6,04; 5,80; 4,45; 3,75; 3,48; 3,41; 3,08; 2,97; e 1,85 Å. Comparando este ítrio silicato com o URP2, pode-se dizer que o DR01 possui uma estrutura um pouco menos heterogênea e mais similar à do ítrio silicato AV-1.

**Figura 28:** Difratomogramas de raios-X das amostras DR01 e DR02 em comparação com o ítrio silicato URP2.

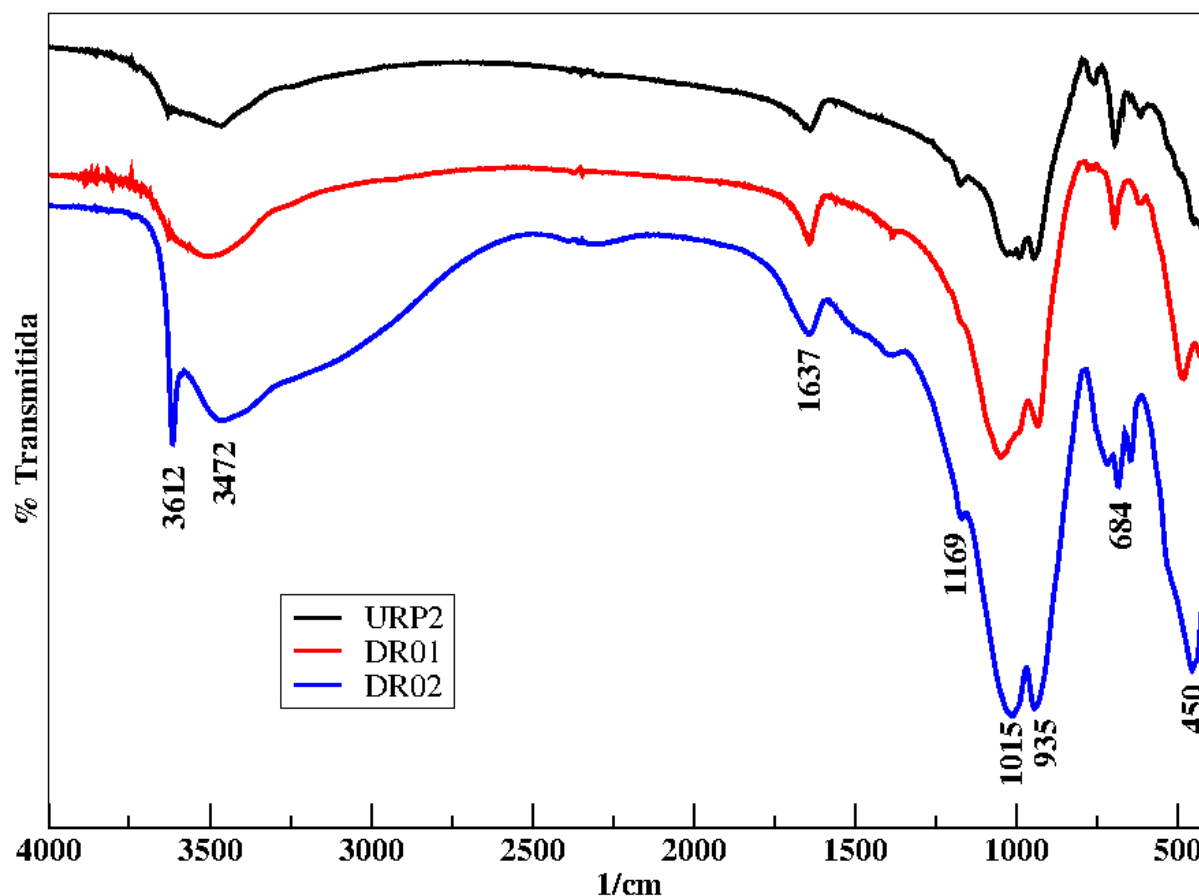


Por outro lado, para o material DR02 existem mudanças no difratograma que o tornam um material completamente diferente do AV-1 e do URP2, a começar pela ausência de picos de difração nas faixas em  $2\theta$  igual a  $5-10^\circ$  e  $20-25^\circ$ , sendo que aparece apenas um único pico em  $16^\circ$ . O pico mais intenso, assim como para o DR01, aparece próximo ao  $30-31^\circ$ ; porém há um número menor de faixas em que aparecem sinais de interferência, o que sugere que o material possui um número menor de fases distintas. Os parâmetros da célula unitária foram calculados em  $a = 14,96 \text{ \AA}$ ;  $b = 10,94 \text{ \AA}$  e  $c = 3,50 \text{ \AA}$ ; com  $\beta = 95,86^\circ$ ; o que descreve uma simetria

monoclínica. As distâncias interplanares calculadas são, respectivamente, 5,47; 3,32; 3,31; 3,28; 3,26; 3,14; 3,07; 2,98; 2,92; 2,73; 2,33; 2,29; 2,16; 1,87; 1,77Å. Estas distâncias sugerem uma maior compactação da estrutura cristalina, embora ainda permaneça complexa e heterogênea. Mais um indício desta compactação é o valor do volume calculado da célula unitária, que foi de 570 Å<sup>3</sup>.

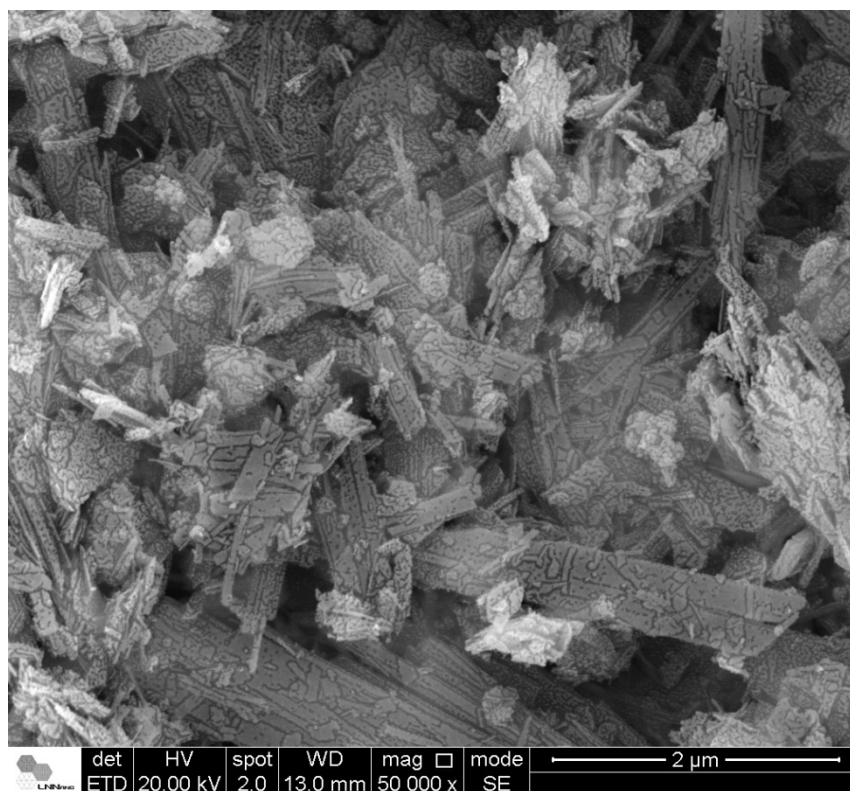
A Figura 29 apresenta a comparação entre os espectros de transmissão no infravermelho dos três ítrio silicatos e os resultados mostram que os três possuem bandas muito parecidas, o que sugere apenas pequenas mudanças com relação às ligações presentes na estrutura dos três materiais. Dentre as diferenças pode ser notada a banda em 3612 cm<sup>-1</sup>, muito acentuada no material DR02, que pode ser associada à presença de grupos silanol [97] em zeólitas. Os três materiais apresentam a banda em 1637 cm<sup>-1</sup>, associada, segundo Rocha [15], ao dobramento das moléculas de H<sub>2</sub>O intraestruturais.

**Figura 29:** Espectro de transmissão no infravermelho para as amostras de ítrio silicato URP2, DR01 e DR02.

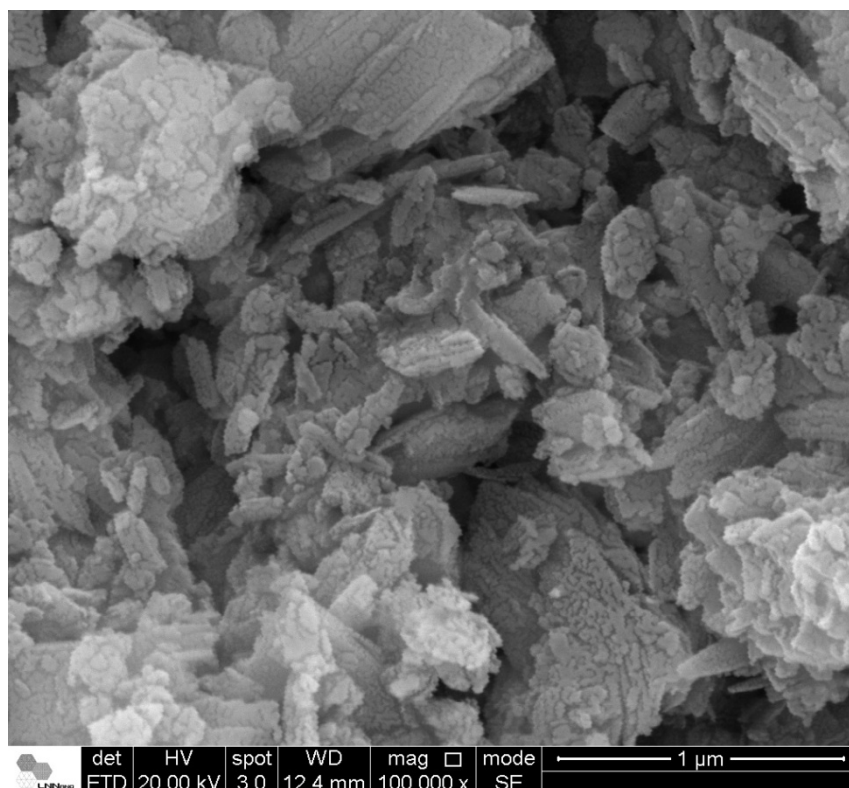


As Figuras 30 e 31 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os ítrio silicatos DR01 e DR02, respectivamente. O DR01 apresenta uma morfologia com duas fases diferentes, porém bem definidas entre si. A primeira fase apresenta-se como fios de comprimento da ordem de 2  $\mu\text{m}$ ; estes se sobrepõem a um aglomerado de placas rugosas, com dimensões que variam de 1  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$ . A morfologia típica do DR02 pode ser descrita como um conjunto de estruturas rugosas de tamanho individual da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , formando aglomerados de até 5  $\mu\text{m}$  de largura. Nota-se que as unidades que formam as estruturas maiores parecem ser compostas de unidades ainda menores, o que parece confirmar a compactação da célula unitária proposta nos cálculos da indexação.

**Figura 30:** Micrografia de eletrônica de varredura relativa ao ítrio silicato DR01.



**Figura 31:** Micrografia eletrônica de varredura do ítrio silicato DR02.



Os materiais DR01 e DR02 também foram testados seguindo o procedimento de troca iônica proposto na seção 3.4, mas apenas com os íons cádmio e chumbo, para verificar se a alta capacidade de troca com esses íons se manteria nestes ítrio silicatos, e os resultados foram analisados por ICP-OES. Para o DR01, a composição elementar calculada a partir dos resultados da análise química foi de 1K : 8,3Na : 15,3Si : 4,7Y : 62,5O. A relação Si/Y calculada para este material foi de aproximadamente  $Si/Y = 3,25 : 1$ . Após os experimentos de troca iônica, os materiais DR01/Cd e DR01/Pb perdem grande parte dos íons de  $Na^+$  e adsorvem os íons de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  das soluções, de modo que, assim como no DR01, há uma maior troca de íons de sódio do que de potássio, devido à sua maior presença na estrutura. A porcentagem inicial de sódio na amostra era de 9,25% e para o potássio era de 1,88%. Após a troca iônica com cádmio, os valores em massa para o sódio e o potássio ficaram em 2,60% e 1,43%, respectivamente, enquanto que a porcentagem em massa de íons de cádmio adsorvidos foi de 10,58%. Para a troca iônica com os íons de chumbo, a adsorção se mostrou maior que para o cádmio, resultando em um valor de 15,35% em massa, ao passo que as concentrações de

Na e K ficaram em 1,20% e 1,05%. Se também admitirmos uma estrutura similar à da monteregianita para o ítrio silicato DR01, então é possível que os íons de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  ocupem as posições ocupadas pelo sódio e potássio na estrutura e como cátions de compensação, assim como ocorre no URP2, embora este tenha apresentado uma melhor taxa de adsorção para ambos os íons do que o DR01.

Com relação ao DR02, sua composição química calculada foi 0,1 K : 2,6 Na : 2,5 Y : 4,2 Si: 17,9 O. A relação Si/Y para este ítrio silicato é quase de 1,7:1; o que significa muitos átomos de ítrio por átomo de silício, em comparação com o URP2 e o DR01. Com relação aos resultados da troca iônica, pode-se dizer que o material DR02 não apresentou tanta diferença em termos de seletividade entre o Pb e o Cd como os outros dois materiais testados; sendo que a porcentagem de Cd ficou em 9,75% e para o Pb, 10,20%. As porcentagens em massa de sódio no material caíram de 8,71% para 6,64%, na troca com Cd e para 5,62% na troca com o Pb; enquanto que a porcentagem de potássio cai de 0,57% para 0,25% e 0,03%, respectivamente com relação às trocas com Cd e Pb. Nota-se que este material DR02 possui uma quantidade muito menor de potássio em sua composição do que os materiais URP2 e DR01, e além disso, o potássio é praticamente todo substituído durante a troca iônica, especialmente pelo chumbo. Chama a atenção a quantidade de sódio trocada, o que permite a hipótese de que, provavelmente, não deve haver troca de sódios que compõem a estrutura neste material, como acontece com o URP2 e com o DR01. Isto pode ser devido à maior compactação da estrutura deste ítrio silicato, com relação aos outros. Para se estabelecer um modelo mais concreto seria necessária uma investigação maior das propriedades deste material, o que abre caminho para perspectivas futuras de pesquisa com estes dois ítrio silicatos.



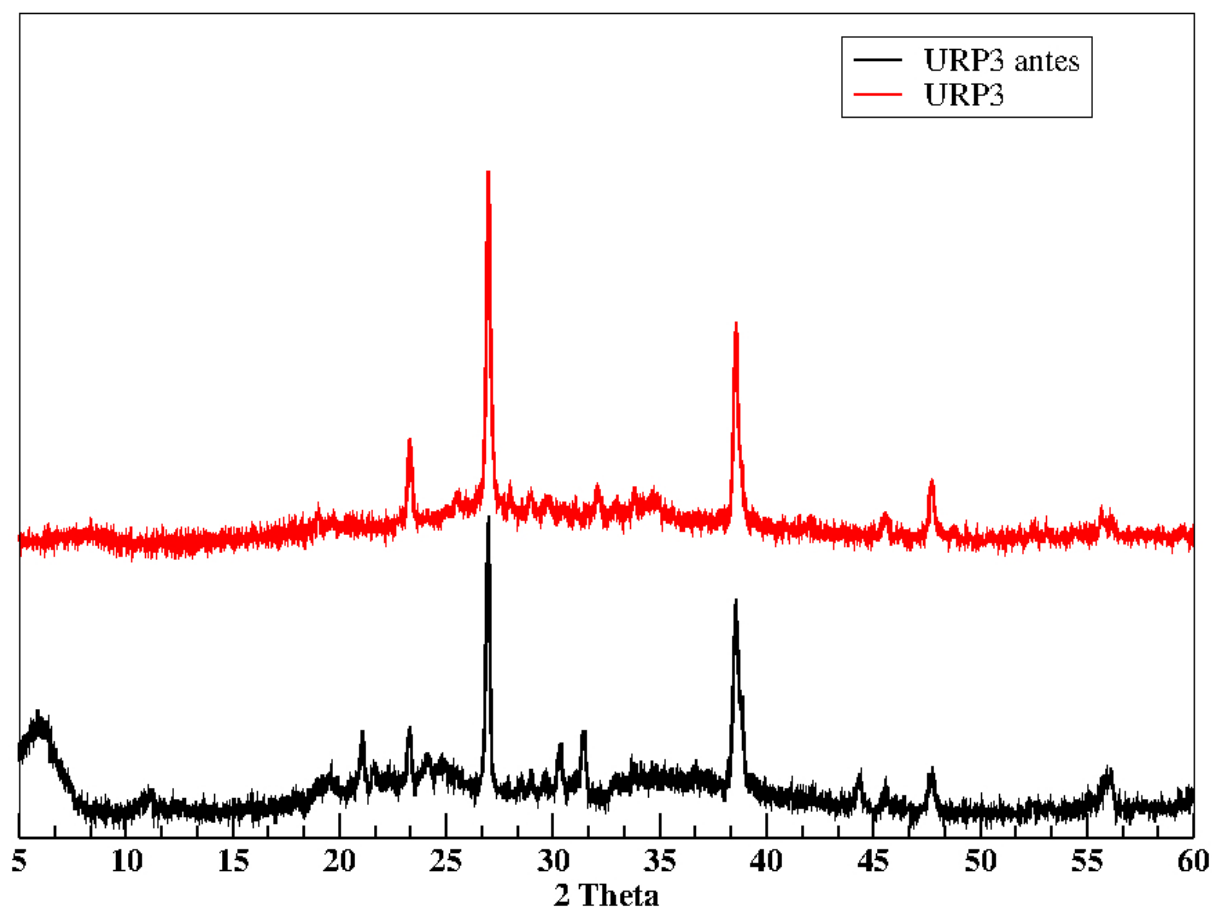
# Capítulo 5 - Resultados e Discussão: Cobalto silicatos

Este capítulo apresenta os resultados parciais obtidos na investigação das propriedades estruturais do novo cobalto sintetizado neste trabalho de doutoramento, denominado URP3. Foi realizada uma busca de anterioridade na literatura patentária e científica, a fim de resguardar a importância de inovação tecnológica para o pedido de patente que foi enviado junto ao INPI. Deste levantamento, não foram encontrados registros desse material, o que torna o trabalho de interpretação dos resultados ainda mais difícil, devido à falta de comparativos. Por esta razão, e devido a esta parte da pesquisa ainda se encontrar em andamento, este capítulo trata de uma apresentação dos resultados e levanta hipóteses a respeito da estrutura e propriedades deste novo cobalto silicato.

## 5.1 Análise dos resultados de DRX para o URP3

O difratograma de raios-x do cobalto silicato URP3 está mostrado na Figura 32, comparando os resultados antes e após o tratamento térmico para remoção do direcionador orgânico. Foi realizada uma indexação, utilizando a ferramenta THREOR, com figura de mérito igual a 11. A célula unitária calculada possui parâmetros  $a = b = 10,39 \text{ \AA}$  e  $c = 12,21 \text{ \AA}$ ; com ângulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  e apresenta simetria tetragonal, com volume de  $1317,4 \text{ \AA}^3$ . Os valores das distâncias interplanares calculadas foram 3,79; 3,28; 2,32; 1,90; 1,47 e 1,34Å. Nota-se que uma região em  $2\theta$  entre  $5-7^\circ$  desaparece após a calcinação; correspondendo, possivelmente, a uma fase amorfa que se perde durante o processo. Além dessa faixa, alguns picos pequenos também se perdem durante a calcinação, provavelmente relacionados a impurezas.

**Figura 32:** Difratoograma de raios-X para o material URP3, antes (preto) do tratamento térmico e depois (vermelho).

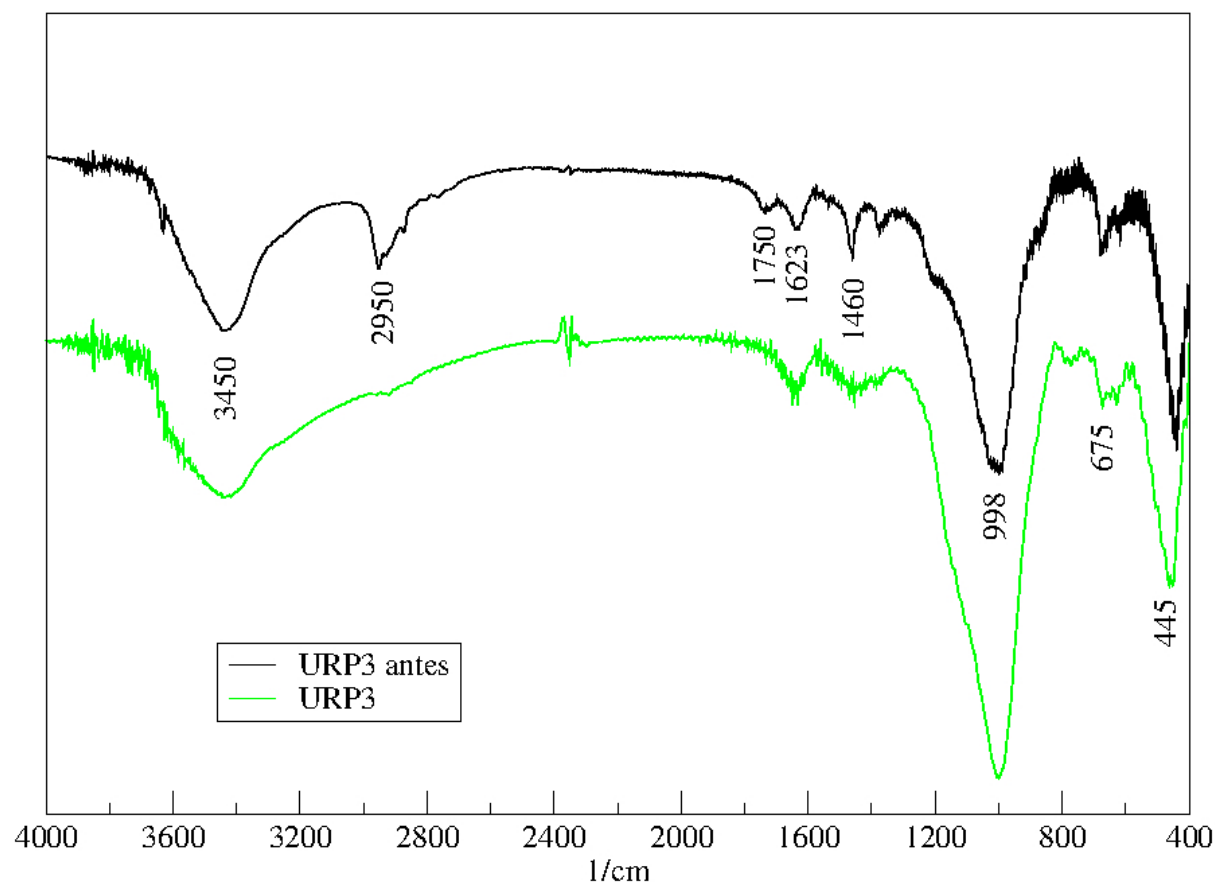


## 5.2 Análise de FT-IR e BET para o URP3.

Na Figura 33, estão apresentados os dois espectros de transmissão no infravermelho, para as amostras de URP3 submetidas à análise antes (preto) do processo de tratamento térmico, e depois (verde) da retirada do direcionador orgânico pela calcinação. Os resultados mostram que há uma faixa de banda na região de  $2950\text{ cm}^{-1}$  que desaparece após a calcinação, certamente associada à presença dos grupos orgânicos do direcionador de estrutura, eliminados após o processo térmico. A banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  está associada aos grupos O-H ainda presentes na estrutura do material como moléculas de água intraestrutural, mesmo após o tratamento térmico. As bandas em  $1460$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$  podem ser

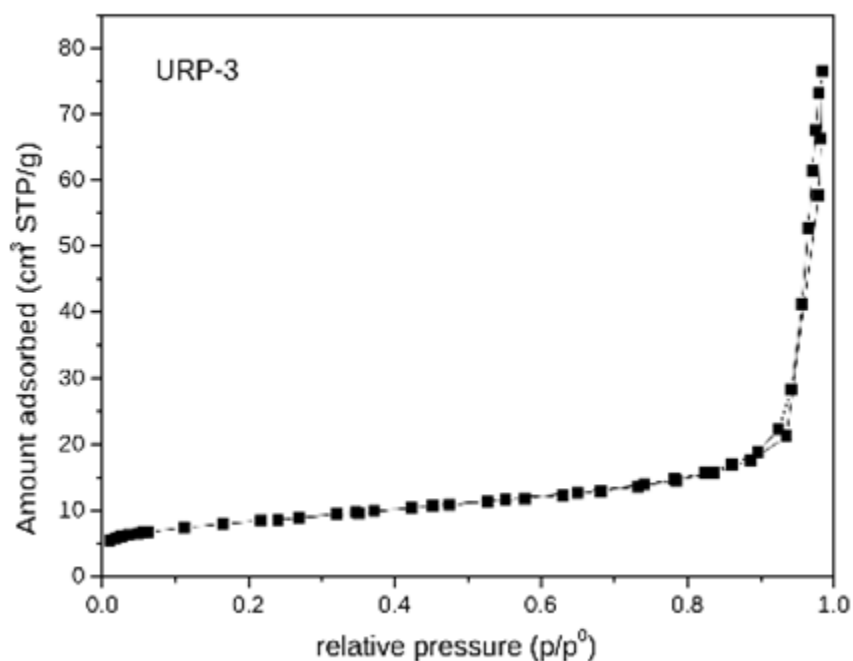
associadas aos estiramentos das ligações C-C presentes no direcionador orgânico do URP3 antes da calcinação; após o tratamento térmico, há uma diminuição e deslocamento dessas bandas. A banda em  $1623\text{ cm}^{-1}$  é associada a moléculas de água intraestrutural, presentes nos dois espectros. A faixa em torno de  $998\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos estiramentos assimétricos das ligações Si-O e a região em  $675\text{ cm}^{-1}$  aos estiramentos assimétricos envolvendo Si-O. A banda em  $445\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de dobramento dos Si-O nos tetraedros de  $\text{SiO}_4$ .

**Figura 33:** Espectros de transmissão no infravermelho para o URP3. A linha em preto mostra o material antes do tratamento térmico para retirada do SDA; a linha verde é o material em seu estágio final.



Os dados de análise da área de superfície do material URP3 estão mostrados na Figura 34. A área de superfície calculada pelo método de BET foi de  $27,9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , enquanto que o tamanho médio calculado dos poros do material foi de  $169\text{ \AA}$ , o que indica comportamento mesoporoso. O volume total de poro calculado a partir da quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvido foi de  $0,1184\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ .

**Figura 34:** Análise de BET para o material URP3.



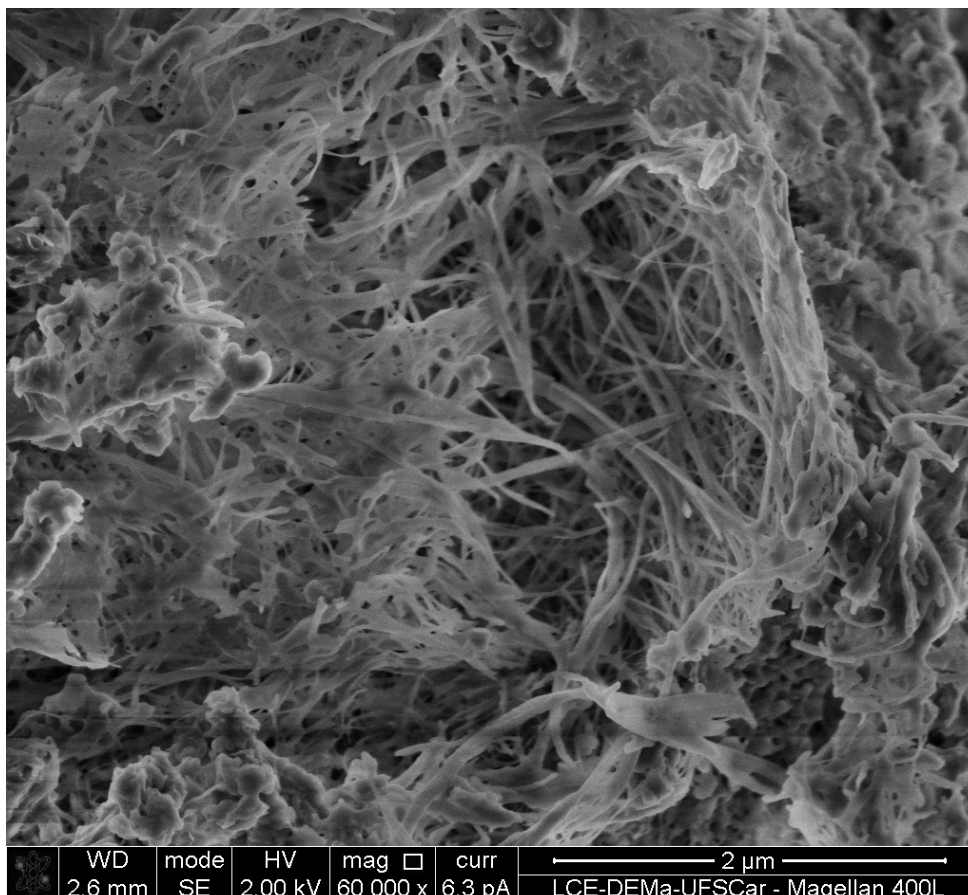
### 5.3 Análises dos resultados de Microscopia Eletrônica para o URP3

As análises de MEV e EDS foram realizadas em São Carlos - SP, no LCE-DEMa da UFSCar, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Magellan 400L, com feixe de elétrons submetidos a uma tensão de 2kV. As análises de HTEM também foram realizadas no LCE-DEMa da UFSCar, utilizando-se um microscópio de transmissão modelo FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM, com elétrons submetidos a 200keV e corrente de 1nA.

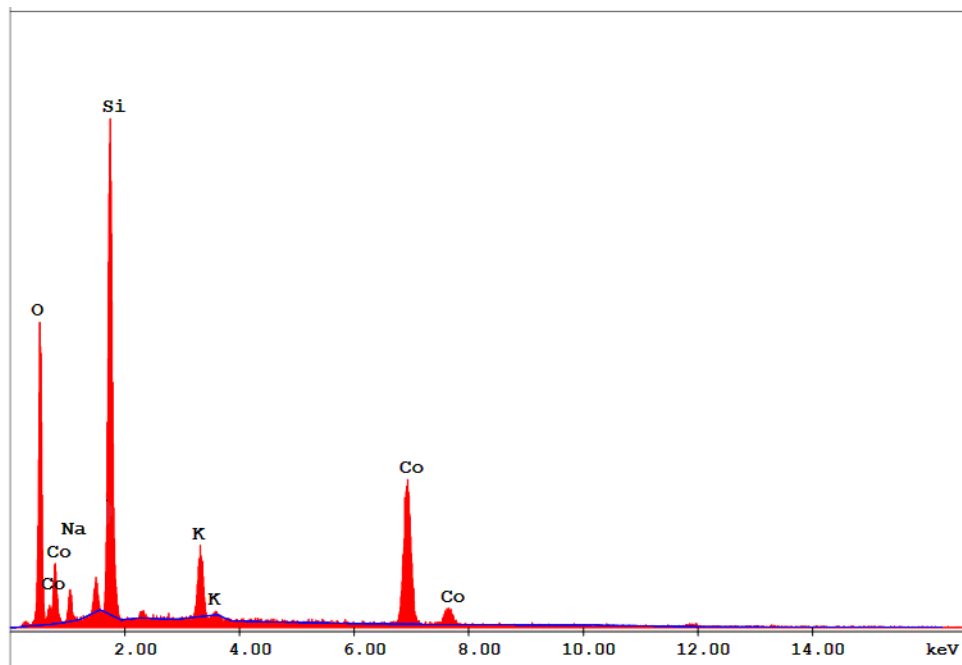
A Figura 35 apresenta a imagem de micrografia eletrônica de varredura para o material URP3. Como se pode notar, a morfologia deste novo cobalto silicato é constituída de um emaranhado de estruturas em forma de linhas, com comprimentos inferiores a 2  $\mu\text{m}$ , que se parecem com uma estrutura de corais, apresentando poros e cavidades. Na Figura 36 está apresentado o espectro de EDS coletado juntamente com as imagens de micrografia. Os elementos que compõem a

superfície do URP3 são aqueles esperados tendo em vista os ingredientes do gel de síntese, o Si, Co, K e Na. Chama a atenção que não aparecem, já no EDS, ou seja, na superfície do material, sinais do carbono do direcionador de estrutura; o que indica que se ele ainda está presente só poderia ser no interior da estrutura. A porcentagem atômica de Si na superfície foi de 23,7% enquanto que a de Co foi de 9,9%; o que fornece uma relação Si/Co de aproximadamente 2,4; que concorda com os resultados obtidos pela análise de ICP-OES, como se verá nas seções seguintes. A Figura 37 apresenta imagens de micrografia de transmissão eletrônica de alta resolução para o material URP3. No item (a), é possível notar algumas partes da estrutura, em que o sinal fica mais claro, em formas de linhas na parte interna da imagem. No item (b) se tem uma imagem em alta resolução de uma das linhas que compõem a estrutura. Pode-se notar os planos atômicos que compõem a estrutura cristalina, com espessuras da ordem de 2 nm. Não foi possível identificar regiões com alta concentração de cobalto, o que indica que o cobalto presente no material compõe a sua estrutura e não está depositado em pontos específicos.

**Figura 35:** Micrografia do cobalto silicato URP3.

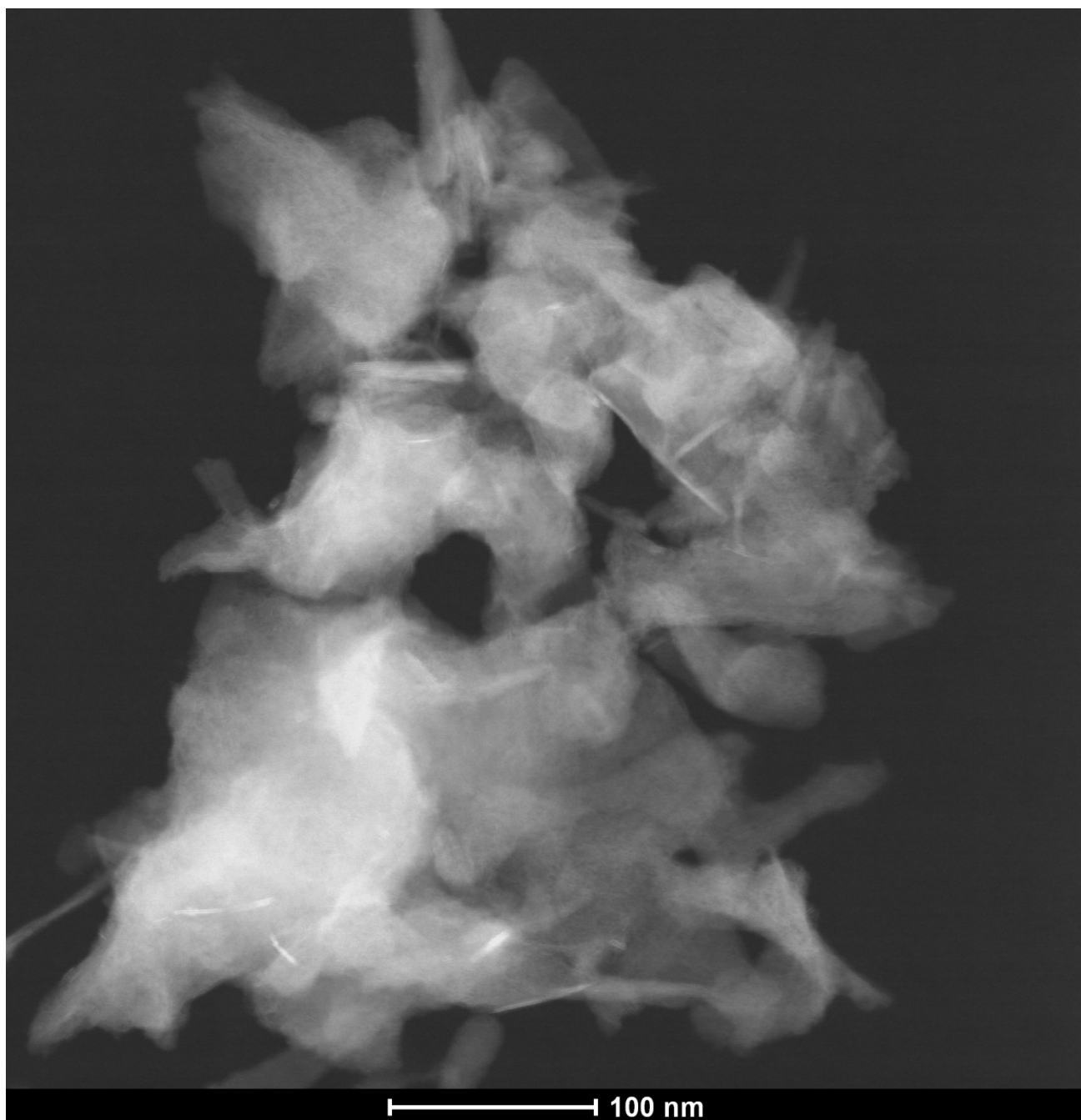


**Figura 36:** Espectro de EDS para o cobalto silicato URP3.

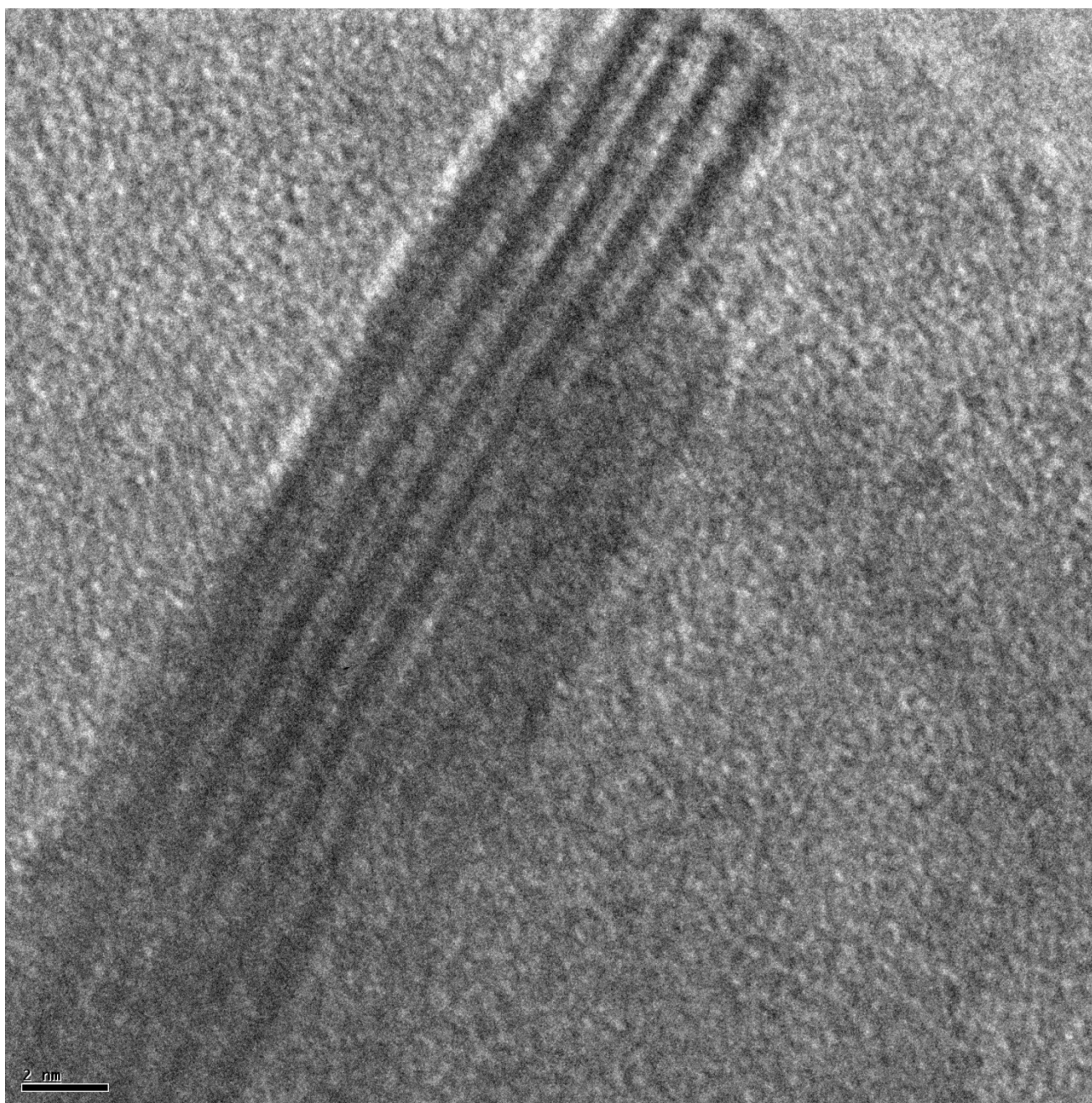


**Figura 37:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para o cobalto silicato URP3. **(a)** Imagem de background do URP3. Pode-se observar o backbone da estrutura. **(b)** Imagem de alta resolução de uma região estrutural do URP3, em que se pode ver os planos atômicos que compõem o backbone da estrutura.

**(a)**



(b)





## 5.4 Resultados das análises de TGA e ICP-OES para o URP3

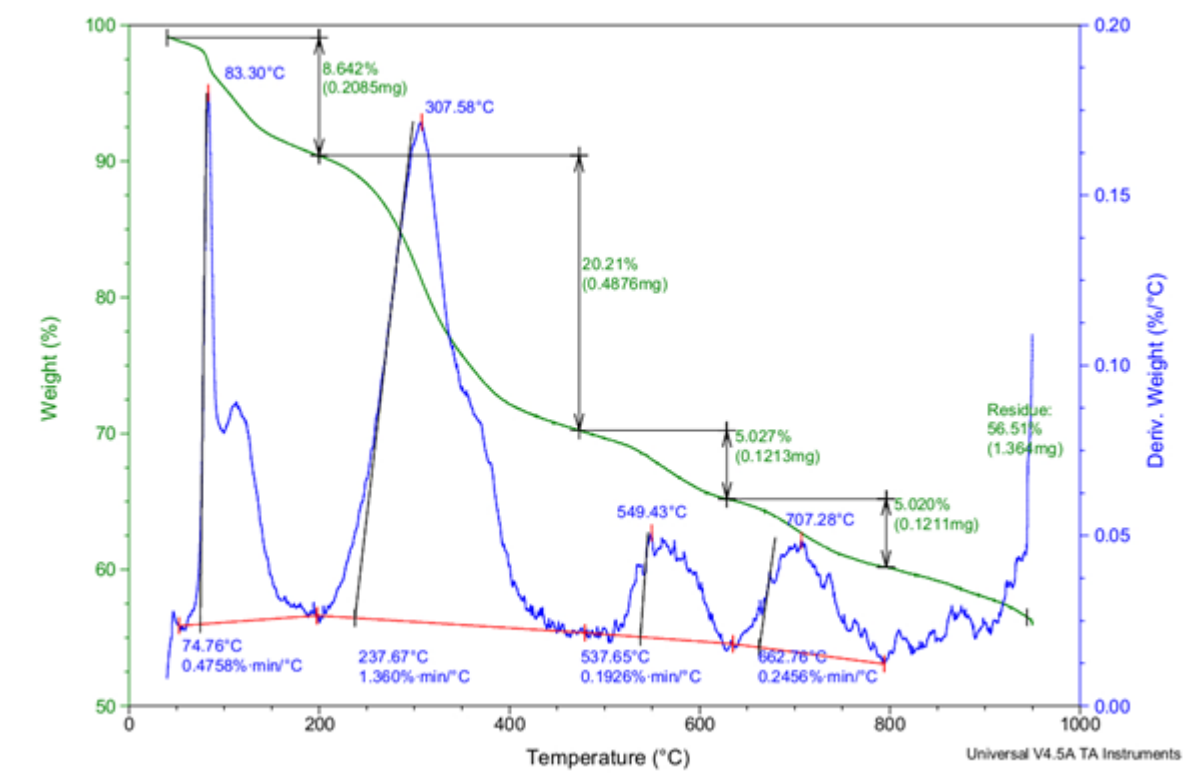
A análise térmica por TGA foi realizada pela equipe da Central Analítica da USP em São Paulo - SP, utilizando-se uma termobalança modelo sTA i 1500 - isi; na faixa de temperatura de 25 a 1000°C.

As curvas de TGA para o material URP3 estão apresentadas na Figura 38. Conforme o aumento da temperatura, o URP3 passa por quatro grandes perdas de massa, a primeira na faixa de aproximadamente 83°-200°C, em que há a perda de moléculas de água da parte externa da estrutura cristalina do material. Em seguida, de 200°-530°C há a perda de 20,21% em massa, devido à perda das moléculas orgânicas do direcionador de estrutura; seguidas de mais duas perdas de massa, em 650°C e 800°C, provavelmente associadas às perdas de massa orgânica carbonizada e início do colapso da estrutura, seguidas pelo colapso final da estrutura em aproximadamente 900°C. Este comportamento evidencia que o processo para retirada do direcionador a 500°C é eficaz, ao fazê-lo sem danificar a estrutura cristalina do sólido; além disso, estes resultados mostram que o URP3 apresenta uma estrutura capaz de suportar altas temperaturas, da ordem de 700°C sem colapsar.

A análise química quantitativa do material URP3 foi realizada pela equipe responsável da Central Analítica da USP, em São Paulo - SP com a técnica de ICP-OES, usando um Spectro ICP-OES modelo Arcos, com digestão das amostras feita por fluorização e fusão alcalina com tetraborato de lítio, seguida de dissolução com ácido nítrico, utilizando aproximadamente 75mg de material para cada amostra.

Os resultados estão mostrados na Tabela 5. A partir da porcentagem elementar em massa, foi possível calcular as proporções entre os elementos e as proporções na composição molar do material foi obtida como 1,0 K : 2,5 Na : 3,7 Co : 8,1 Si : 23,8 O.

**Figura 38:** Curvas de TGA para o URP3.



**Tabela 5:** Composição química original percentual em massa do cobalto silicato URP3.

Elemento	Porcentagem em massa (1% = 10000 ppm)
Si	16,30
Co	15,40
Na	8,24
K	5,60

## Capítulo 6 - Considerações Finais e Perspectivas

Em primeiro lugar, foram sintetizados três tipos de ítrio silicatos, polimorfos do mineral natural monteregianita, dos quais pelo menos dois, o URP2 e o DR02, são inéditos na literatura. A caracterização físico-química do URP2 foi realizada com muitas técnicas importantes e resultou em um grande passo para se compreender as suas propriedades de troca iônica; contudo, alguns pontos poderiam ainda ser mais explorados, como, por exemplo, a microscopia de transmissão de alta resolução. Além disso, seria muito interessante resolver a estrutura do URP2, utilizando método de Rietveld, por exemplo. O mesmo deve ainda ser feito com o material DR02, um estudo de Ressonância Magnética Nuclear e um aprofundamento no estudo do difratograma de raios - X seriam as primeiras perspectivas futuras para este material. Com relação à aplicação como agentes adsorventes, os resultados aqui apresentados não podem dar detalhes da capacidade adsorviva desses materiais, porém levam a crer que eles possuem potencial aplicação como adsorventes, em especial para íons de chumbo e cádmio. Testes em solo e resíduos líquidos poderiam ser levados em consideração, a nível laboratorial, como a próxima etapa da pesquisa. Outra possível abordagem seria o teste destes materiais como adsorventes de metais radioativos, como o Tório, o Césio, e o Rádio.

Com relação ao novo cobalto silicato apresentado, o URP3, a síntese utilizando o direcionador de estrutura foi eficaz em obter um cobalto silicato cristalino em que o cobalto compõe a estrutura cristalográfica do material, como era objetivo específico deste trabalho. Este material ainda não foi reportado na literatura, o que abriu a possibilidade de patenteamento do processo de obtenção e produto obtido. Assim sendo, a maior perspectiva futura para esta pesquisa está em encontrar uma aplicação para este cobalto silicato, em especial como catalisador heterogêneo. Para isso, mais análises podem ser feitas, para se determinar, por exemplo, possíveis sítios catalíticos ácidos ou básicos; medidas de XPS para se identificar os estados de oxidação do cobalto presente na estrutura; além de um aprofundamento nos estudos de difração de raios-X, para se resolver a estrutura do material.

## Referências Bibliográficas

- [1] GHOBARKAR, H.; SCHÄF, O.; GUTH, U. Zeolites—from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 29-73, 1999.
- [2] CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663-702, 2003.
- [3] International Zeolite Association, [www.iza-structure.org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/) acessado em Janeiro de 2014.
- [4] SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A. **Solid state chemistry: an introduction**. CRC press, 2012.
- [5] CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1, p. 1-78, 2005.
- [6] KATIKANENI, Sai PR; ADJAYE, John D.; BAKHSHI, Narendra N. Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood-derived and vegetable oils. **Energy & Fuels**, v. 9, n. 6, p. 1065-1078, 1995.
- [7] GAYUBO, Ana G. et al. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 11, p. 2610-2618, 2004.
- [8] GAYUBO, Ana G. et al. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. II. Aldehydes, ketones, and acids. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 11, p. 2619-2626, 2004.
- [9] LÓPEZ, Tessy Maria; AVNIR, David; AEGERTER, Michel A. (Ed.). **Emerging fields in sol-gel science and technology**. Springer Science & Business Media,

2013.

[10] KUZNICKI, Steven M. **Preparation of small-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites**. U.S. Patent n. 4,938,939, 3 jul. 1990.

[11] ROCHA, João; ANDERSON, Michael W. Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral□Tetrahedral Framework Oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2000, n. 5, p. 801-818, 2000.

[12] ROCHA, João; LIN, Zhi. Microporous mixed octahedral-pentahedral-tetrahedral framework silicates. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 57, n. 1, p. 173-201, 2005.

[13] CHUKANOV, Nikita V.; PEKOV, Igor V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: mineralogical and crystal-chemical aspects. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, v. 57, n. 1, p. 105-143, 2005.

[14] PEKOV, Igor V.; CHUKANOV, Nikita V. Microporous framework silicate minerals with rare and transition elements: minerogenetic aspects. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, v. 57, n. 1, p. 145-171, 2005.

[15] ROCHA, Joao et al. Synthesis and structural characterization of microporous yttrium and calcium silicates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 24, p. 4739-4744, 1998.

[16] SOUTHON, Peter D.; HOWE, Russell F. Spectroscopic studies of disorder in the microporous titanosilicate ETS-10. **Chemistry of materials**, v. 14, n. 10, p. 4209-4218, 2002.

[17] ANDERSON, M.; [www.manchester.ac.uk/research/Mike.anderson/research](http://www.manchester.ac.uk/research/Mike.anderson/research) acessado em Março de 2014.

[18] BORTUN, Anatoly I.; BORTUN, Lyudmila N.; CLEARFIELD, Abraham. Hydrothermal synthesis of sodium zirconium silicates and characterization of their

properties. **Chemistry of materials**, v. 9, n. 8, p. 1854-1864, 1997.

[19] MAURICE, Ovide D. Transport and deposition of the non-sulphide vein Minerals;[Part] 5, Zirconium minerals. **Economic Geology**, v. 44, n. 8, p. 721-731, 1949.

[20] LIN, Zhi et al. Synthesis and structural characterization of microporous framework zirconium silicates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 6, p. 957-963, 1999.

[21] ROCHA, J. et al. Synthesis and characterisation of a microporous zirconium silicate with the structure of petarasite. **Chemical Communications**, n. 12, p. 1269-1270, 1998.

[22] LOPES, Cláudia B. et al. Uptake of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solutions by microporous titano-and zircono-silicates. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 321-325, 2008.

[23] EICHLER, Klaus et al. **Process for the isomerization of o-, m-and/or p-toluidine**. U.S. Patent n. 4,720,583, 19 jan. 1988.

[24] WANG, Xiqu; LIU, Lumei; JACOBSON, Allan J. The Novel Open-Framework Vanadium Silicates K<sub>2</sub> (VO)(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)· H<sub>2</sub>O (VSH-1) and Cs<sub>2</sub> (VO)(Si<sub>6</sub>O<sub>14</sub>)· 3 H<sub>2</sub>O (VSH-2). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2174-2176, 2001.

[25] ROCHA, João et al. The First Large-Pore Vanadosilicate Framework Containing Hexacoordinated Vanadium. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 36, n. 1-2, p. 100-102, 1997.

[26] PHILIPPOU, Andreas et al. Dehydration of t-butanol over basic ETS-10, ETAS-10 and AM-6 catalysts. **Catalysis letters**, v. 53, n. 3-4, p. 221-224, 1998.

[27] SERRALHA, Fátima Nunes et al. Titanosilicates as supports for an enzymatic alcoholysis reaction. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 69, n. 2, p. 217-222, 2000.

[28] SHIRAISHI, Yasuhiro; NAITO, Tomoko; HIRAI, Takayuki. Vanadosilicate molecular sieve as a catalyst for oxidative desulfurization of light oil. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 24, p. 6034-6039, 2003.

[29] PAULA, Alex Silva et al. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 151-160, 2016.

[30] CORCORAN JR, Edward W.; VAUGHAN, David EW; EBERLY JR, Paul E. **Stannosilicates and preparation thereof**. U.S. Patent n. 5,110,568, 5 maio 1992.

[31] DYER, Alan; JAFAR, Jalal J. Novel stannosilicates. Part 1. Synthesis and characterization. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 11, p. 3239-3242, 1990.

[32] LIN, Z.; ROCHA, J.; VALENTE, A. Synthesis and characterisation of a framework microporous stannosilicate. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2489-2490, 1999.

[33] JANISZEWSKA, E. et al. Synthesis and properties of stannosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1-2, p. 423-430, 2009.

[34] CORCORAN JR, Edward W. et al. **Substituted stannosilicates, their preparation and use as natural gas purification agents (C-2668)**. U.S. Patent n. 5,264,193, 23 nov. 1993.

[35] SILVA, D. A.; Síntese, caracterização e aplicação de estanhosilicatos como catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis. Disponível em <<http://hdl.handle.net/11449/143440>> , acessado em 22/02/2018.

[36] COTTON, Frank Albert et al. **Advanced inorganic chemistry**. New York: Wiley, 1988.

[37] ELISEEVA, Svetlana V.; BÜNZLI, Jean-Claude G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.

[38] IKESUE, Akio; FURUSATO, Isao; KAMATA, Kiichiro. Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 1, p. 225-228, 1995.

[39] GHOSE S. et al. Symmetry and crystal structure of montregianite,  $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , a double-sheet silicate with zeolitic properties. **American Mineralogist**, 72, p. 365-374, 1987.

[40] WIERZBICKA-WIECZOREK, M.; KOLITSCH, U.; TILLMANN, E. Novel synthetic alkali-yttrium silicates with a new microporous mixed framework topology:  $(\text{Rb}, \text{Cs})_9\text{Y}_7\text{Si}_{24}\text{O}_{63}$  and isotypic  $\text{Rb}_9\text{Y}_7\text{Si}_{24}\text{O}_{63}$ . **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 11, p. 1210-1219, 2008.

[41] KOLITSCH, Uwe; WIERZBICKA-WIECZOREK, Maria; TILLMANN, Ekkehart. Crystal chemistry and topology of two flux-grown yttrium silicates,  $\text{BaKYSi}_2\text{O}_7$  and  $\text{Cs}_3\text{YSi}_8\text{O}_{19}$ . **The Canadian Mineralogist**, v. 47, n. 2, p. 421-431, 2009.

[42] LIMA, Sérgio et al. Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 1, p. 21-27, 2008.

[43] ESHRAGHI, Reza; PESA, Frederick A.; DESMOND, Mike J. **Group IIIB metallophosphates**. U.S. Patent n. 4,486,397, 4 dez. 1984.

[44] DESMOND, Michael J.; PESA, Frederick; ESHRAGHI, Reza. **Yttrium silicate molecular sieves**. U.S. Patent n. 4,634,686, 6 jan. 1987.



[45] MORIYA, Atsui; TSUNEKI, Hideaki. **Rare earth supported catalyst useful for preparation of alkanolamines and process for preparing same**. U.S. Patent n. 5,880,058, 9 mar. 1999.

[46] KAGAWA, Shuichi; TERAOKA, Yasutake. **Catalyst and method for catalytically decomposing nitrogen oxides**. U.S. Patent n. 5,219,545, 15 jun. 1993.

[47] GAFFNEY, Thomas R.; HENRY, Joann; DESMOND, Michael J. **Method for separating and immobilizing radioactive materials**. U.S. Patent n. 4,891,164, 2 jan. 1990.

[48] FOUASSIER, Claude E.; FU, Wen T.; HAGENMULLER, Paul. **Luminescent mixed borates based on rare earths**. U.S. Patent n. 4,946,621, 7 ago. 1990.

[49] LEE, D.; IHM, S. Hydrogenation of carbon monoxide over cobalt containing zeolite catalysts. **Applied catalysis**, v. 32, p. 85-102, 1987.

[50] SHAMSI, A. et al. Zeolite-supported cobalt catalysts for the conversion of synthesis gas to hydrocarbon products. **Industrial & engineering chemistry product research and development**, v. 23, n. 4, p. 513-519, 1984.

[51] ROSSIN, J. A.; SALDARRIAGA, C.; DAVIS, M. E. Synthesis of cobalt containing ZSM-5. **Zeolites**, v. 7, n. 4, p. 295-300, 1987.

[52] MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A.; FUENTES, G. A. Redistribution of cobalt species in Co-ZSM5 during operation under wet conditions in the reduction of NO<sub>x</sub> by propane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 3, p. 167-174, 2005.

[53] MARTÍNEZ, A. et al. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 2, p. 486-499, 2003.

[54] ROGOVIN, M.; NEUMANN, R. Silicate xerogels containing cobalt as

heterogeneous catalysts for the side-chain oxidation of alkylaromatic compounds with tert-butylhydroperoxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 138, n. 2, p. 315-318, 1999.

[55] BACKMAN, L. B. et al. A novel Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogenation. **Catalysis today**, v. 43, n. 1, p. 11-19, 1998.

[56] JONG, S.; CHENG, S.. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 126, n. 1, p. 51-66, 1995.

[57] WESTON, S. C.; STROHMAIER, K. G.; VROMAN, H. B. **Molecular sieve material, its synthesis and use**. U.S. Patent n. 9,452,423, 27 set. 2016.

[58] DAVIS, M. E.; TAKEWAKI, T. **Molecular sieve CIT-6**. U.S. Patent n. 6,521,206, 18 fev. 2003.

[59] ROTH, W. J. et al. **Molecular sieve composition (EMM-10), its method of making, and use for hydrocarbon conversions**. U.S. Patent n. 8,529,752, 10 set. 2013.

[60] ELOMARI, S. **Using molecular sieve SSZ-65 for reduction of oxides of nitrogen in a gas stream**. U.S. Patent Application n. 10/956,276, 30 set. 2004.

[61] GOLDEMBERG, José. Ethanol for a sustainable energy future. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 808-810, 2007.

[62] Agência Nacional de Petróleo, 2006, [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessado em Janeiro de 2013.

[63] MÁRQUEZ-ALVAREZ, Carlos; SASTRE, Enrique; PÉREZ-PARIENTE, Joaquín. Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1, p. 105-117, 2004.

- [64] POSSATO, Luiz Gustavo et al. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of catalysis**, v. 300, p. 102-112, 2013.
- [65] SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry: An Introduction**. 2 ed. Londres: Chapman & Hall, p. 257-262, 1995.
- [66] DE VASCONCELLOS, Adriano et al. Potential new biocatalysts for biofuel production: The fungal lipases of *Thermomyces lanuginosus* and *Rhizomucor miehei* immobilized on zeolitic supports ion exchanged with transition metals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 166-180, 2015.
- [67] O'HARA MARK, J. **Process of preparing a silica-alumina supported group viii metal hydrocracking catalyst**. U.S. Patent n. 3,274,124, 20 set. 1966.
- [68] LAURENTI, Juliana Bergamasco et al. Enhanced pro-coagulant hemostatic agents based on nanometric zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 263-271, 2017.
- [69] MILTON, Robert M. **Molecular sieve adsorbents**. U.S. Patent n. 2,882,243, 14 abr. 1959.
- [70] BRECK, Donald W. Zeolites Molecular Sieves, Structure. **Chemistry and Use, Wiley New York**, 1974.
- [71] MISAEALIDES, Panagiotis. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, n. 1, p. 15-18, 2011.
- [72] CHELISHCHEV, Nikolai F. Use of natural zeolites at Chernobyl. **Natural zeolites**, v. 93, p. 525-532, 1995.
- [73] ARMBRUSTER, Thomas. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. **Studies in surface science and catalysis**, v. 135, p. 13-27, 2001.

[74] MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 92, n. 1, p. 42-48, 2009.

[75] CANTRELL, K. J.; MARTIN, P. F.; SZECZODY, J. E. **Clinoptilolite as an in-situ permeable barrier to strontium migration in ground water**. Battelle Press, Columbus, OH (United States), 1994.

[76] GUNTER, M. E. et al. **Natural zeolites for the third millennium**. De Frede Editore, Naples, v. 111, 2000.

[77] DELKASH, Madjid; BAKHSHAYESH, Babak Ebrazi; KAZEMIAN, Hossein. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 224-241, 2015.

[78] LI, Hua et al. The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite. **Journal of hazardous materials**, v. 169, n. 1, p. 1106-1111, 2009.

[79] KUMPIENE, Jurate; LAGERKVIST, Anders; MAURICE, Christian. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. **Waste management**, v. 28, n. 1, p. 215-225, 2008.

[80] CASTALDI, Paola; SANTONA, Laura; MELIS, Pietro. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. **Chemosphere**, v. 60, n. 3, p. 365-371, 2005.

[81] DUARTE, ROGÉRIA P. SAEZ; PASQUAL, ANTENOR. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.

[82] OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu , 1996. 515p.

[83] NRIAGU, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? **Environ. Pollution**, v.50, p.139-61, 1988.

- [84] ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533p.
- [85] ALLOWAY, Brian J. Sources of heavy metals and metalloids in soils. In: **Heavy metals in soils**. Springer Netherlands, 2013. p. 11-50.
- [86] CARVALHO, Fernando Martins et al. Chumbo e cádmio em cabelo de crianças de Santo Amaro da Purificação, Bahia. **Ciênc. cult.**(São Paulo), p. 646-51, 1989.
- [87] CARVALHO, Fernando Martins et al. Intoxicação por chumbo e cádmio em trabalhadores de oficinas para reforma de baterias em Salvador, Brasil. **Revista de saúde pública**, v. 19, p. 411-420, 1985.
- [88] OKADA, Isaura A. et al. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudeste do Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 31, p. 140-143, 1997.
- [89] MENCH, Michel J. et al. A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, n. 1, p. 58-63, 1994.
- [90] JUWARKAR, Asha A. et al. Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils. **Chemosphere**, v. 68, n. 10, p. 1996-2002, 2007.
- [91] PANAYOTOVA, Marinela; VELIKOV, Borislav. Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 37, n. 2, p. 139-147, 2002.
- [92] MALIOU, E.; MALAMIS, M.; SAKELLARIDES, P. O. Lead and cadmium removal by ion exchange. **Water Science and Technology**, v. 25, n. 1, p. 133-138, 1992.
- [93] YADANAPARTHI, Sai Krishna Reddy; GRAYBILL, David; VON WANDRUSZKA,

Ray. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1, p. 1-15, 2009.

[94] AHMED, Sultan; CHUGHTAI, Shiraz; KEANE, Mark A. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na Y zeolite. **Separation and purification technology**, v. 13, n. 1, p. 57-64, 1998.

[95] DYER, Alan. Ion-exchange properties of zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 157, p. 181-204, 2005.

[96] MANSUR, H. S.; Biomateriais, versão pré-editorial, disponível em <http://www.biomaterial.com.br/modulomicroscopia2016.html>; acessado em fev 2017.

[97] FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. In: **Molecular sieve zeolites**. vol. 1, cap. 16, p. 201-229.

[98] CHAN, Jerry CC (Ed.). **Solid state NMR**. Springer Science & Business Media, 2011.

[99] GIOTTO, M.V. Estudo de Polímeros Condutores Iônicos e Eletrônicos Dopados com Metais Alcalinos Utilizando-se Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Multinuclear. 28 abr. 1997 165 f. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997.

[100] LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1, p. 207-219, 1998.

[101] HIRATSUKA, Renato Satoshi; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, p. 171-180, 1995.

[102] PAULA, Alex S. et al. Hydrothermal syntheses of ETS-10 like vanadosilicates using chiral organic molecules. Part I. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 30-46, 2012.

[103] MUKAIYAMA, Teruaki et al. Synthetic control leading to chiral compounds. **Tetrahedron**, v. 40, n. 8, p. 1381-1390, 1984.

[104] NERY, José G.; HWANG, Son-Jong; DAVIS, Mark E. On the synthesis of SSZ-48, SSZ-43 and their variations. **Microporous and mesoporous materials**, v. 52, n. 1, p. 19-28, 2002.

[105] ZONES, S. I. et al. Searching for new high silica zeolites through a synergy of organic templates and novel inorganic conditions. **Microporous and mesoporous materials**, v. 21, n. 4-6, p. 199-211, 1998.

[106] LI, Xiaolin; YANG, Jaemoon; KOZLOWSKI, Marisa C. Enantioselective oxidative biaryl coupling reactions catalyzed by 1, 5-diazadecalin metal complexes. **Organic letters**, v. 3, n. 8, p. 1137-1140, 2001.

[107] CORRIU, Robert JP; LECLERCQ, Dominique. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, n. 13-14, p. 1420-1436, 1996.

[108] WIGHT, A. P.; DAVIS, M. E. Design and preparation of organic-inorganic hybrid catalysts. **Chemical reviews**, v. 102, n. 10, p. 3589-3614, 2002.

[109] NIU, Hui et al. Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 42, n. 6, p. 785-787, 1993.

[110] ARMBRUSTER, Thomas. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. In: **Studies in surface science and catalysis**. Elsevier, 2001. p. 13-27.

[111] KAWATA, Koutaro et al. Local structure analysis of YSZ by Y-89 MAS-NMR. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 19-25, p. 1687-1690, 2006.

[112] KIM, Namjun; STEBBINS, Jonathan F. Vacancy and cation distribution in yttria-

doped ceria: An  $89\text{Y}$  and  $17\text{O}$  MAS NMR study. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 23, p. 5742-5747, 2007.



# Apêndice A

**Figura A1:** Parâmetros posicionais e fatores isotrópicos de temperatura equivalentes para a monteregianita. Adaptado de Ghose et al. [39]

Atom	$K^*$	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}^{**}$
K(1)	0.62	0.0685(8)	0.2488(3)	0.5702(9)	0.042(2)
K(2)	0.38	0.541(1)	0.2478(5)	0.047(1)	0.036(2)
Na(1)	0.95	0.3713(3)	0.4991(1)	0.6312(3)	0.0180(7)
Na(2A)	0.47	0.50000	0.50000	0.00000	0.017(1)
Na(2B)	0.45	0.00000	0.50000	0.50000	0.018(1)
Y(Ce)	0.60 (0.40)	-0.25645(4)	0.49845(2)	0.74445(4)	0.00432(9)
Si(1)	1.0	-0.2661(2)	0.18159(6)	0.7344(2)	0.0072(4)
Si(2A)	1.0	-0.4972(2)	0.38752(7)	0.2288(2)	0.0073(4)
Si(2B)	1.0	0.2275(2)	0.38831(7)	-0.4931(2)	0.0078(4)
Si(3)	1.0	-0.4548(2)	0.38870(7)	0.5524(2)	0.0077(4)
Si(4)	1.0	-0.2553(2)	0.31464(7)	0.7465(2)	0.0067(4)
Si(5A)	1.0	0.2269(2)	0.11133(7)	-0.4953(2)	0.0081(4)
Si(5B)	1.0	0.4979(2)	0.11160(7)	0.2246(2)	0.0082(4)
Si(6)	1.0	-0.4521(2)	0.10614(7)	0.5519(2)	0.0083(4)
O(1)	1.0	-0.2588(5)	0.2481(2)	0.7358(5)	0.015(1)
O(2A)	1.0	-0.6183(4)	0.3414(2)	0.1882(5)	0.015(1)
O(2B)	1.0	0.2029(5)	0.3384(2)	-0.6097(5)	0.020(1)
O(3)	1.0	-0.3907(5)	0.1646(2)	0.6230(5)	0.019(1)
O(4A)	1.0	0.1264(4)	0.1277(2)	-0.3711(4)	0.012(1)
O(4B)	1.0	-0.3769(4)	0.1272(2)	0.1274(5)	0.012(1)
O(5A)	1.0	-0.4349(5)	0.3718(2)	0.3891(5)	0.017(1)
O(5B)	1.0	0.3827(4)	0.3798(2)	-0.4176(5)	0.021(1)
O(6A)	1.0	0.4517(4)	0.4501(2)	0.2176(5)	0.015(1)
O(6B)	1.0	0.2110(5)	0.4491(2)	0.4465(5)	0.017(1)
O(7)	1.0	-0.4038(5)	0.4494(2)	0.5892(5)	0.015(1)
O(8)	1.0	-0.3758(5)	0.3390(2)	0.6428(5)	0.020(1)
O(9A)	1.0	-0.2757(5)	0.3320(2)	0.9063(5)	0.019(1)
O(9B)	1.0	0.8934(5)	0.3343(2)	-0.2989(6)	0.024(1)
O(10A)	1.0	-0.4379(5)	0.1155(3)	0.3852(5)	0.027(2)
O(10B)	1.0	0.3843(4)	0.1067(2)	-0.4185(5)	0.018(1)
O(11A)	1.0	0.6829(5)	0.4428(2)	-0.0799(5)	0.015(1)
O(11B)	1.0	-0.0778(5)	0.4450(2)	0.6889(5)	0.019(1)
O(12)	1.0	-0.3704(5)	0.0540(2)	0.6113(6)	0.027(2)
O(13)W(1)	1.0	0.8428(7)	0.4480(4)	0.3443(9)	0.059(3)
O(14)W(2)	1.0	0.3238(8)	0.4521(4)	0.8570(7)	0.051(2)
O(15)W(3)	0.95	0.622(1)	0.2492(4)	0.359(1)	0.059(3)
O(16)W(4)	0.46	0.891(1)	0.187(1)	0.356(2)	0.105(8)
O(17)W(5)	0.35	0.382(2)	0.182(1)	0.865(2)	0.08(1)
O(18)W(6)	0.37	0.633(3)	0.750(1)	-0.610(3)	0.09(1)

Note: Standard deviations of the last digit are in parentheses.

\*  $K$  = occupancy.

\*\*  $U_{eq}$  =  $\frac{1}{3}$  trace of orthogonalized  $U$  tensor.

**Figura A2:** Distâncias interatômicas e ângulos na Monteregianita. [39]

K1–O(2A)	3.069(9)	K polyhedron		
–O(2B)	3.084(9)	K2–O(2A)	3.077(13)	
–O(4A)	2.998(9)	O(2B)	3.034(13)	
–O(4B)	3.059(9)	O(4A)	3.176(12)	
–O(9A)	2.955(9)	O(4B)	3.076(12)	
–O(9B)	2.978(10)	O(9A)	3.044(13)	
–O(15)(W(3))	2.761(12)	O(9B)	2.886(13)	
–O(16)(W(4))	2.956(20)	O(15)(W3)	3.017(15)	
–O(17)(W(5))	3.049(27)	O(16)(W4)	2.726(23)	
–O(18)(W(6))	2.866(31)	O(17)(W5)	2.732(28)	
	2.978*	O(18)(W6)	3.144(32)	
			2.991*	
Y–O(6A)	2.295(5)	Y octahedron		
–O(6B)	2.276(5)	O(7)–O(6A)**	3.081(7)	84.2(2)
–O(7)	2.300(5)	O(7)–O(11A)**	3.207(7)	89.8(2)
–O(11A)	2.245(5)	O(7)–O(11B)**	3.216(7)	90.3(2)
–O(11B)	2.235(5)	O(7)–O(6B)**	3.090(7)	85.0(2)
–O(12)	2.217(5)	O(6A)–O(6B)**	3.283(7)	91.8(2)
	2.261*	O(6B)–O(11B)**	3.085(7)	88.3(2)
		O(11B)–O(11A)**	3.289(7)	94.5(2)
		O(11A)–O(6A)**	3.121(7)	86.9(2)
		O(12)–O(6A)**	3.194(7)	90.1(2)
		O(12)–O(6B)**	3.233(7)	92.0(2)
		O(12)–O(11B)**	3.287(7)	95.2(2)
		O(12)–O(11A)**	3.240(7)	93.1(2)
			3.194*	89.9*
		O(6A)–O(11B)**	—	174.4(2)
		O(6B)–O(11A)**	—	174.7(2)
		O(7)–O(12)**	—	173.5(2)
Na(1)–O(6A)	2.473(5)	Na(1) octahedron		
–O(6B)	2.557(6)	O(6A)–O(14)	3.566(10)	83.1(2)
–O(7)	2.523(6)	O(6A)–O(13)	3.870(11)	103.9(2)
–O(7')	2.469(6)	O(6A)–O(7)	3.081(7)	76.1(2)
–O(13)(W(1))	2.442(8)	O(6A)–O(7')	3.710(11)	97.3(2)
–O(14)(W(2))	2.495(8)	O(7')–O(14)	3.735(10)	97.6(2)
[–O(5B)]	2.900(6)]	O(14)–O(13)	3.399(11)	87.0(3)
	2.493†	O(13)–O(7)	3.434(9)	88.7(2)
	2.551‡	O(7)–O(7')	3.427(7)	86.7(2)
		O(6B)–O(14)	3.984(11)	104.1(2)
		O(6B)–O(13)	3.233(10)	80.5(2)
		O(6B)–O(7)	3.090(7)	98.8(2)
		O(6B)–O(7')	3.092(9)	75.9(2)
			3.468*	89.9*
		O(6A)–O(6B)		171.9(2)
		O(7)–O(14)		175.7(2)

Continua na próxima página

Na(2A)–O(6A)	2.461(5) (× 2)	Na(2A) octahedron		
–O(11A)	2.393(5) (× 2)	O(6A)–O(11A)	3.121(7)	80.0(2)
–O(14)(W(2))	2.394(5) (× 2)	O(6A)–O(11A')	3.719(7)	100.0(2)
	2.416*	O(6A)–O(14)	3.565(9)	94.5(2)
		O(6A)–O(14')	3.295(9)	85.5(2)
		O(11A)–O(14)	3.472(9)	93.0(2)
		O(11A)–O(14')	3.294(9)	87.0(2)
			3.411*	90.0*
Na(2B)–O(6B)	2.450(5) (× 2)	Na(2B) octahedron		
–O(11B)	2.389(5) (× 2)	O(6B)–O(11B)	3.085(7)	79.2(2)
–O(13)(W(1))	2.395(5) (× 2)	O(6B)–O(11B')	3.729(7)	100.8(2)
	2.411*	O(6B)–O(13)	3.609(10)	96.3(2)
		O(6B)–O(13')	3.233(10)	83.7(2)
		O(11B)–O(13)	3.447(10)	92.2(2)
		O(11B)–O(13')	3.316(9)	87.8(2)
			3.403*	90.0*
Si–O(1)	1.594(5)	Si(1) tetrahedron		
–O(2A)	1.612(5)	O(1)–O(2A)	2.589(7)	107.7(3)
–O(2B)	1.605(5)	O(1)–O(2B)	2.581(7)	107.6(3)
–O(3)	1.598(5)	O(1)–O(3)	2.564(7)	106.9(3)
	1.602*	O(2A)–O(2B)	2.664(7)	111.8(3)
		O(2A)–O(3)	2.655(7)	111.6(3)
		O(2B)–O(3)	2.640(7)	111.0(3)
			2.616*	109.4*

Continua na próxima página

Si(2A)—O(2A)	1.633(5)	Si(2) tetrahedron		
—O(4A)	1.613(5)	O(2A)—O(4A)	2.565(6)	104.4(2)
—O(5B)	1.644(5)	O(2A)—O(5A)	2.616(6)	105.9(3)
—O(6B)	1.579(5)	O(2A)—O(6A)	2.701(7)	114.4(2)
	1.617*	O(4A)—O(5A)	2.582(6)	104.9(2)
		O(4A)—O(6A)	2.684(6)	114.4(3)
		O(5A)—O(6A)	2.670(7)	111.8(3)
			2.636*	109.3*
Si(2B)—O(2B)	1.637(5)	Si(2B) tetrahedron		
—O(4B)	1.617(5)	O(2B)—O(4B)	2.567(7)	104.1(3)
—O(5B)	1.625(5)	O(2B)—O(5B)	2.624(7)	107.1(3)
—O(6B)	1.569(5)	O(2B)—O(6B)	2.704(7)	115.0(3)
	1.612*	O(4B)—O(5B)	2.566(6)	104.7(3)
		O(4B)—O(6B)	2.686(7)	114.9(3)
		O(5B)—O(6B)	2.621(7)	110.8(3)
			2.628*	109.4*
Si(3)—O(5A)	1.629(5)	Si(3) tetrahedron		
—O(5B)	1.621(5)	O(5A)—O(5B)	2.633(7)	108.2(3)
—O(7)	1.568(5)	O(5A)—O(7)	2.664(7)	112.8(3)
—O(8)	1.627(5)	O(5A)—O(8)	2.566(7)	104.0(3)
	1.611*	O(5B)—O(7)	2.643(7)	111.9(3)
		O(5B)—O(8)	2.549(7)	103.4(3)
		O(7)—O(8)	2.705(7)	115.7(3)
			2.627*	109.3*
Si(4)—O(1)	1.598(5)	Si(4) tetrahedron		
—O(8)	1.582(5)	O(1)—O(8)	2.581(7)	108.5(3)
—O(9A)	1.600(5)	O(1)—O(9A)	2.594(7)	108.4(3)
—O(9B)	1.592(5)	O(1)—O(9B)	2.567(7)	107.1(3)
	1.593*	O(8)—O(9A)	2.629(7)	111.4(3)
		O(8)—O(9B)	2.613(7)	110.8(3)
		O(9A)—O(9B)	2.623(7)	110.5(3)
			2.601*	109.4*
Si(5A)—O(4A)	1.624(5)	Si(5A) tetrahedron		
—O(9A)	1.649(5)	O(4A)—O(9A)	2.564(7)	103.1(3)
—O(10B)	1.640(4)	O(4A)—O(10B)	2.600(6)	105.6(3)
—O(11A)	1.570(5)	O(4A)—O(11A)	2.691(7)	114.8(3)
	1.621*	O(9A)—O(10B)	2.639(7)	106.7(3)
		O(9A)—O(11A)	2.691(7)	113.4(3)
		O(10B)—O(11A)	2.667(6)	112.4(3)
			2.642*	109.3*
Si(5B)—O(4B)	1.611(5)	Si(5B) tetrahedron		
—O(9B)	1.645(6)	O(4B)—O(9B)	2.536(7)	102.3(3)
—O(10A)	1.611(5)	O(4B)—O(10A)	2.575(7)	106.1(3)
—O(11B)	1.565(5)	O(4B)—O(11B)	2.687(7)	115.6(3)
	1.608*	O(9B)—O(10A)	2.601(7)	106.0(3)
		O(9B)—O(11B)	2.668(8)	112.4(3)
		O(10A)—O(11B)	2.656(7)	113.5(3)
			2.621*	109.3*

Continua na próxima página

Si(6)–O(3)	1.647(5)	Si(6) tetrahedron		
–O(10A)	1.616(5)	O(3)–O(10A)	2.564(7)	103.6(3)
–O(10B)	1.617(5)	O(3)–O(10B)	2.578(7)	104.3(3)
–O(12)	1.562(5)	O(3)–O(12)	2.660(7)	111.9(3)
	1.611*	O(10A)–O(10B)	2.623(7)	108.5(3)
		O(10A)–O(12)	2.652(8)	113.1(3)
		O(10B)–O(12)	2.674(7)	114.5(3)
			2.625†	109.3*
		Si–O–Si angles		
Si(1)–O(1)–Si(4)	176.5(3)	Si(2A)–O(5A)–Si(3)	140.2(3)	
Si(1)–O(2A)–Si(2A)	142.6(3)	Si(2B)–O(5B)–Si(3)	140.6(3)	
Si(1)–O(2B)–Si(2B)	144.8(4)	Si(3)–O(8)–Si(4)	153.7(4)	
Si(1)–O(3)–Si(6)	136.2(3)	Si(4)–O(9A)–Si(5A)	139.0(3)	
Si(2A)–O(4A)–Si(5A)	150.7(2)	Si(4)–O(9B)–Si(5B)	138.4(3)	
Si(2B)–O(4B)–Si(5B)	151.3(3)	Si(5B)–O(10A)–Si(6)	150.5(4)	
		Si(5A)–O(10B)–Si(6)	143.4(3)	

Note: Standard deviations of the last digit are in parentheses.

\* Mean.

\*\* For the corresponding angle, read O7–Y–O6A, etc.

† Mean of six.

‡ Mean of seven.

## TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 19/04/2018

---

Assinatura do autor