



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

JANINE CONTRO

**Síntese e caracterização espectroscópica de novos vanadosilicatos
utilizando templates orgânicos derivados de piperidinas.**

São José do Rio Preto
2016

JANINE CONTRO

Síntese e caracterização espectroscópica de novos vanadosilicatos utilizando templates orgânicos derivados de piperidinas.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre 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”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

São José do Rio Preto
2016

Contro, Janine.

Síntese e caracterização espectroscópica de novos vanadosilicatos utilizando templates orgânicos derivados de piperidinas / Janine Contro. -- São José do Rio Preto, 2016

83 f. : il., tabs.

Orientador: José Geraldo Nery

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Zeólitos. 4. Piperidinas.
5. Análise espectral – Instrumentos. 6. Ressonância magnética nuclear.
I. Nery, José Geraldo. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.
III. Título.

CDU – 577.3

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

FOLHA DE APROVAÇÃO

JANINE CONTRO

Síntese e caracterização espectroscópica de novos vanadosilicatos utilizando templates orgânicos derivados de piperidinas.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre 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”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Geraldo Nery (Universidade Estadual Paulista – Campus São José do Rio Preto – Departamento de Física) - Orientador

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues (Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Física)

Prof. Dr. Valmir Fadel (Universidade Estadual Paulista – Campus São José do Rio Preto – Departamento de Física)

São José do Rio Preto, 11 de Março de 2016.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família. Aos meus pais João Inirio e Mariluce que sempre prezaram pela minha felicidade acima de tudo, me apoiando, me advertindo e me divertindo. Ao meu irmão Allan, simplesmente por ser meu irmão, sempre alegre, descontraído e fazendo todos ao seu redor rirem de suas histórias e de suas bobagens.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Nery, que com toda sua inteligência e sabedoria está me ajudando a trilhar o início da minha vida profissional.

Aos companheiros de laboratório, agora também amigos, que me acolheram tão bem quando eu cheguei por lá. Adriano, Alex, Danilo, Davi, Miller, Juliana, Roberto. E aos novos companheiros de laboratório Suhelen, Gabriel e Ana Paula. Vocês trouxeram leveza a nossa rotina. Não poderia deixar de agradecer aos amigos mais antigos Alex, Carol, Fernando e Ingrid que ajudam na quebra da rotina.

Agradeço a Capes pela bolsa concedida.

Agradeço também ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pelas microscopias e ao Centro Multiusuário de Inovação Biomolecular (CMIB), principalmente ao Dr. Fábio Rogério de Moraes pela ajuda na técnica de RMN, por todas as explicações, e pela paciência ao sanar minhas dúvidas. Agradeço ao Prof. Ariano pelas espectroscopias Raman e UV – Vis e ao Dr. Carlos Pacheco pelas análises de RMN no estado sólido.

Resumo

Foram sintetizados neste trabalho novos vanadosilicatos, para suas sínteses foram utilizadas moléculas orgânicas derivadas de 3,5-dimetilpiperidina (SDAs 1 – 4) e 2,6-dimetilpiperidina (SDAs 5 – 8) em sua mistura reacional. Os vanadosilicatos foram nomeados seguindo a numeração dos SDAs utilizados em suas sínteses (VN1 a VN8). As caracterizações físico-químicas dos vanadosilicatos foram realizadas utilizando-se técnicas como difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia no UV – Visível e ressonância magnética nuclear com rotação em torno do ângulo mágico (RMN-MAS) no estado sólido para os núcleos de ^{13}C , ^{29}Si e ^{51}V . Os resultados experimentais indicam que as moléculas orgânicas podem atuar como agentes direcionadores de estrutura (SDAs). Os SDAs 1, 3, 4 e 5 direcionaram a formação dos vanadosilicatos VN1, VN3, VN4 e VN5 isomorfos ao titaniosilicato ETS-10 e ao vanadosilicato do tipo AM-6, enquanto os SDAs 2, 6, 7 e 8 direcionam a estrutura de novos vanadosilicatos (VN2, VN6, VN7 e VN8). Evidências experimentais da incorporação de vanádio na estrutura cristalina dos materiais foram obtidas por FT-IR, UV – Visível, ^{29}Si RMN-MAS. Na espectroscopia no infravermelho (FT-IR) o sinal localizado na frequência 870 cm^{-1} é proveniente da vibração da ligação V-O e o sinal centrado na frequência 1030 cm^{-1} é proveniente da vibração dos grupos vanadila. Na espectroscopia no UV – Visível o comprimento de onda 600 nm representa os grupos vanadila e os comprimentos onda 450 e 545 nm indicam a presença de vanádios em coordenação octaédrica distorcida (VN2) e ordenada (VN1, VN3 e VN4), respectivamente. E no caso do RMN de ^{29}Si o sinal centralizado em -93 ppm é proveniente de núcleos de silício da forma $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{V})$, estes dados comprovam a incorporação do vanádio na rede cristalográfica do material microporoso. A espectroscopia no UV – Visível juntamente com a ressonância magnética nuclear de ^{29}Si sugerem que os vanadosilicatos isomorfos ao titaniosilicato VN1, VN3, VN4 e VN5 apresentam uma rede cristalográfica mais ordenada que os vanadosilicatos VN2, VN6, VN7 e VN8. Visto que a espectroscopia no UV – Visível indica que os octaedros VO_6 dos vanadosilicatos isomorfos ao ETS-10 são mais regulares que os octaedros de vanádio dos novos vanadosilicatos, e os resultados experimentais de RMN-MAS de ^{29}Si revelam que os vanadosilicatos isomorfos ao ETS-10 apresentam somente o sinal centralizado em -93 ppm, proveniente de núcleos de silício da forma $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{V})$, enquanto os novos vanadosilicatos apresentam, além do sinal centralizado em -93 ppm, um novo sinal centralizado em -110 ppm, proveniente de núcleos de silício da forma $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{V})$.

Palavras-chave: zeólitas, vanadosilicato, 3,5-dimetilpiperidina, 2,6-dimetilpiperidina, ^{29}Si RMN-MAS, ^{51}V RMN-MAS, FT-IR, espectroscopia Raman, UV – Vis.

Abstract

New vanadosilicates were synthesized in this work. They have been synthesized using organic molecules derivatives of 3,5-dimethylpiperidine (SDAs 1 – 4) and 2,6-dimethylpiperidine (SDAs 5 – 8) in their reactional mixture. The vanadosilicates were named using the same numbers of the SDA used in their synthesis (VN1 to VN8). Physicochemical characterization of the new vanadosilicates was carried out by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, UV – Visible spectroscopy (UV – Vis), solid state ^{13}C , ^{29}Si and ^{51}V magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) spectroscopy. The experimental results suggest that the organic molecules can act as structure directing agents (SDAs). The SDAs 1, 3, 4 and 5 directed the synthesis to the formation of vanadosilicates VN1, VN3, VN4 and VN5 isomorphs to titanasilicate ETS-10 and vanadosilicate AM-6; on the other hand the SDAs 2, 6, 7 and 8 show selectivity to the formation of new vanadosilicates (VN2, VN6, VN7 and VN8). Experimental evidences of the vanadium incorporation into the vanadosilicate framework were obtained by FT-IR, UV – Vis and ^{29}Si MAS NMR. The infrared spectroscopy has a signal at the frequency of 870 cm^{-1} designed to the vibration of V-O bond and the signal at the frequency of 1030 cm^{-1} designed to the vibration of vanadyl groups. The UV – Vis spectroscopy reveals the presence of vanadyl groups at 600 nm and the wavelengths 450 and 545 nm indicate the presence of distorted (VN2) and ordely (VN1, VN3 and VN4) octahedrally coordinated vanadium, respectively. And the ^{29}Si MAS NMR shows a chemical shift centred at -93 ppm assigned to the Si(3Si, 1V) neighbourhood. UV – Vis spectroscopy and ^{29}Si MAS NMR evidence that the vanadosilicates VN1, VN3, VN4 and VN5, isomorphs to ETS-10, show their framework more crystalline than the new vanadosilicates framework (VN2, VN6, VN7 and VN8). This affirmative is supported by both UV – Vis and ^{29}Si MAS NMR data. UV – Vis data indicates that VO_6 octahedra in vanadosilicates isomorphs to ETS-10 are more regular than the VO_6 octahedra in the new vanadosilicates. ^{29}Si MAS NMR experimental data shows that vanadosilicates isomorphs to ETS-10 have only one chemical shift centred at -93 ppm, assigned to the Si(3Si, 1V) neighbourhood, while the new vanadosilicates have two chemical shifts that one centred at -93 ppm and other centred at -110 ppm assigned to Si(4Si, 0V) neighbourhood.

Key-words: zeolites, vanadosilicate, 3,5-dimethylpiperidine, 2,6-dimethylpiperidine, ^{29}Si MAS-NMR, ^{51}V MAS-NMR, FT-IR, Raman spectroscopy, UV – Vis.

Lista de Figuras

Figura 1	Formação da rede tridimensional das zeólitas	21
Figura 2	Unidades secundárias de construção propostas por Meir	22
Figura 3	Unidades poliédricas de construção	22
Figura 4	Estrutura de quatro zeólitas mostrando seu sistema de poros e dimensões	23
Figura 5	Possíveis Unidades Primárias de Construção nos materiais microporosos de estrutura cristalográfica mista	27
Figura 6	Projeção do titaniosilicato (ETS-10) ao longo de diferentes eixos	28
Figura 7	Comparação de espectros obtidos a partir de experimentos de RMN líquido de ^{13}C e de RMN sólido de ^{13}C	31
Figura 8	Escalas de deslocamento químico para os tetraedros de ^{29}Si em zeólitas	33
Figura 9	Representação do campo magnético dipolar no núcleo de ^{13}C produzido pelo núcleo de ^1H	35
Figura 10	Representação dos níveis de energia para caso sem interação quadrupolar e para caso com interação quadrupolar de primeira ordem.	36
Figura 11	Espectro de um material policristalino com núcleo quadrupolar $I = 3/2$	37
Figura 12	Representação do efeito de desacoplamento	38
Figura 13	O efeito da rotação em torno do ângulo mágico é orientar todos os ângulos em torno do ângulo mágico	39
Figura 14	Efeito da baixa taxa de rotação em torno do ângulo mágico. Aparecimento das bandas laterais de rotação	40
Figura 15	Esquema de um espectrômetro de RMN	42
Figura 16	Rotor utilizado nos experimento de RMN no estado sólido	42
Figura 17	Foto do Espectrômetro Bruker Avance III 400MHz utilizado na realização dos experimentos de RMN no estado sólido	43

Figura 18	Foto do rotor utilizado nos experimentos de RMN no estado sólido	44
Figura 19	Tipos de espalhamento Raman	46
Figura 20	Modelo de um espectrômetro Raman dispersivo	48
Figura 21	Espectro Raman das zeólitas com estrutura cristalográfica composta por anéis de 5 lados.	49
Figura 22	Esquema da síntese dos agentes direcionadores de estrutura derivados de 3,5-dimetilpiperidina e 2,6-dimetilpiperidina	51
Figura 23	Espectros de DRX dos vanadosilicatos e do titaniosilicato	57
Figura 24	Micrografias do vanadosilicato VN2	58
Figura 25	Espectro de infravermelho no intervalo de 1200 a 400 cm^{-1} dos vanadosilicatos VN1 a VN4	59
Figura 26	Espectro de infravermelho no intervalo de 1200 a 400 cm^{-1} dos vanadosilicatos VN5 a VN8	60
Figura 27	Espectro de infravermelho no intervalo de 4000 a 1200 cm^{-1} dos vanadosilicatos VN1 a VN4	61
Figura 28	Espectro de infravermelho no intervalo de 1200 a 400 cm^{-1} dos vanadosilicatos VN5 a VN8	62
Figura 29	Espectros Raman dos vanadosilicatos	63
Figura 30	Deconvolução dos espectros Raman dos vanadosilicatos	64
Figura 31	Espectros de DRX da amostra VN8 e da amostra VN8C	65
Figura 32	Espectros Raman dos vanadosilicatos calcinados VN1C a VN4C	66
Figura 33	Espectros Raman dos vanadosilicatos calcinados VN5C a VN8C	66
Figura 34	Espectros no UV – Visível dos vanadosilicatos calcinados	68
Figura 35	Espectros de RMN-MAS no estado sólido para o núcleo ^{13}C dos vanadosilicatos.	69
Figura 36	Espectros de RMN no estado líquido de ^{13}C das moléculas orgânicas.	70

Figura 37	Espectros de RMN-MAS no estado sólido para o núcleo ^{29}Si do titaniosilicato.	71
Figura 38	Espectros de RMN-MAS no estado sólido para o núcleo ^{29}Si dos vanadosilicatos.	72
Figura 39	Espectros de RMN-MAS no estado sólido para o núcleo ^{51}V dos vanadosilicatos.	73

Lista de Tabelas

Tabela 1	Índice propriedades magnéticas dos núcleos	30
Tabela 2	Amostras dos vanadosilicatos e os SDAs utilizados em suas sínteses	52

Lista de Abreviaturas

CCD	<i>Charge coupled device</i>
CP	Polarização cruzada
DEC	Desacoplamento heteronuclear
DRX	Difração de Raios-X
FT – Raman	Espectroscopia Raman por transformada de Fourier
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MAS	Rotação em torno do ângulo mágico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OPT	Octaedro, pentaedro e tetraedro
PBU	Unidade primária de construção
rf	Radiofrequência
RMN	Ressonância magnética nuclear
SBU	Unidade secundária de construção
SDA	Agente direcionador de estrutura
T ₁	Tempo de relaxação longitudinal
T ₂	Tempo de relaxação transversal
TMA	Tetrametilamônio
TMS	Tetrametilsilano
UV – Raman	Espectroscopia Raman no espectro Ultravioleta
UV – Vis	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

Lista de Símbolos

M	Cátion de compensação
n	Número de valência de cátion de compensação
x	Número de átomos de alumínio por fórmula unitária
y	Número de átomos de silício por fórmula unitária
z	Número de moléculas de água no sistema de cavidades
I	Número quântico de spin
N	Abundância natural
ω_0	Frequência de Larmor
$\vec{B}_0$	Campo magnético externo
ω	Frequência de ressonância
r_i	Distância do i-ésimo elétron ao núcleo
γ	Fator giromagnético
$\vec{B}_i$	Campo magnético local secundário
$\vec{B}_{loc}$	Campo magnético local
$\tilde{\sigma}$	Constante de blindagem magnética
Hz	Hertz
MHz	Megahertz (10^6 Hz)
ppm	Partes por milhão
B_{dip}	Campo magnético produzido por μ_H
μ_H	Momento magnético do núcleo ^1H
r_{12}	Distância entre núcleos 1 e 2
θ	Ângulo entre r_{12} e $\vec{B}_0$
eQ	Momento de quadrupolo

ω_Q	Constante de desacoplamento heteronuclear
θ_m	Ângulo mágico ($\theta_m = 54,74^\circ$)
μ_{in}	Momento de dipolo induzido
$\vec{E}$	Campo elétrico aplicado
α	Polarizabilidade
α_0	Polarizabilidade na situação de equilíbrio da molécula
Q	Coordenada em que ocorre o movimento da molécula
E_0	Amplitude do campo elétrico
f	Frequência de oscilação do campo elétrico
Q_0	Amplitude da coordenada Q
ν	Frequência de oscilação da coordenada Q
λ	Comprimento de onda

Sumário

1. Zeólitas	19
1.1. Definição Clássica	19
1.2. Histórico	19
1.3. Estrutura Cristalográfica das Zeólitas	21
1.4. Química Sol-Gel	23
1.5. Aplicações Gerais das Zeólitas	24
1.5.1. Aplicações na Indústria de Detergentes	24
1.5.2. Aplicações Ambientais	24
1.5.3. Aplicações na Indústria Química e Petroquímica	25
1.5.4. Aplicações das Zeólitas na Medicina	25
2. Materiais Microporosos com Estrutura Cristalográfica Mista	27
2.1. Definição	27
2.2. Vanadosilicatos	28
3. Ressonância Magnética Nuclear	30
3.1. Interações Anisotrópicas	31
3.1.1. Deslocamento Químico	31
3.1.2. Interação Dipolar Magnética	34
3.1.3. Interação Quadrupolar Elétrica	34
3.1.3.1. Tempo de Relaxação Longitudinal	36
3.1.3.2. Tempo de Relaxação Transversal	37
3.2. Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos	37
3.2.1. Desacoplamento Heteronuclear	37
3.2.2. Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico	38

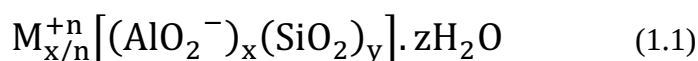
	16
3.2.2.1.Bandas Laterais de Rotação	39
3.2.3. Polarização Cruzada	40
3.3.O Espectrômetro de RMN	41
3.3.1. O Espectrômetro de RMN-400MHz do Centro Multiusuário de Inovação Biomolecular	43
4. Espectroscopia Raman	45
4.1.Polarizabilidade	46
4.2.Técnicas e Instrumentação	47
4.3.Aplicações da Espectroscopia Raman no Estudo de Zeólitas	48
5. Materiais e Métodos	50
5.1.Síntese dos Compostos Orgânicos	50
5.2.Síntese dos Vanadosilicatos	52
5.3.Caracterização Físico-Química dos Materiais	53
6. Resultados e Discussão	56
6.1.Difração de Raios-X	56
6.2.Microscopia Eletrônica de Varredura	58
6.3.Espectroscopia no Infravermelho	59
6.3.1. Região da rede cristalográfica relacionada aos tetraedros de silício SiO ₄ dos vanadosilicatos	59
6.3.2. Região da rede cristalográfica relacionada às espécies de vanádio dos vanadosilicatos	60
6.3.3. Modos Vibracionais das Moléculas Orgânicas	61
6.4.Espectroscopia Raman	62
6.4.1. Vanadosilicatos	62
6.4.2. Vanadosilicatos Calcinados	65
6.5.Espectroscopia no UV – Visível	67

	17
6.6.Ressonância Magnética Nuclear	69
6.6.1. RMN-CPMAS de ^{13}C dos vanadosilicatos	69
6.6.2. RMN-MAS de ^{29}Si dos vanadosilicatos	71
6.6.3. RMN-MAS de ^{51}V dos vanadosilicatos	72
7. Conclusão	75
8. Perspectivas Futuras	77
9. Referências	78

1. Zeólitas

1.1. Definição Clássica

Zeólitas são aluminosilicatos que apresentam poros e cavidades em sua estrutura. Esta é formada por tetraedros de silício e alumínio adjacentes ligados pelos seus vértices. Os tetraedros podem ser representados como (SiO_4) e (AlO_4) respectivamente. A substituição parcial de átomos de Si^{+4} por átomos Al^{+3} faz com que cargas negativas sejam distribuídas pela rede cristalográfica do material. Para que a carga líquida do material seja neutra, cátions alcalinos ou alcalinos terrosos são distribuídos pela sua estrutura a fim de neutralizar as cargas negativas, e por consequência são conhecidos como cátions de compensação (1–3). As zeólitas podem ser representadas quimicamente pela seguinte fórmula molecular:



Na qual:

M é o cátion de compensação;

n: o número de valência do cátion de compensação;

x: número de alumínio por fórmula unitária;

y: número de silício por fórmula unitária e

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

1.2. Histórico

A primeira menção do termo zeólita na literatura foi no ano de 1756 pelo mineralogista sueco Axel Cronstedt, quando ele se deparou com um mineral a base de silício que quando aquecido ebulia. A partir de então este material foi nomeado, do grego, zein (ferver) + lithos (pedra), ou seja, “pedra que ferve”. Hoje sabemos que essa ebulição ocorre uma vez que este é um material microporoso contendo moléculas de água em seus poros e cavidade, as quais eram liberadas em forma de vapor quando o mineral era aquecido (4–6).

Ao longo de dois séculos somente alguns tipos de zeólitas naturais foram estudadas e eram consideradas minerais raros por não serem encontradas em larga escala e ser muito difícil encontrá-las em sua forma pura. No final da década de 1850 Eichorn, um químico alemão, mencionou a propriedade de troca iônica das zeólitas. No ano de 1862 foi reportada a primeira síntese de zeólita por St. Claire Deville.

Em 1925 Weigel e Steinhoff ao estudar a zeólita chabazita, composta por pequenos poros (diâmetro $< 5 \text{ \AA}$), notaram que este mineral absorvia rapidamente água, álcool metílico e

outras pequenas moléculas, entretanto excluía moléculas como acetona, éter e benzeno. Essa propriedade de seleção de moléculas pelo seu tamanho fez com que as zeólitas passassem a ser também conhecidas como peneiras moleculares (5,7).

Richard Barrer e Robert Milton, em 1946, foram os responsáveis pelo trabalho que abriu caminho para a síntese de zeólitas pelo método sol-gel, assim como são produzidas atualmente. Utilizando condições de alta pressão e temperatura Barrer e Milton cristalizaram as primeiras zeólitas sintéticas conhecidas como mordenita e chabazita, isoestruturais às que até então só eram encontradas na natureza (5,8).

Até a década de 1950 somente acadêmicos e geólogos tinham interesse nos materiais zeolíticos, mas os estudos de Milton e seus colaboradores possibilitaram a síntese de 20 zeólitas inéditas. A partir desse momento, quando houve um domínio tecnológico sobre a criação desses materiais, despertou-se um interesse industrial e comercial pelas zeólitas (9).

O início da década de 60 foi marcado por grandes avanços na área, quando algumas mudanças foram feitas na síntese dos materiais zeolíticos. Até o momento a maior parte das zeólitas havia sido sintetizada somente com componentes inorgânicos, entretanto no ano de 1961 foi descoberto o efeito da introdução de sais quaternários de amônia, como o tetrametilamônio (TMA), na síntese de zeólitas (8,10). Os primeiros estudos envolvendo a introdução de moléculas orgânicas nas sínteses de materiais zeolíticos mostravam somente um aumento na razão silício/alumínio (11). Todavia, outros estudos mostravam que a introdução de grandes moléculas orgânicas no gel de síntese tornava possível a obtenção de novos materiais com estrutura de poros diferente das conhecidas até o momento. Por apresentarem a capacidade de influenciar na estrutura cristalográfica das zeólitas sintetizadas em sua presença, as moléculas orgânicas são também conhecidas como agentes direcionadores de estrutura (SDAs).

Nos anos 90, houve mais um importante avanço com o surgimento de materiais mesoporosos (poros com diâmetros variando de 20 Å a 200 Å), que eram formados pelas interações de espécies inorgânicas com moléculas surfactantes. Esses novos materiais apresentavam arranjos regulares de mesoporos que permitiam a passagem de moléculas maiores, fazendo com que sua propriedade catalítica fosse mais abrangente.

Os maiores avanços daquele momento até os dias atuais aconteceram na área de caracterização de zeólitas, com o aperfeiçoamento de técnicas como: espectroscopia, modelagem computacional, difratometria de raios-X e ressonância magnética nuclear do

estado sólido. Em geral essas técnicas são utilizadas em conjunto para a compreensão do processo de formação dos materiais zeolíticos e sua caracterização físico-química (8).

1.3. Estrutura Cristalográfica das Zeólitas

A estrutura cristalográfica das zeólitas é baseada em tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, P, Ga, B, Be$, etc.), estes são conhecidos como unidades primárias de construção (PBU). O átomo T fica localizado no centro do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio estão nas extremidades. A carga -2 do oxigênio torna possível a associação de tetraedros formando uma rede tridimensional (1,5,6). A figura 1 mostra como esse arranjo acontece (12).

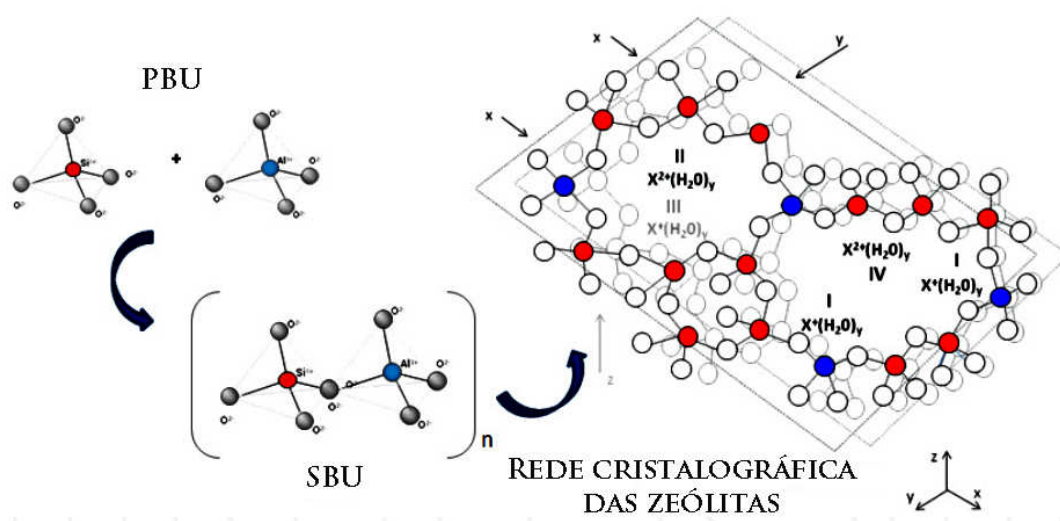


Figura 1: Formação da rede tridimensional das zeólitas (12).

As unidades secundárias de construção (SBU) são compostas pelas PBUs e foram propostas por Meier em 1968. As SBUs são construídas por tetraedros que ligados entre si podem formar diferentes tipos de redes zeolíticas, estas podem conter de 4 a 16 átomos T. A figura 2 mostra as representações das SBUs propostas, cada vértice corresponde a um átomo T e as arestas representam as ligações de oxigênio que conectam duas unidades tetraédricas (6). E para que seja possível uma melhor observação da estrutura cristalográfica das zeólitas representações conhecidas como unidades poliédricas de construção, compostas pelas SBUs, são utilizadas. A figura 3 mostra as unidades poliédricas de construção existentes (6).

O fato de haver um grande número de zeólitas com diferentes estruturas cristalográficas fez com que fosse necessário um sistema de descrição e classificação de tais estruturas. Estes sistemas utilizam as SBUs e as unidades poliedricas de construção para nomear os materiais zeolíticos.

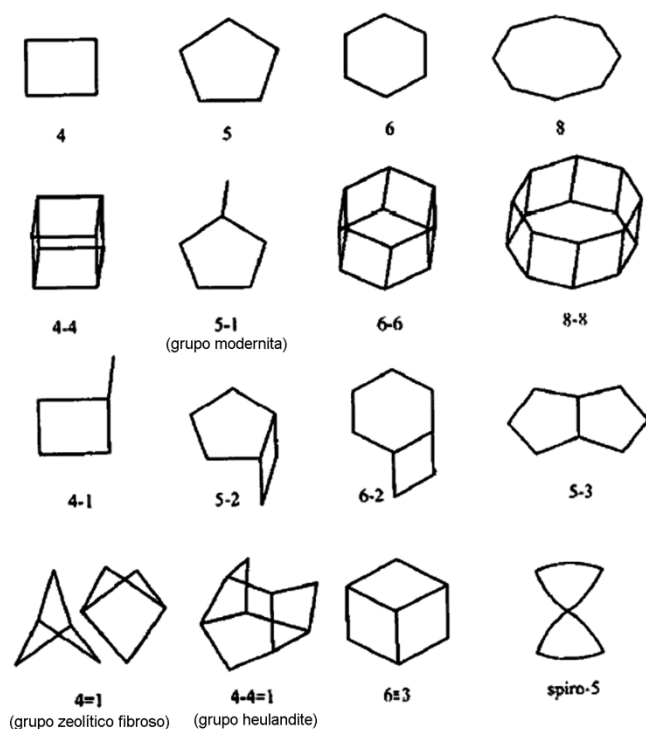


Figura 2: Unidades secundárias de construção propostas por Meir (6).

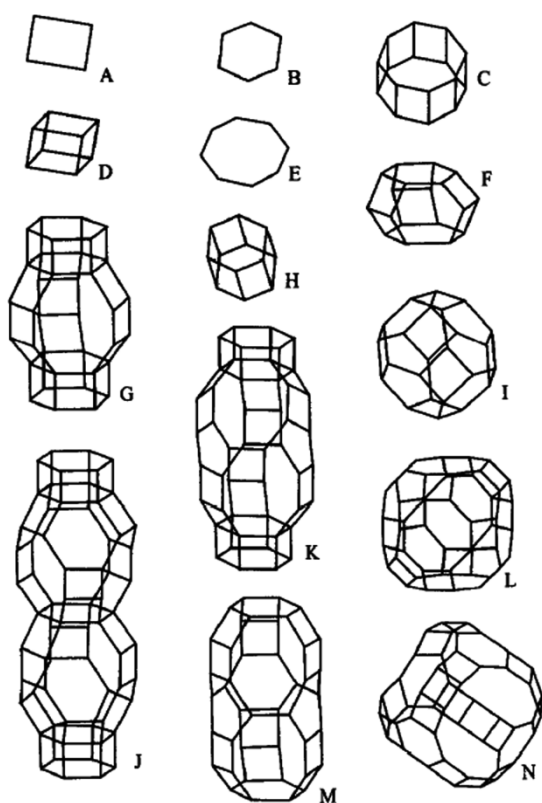


Figura 3: Unidades poliédricas de construção. A = 4-anéis, B = 6-anéis, C = gaiola δ , D = gaiola 4-4, E = 8-anéis, F = gaiola ϵ , G = gaiola γ , H = gaiola 6-6, I = gaiola sodalítica, J = gaiola levina, K = gaiola chabazita, L = gaiola α , M = gaiola erionita, N = supergaiola faujasita (6).

A figura 4 mostra as unidades poliédricas de construção responsáveis por formar algumas zeólitas importantes (1).

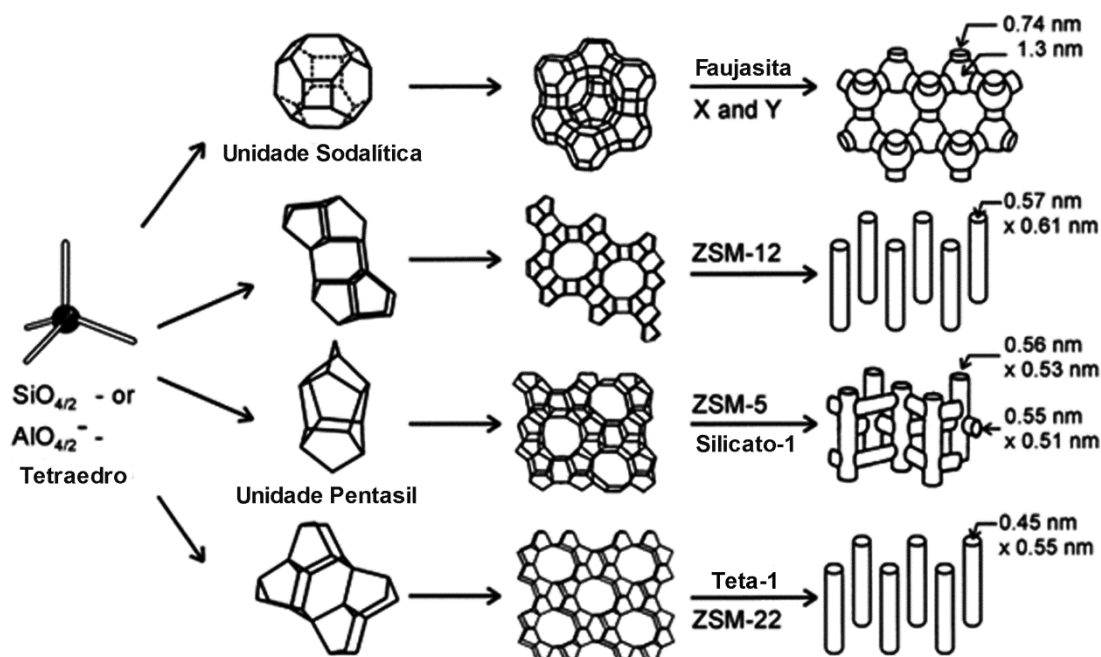


Figura 4: Estrutura de quatro zeólitas mostrando seu sistema de poros e dimensões (de cima para baixo: Faujasita ou zeólita X e Y. Zeólita ZSM-12. Zeólita ZSM-5. Zeólita ZSM-22) (1).

1.4. Química Sol-Gel

Na década de 1950 Barrer e seus colaboradores foram responsáveis por estudos pioneiros na síntese de zeólitas. As sínteses que seguiam o método sol-gel eram vantajosas por utilizar temperaturas de processamento muito inferiores quando comparadas às altas temperaturas necessárias nos métodos tradicionais de obtenção, os materiais obtidos também apresentavam maior pureza e homogeneidade (6).

O processo de química sol-gel ocorre em solução aquosa sujeita a uma pressão autogerada pelos vapores da própria solução quando aquecidos a temperaturas de aproximadamente 300°C em um pH maior que 7. Nesta situação o sol, dispersão de partículas coloidais, passa a sofrer reações de polimerização inorgânica e se transformar em uma rede de óxidos, também conhecida como gel, que dará origem ao material zeolítico. Para a síntese dos aluminosilicatos, o sol é composto por fontes de silício (SiO_2), de alumínio (Al_2O_3), um solvente (H_2O) e um agente mineralizante podendo ser um hidróxido de metal alcalino (NaOH , KOH) ou ainda o íon fluoreto (F^-) (6,13).

A síntese de zeólitas é bastante sensível ao tipo de reagentes, à ordem de adição dos mesmos, à velocidade de agitação do sistema, ao tempo de envelhecimento do gel e à temperatura de cristalização. Estes fatores que podem influenciar drasticamente na síntese do material.

1.5. Aplicações gerais das zeólitas

Os anos 1950 trouxeram grandes avanços nas aplicações das zeólitas, em primeiro pela descoberta da grande disponibilidade de zeólitas naturais em depósitos sedimentares. Em segundo lugar, a síntese de novas zeólitas passou a ser possível, e a partir desse momento os novos materiais passavam a ter aplicações cada vez mais específicas. No geral as zeólitas podem ser aplicadas em diversas áreas, desde aplicações ambientais, industriais até aplicações na medicina (5,14).

1.5.1. Aplicações na Indústria de Detergentes

Zeólitas foram utilizadas comercialmente pela primeira vez em 1905 na Alemanha em um processo conhecido como “amaciamento” da água, ou seja, a retirada dos sais de cálcio e magnésio dissolvidos nela. Esses sais em grande concentração atrapalham a ação de limpeza dos detergentes. Zeólitas do tipo Na-LTA e Na-Gismondina foram adicionadas aos detergentes e por meio do processo de troca iônica os íons cálcio e magnésio são removidos da água, com isso a ação de limpeza dos detergentes passou a ser muito mais efetiva (5,6).

1.5.2. Aplicações Ambientais

Por volta de 1970 Ames e Mercer *et. al.* desenvolveram os primeiros processos de troca iônica em larga escala utilizando clinoptinolita para remoção de NH_4^+ do esgoto da cidade (14,15).

Estudos mostravam maior seletividade de zeólitas naturais com núcleos radioativos, como ^{90}Sr , ^{137}Cs . Quando comparados a organoresinas, as zeólitas eram mais baratas e apresentavam maior resistência a degradação nuclear. Essa seletividade permite tratamento do solo em locais de testes nucleares utilizando zeólitas naturais. Em 1986, após o desastre de Chernobyl, foram desenvolvidos muitos estudos envolvendo materiais zeolíticos. Shenbar e Johanson, por exemplo, mostraram que o ^{137}Cs não era absorvido pelas plantas se o solo contaminado fosse tratado com zeólitas (14).

O uso de zeólitas como clinoptinolita e modernita como complemento na alimentação de porcos e aves domésticas foi estudado no Japão e fez com que eles crescessem mais rapidamente, o que consequentemente diminuiu o gasto com a alimentação desses animais. Também houve uma diminuição no odor dos excrementos, já que a amônia é adsorvida pelas

zeólitas, e diminuição na quantidade e na gravidade de doenças gastrointestinais desses animais (14,16,17).

1.5.3. Aplicações na Indústria Química e Petroquímica

A primeira aplicação em larga escala de zeólitas utilizando seu conceito de peneira molecular aconteceu em 1959 visando o aumento da concentração de octanos na gasolina com a retirada, por meio da absorção, de alcanos com cadeias de cinco ou seis carbonos (5).

A Zeólita Y foi testada como catalisador ácido em uma variedade de reações utilizadas em refinarias de petróleo, alguns exemplos são reações de craqueamento e isomerização. Este estudo deu início a um processo de transformação global das refinarias de petróleo. Os catalisadores zeolíticos apresentavam superior seletividade e maior atividade catalítica em relação aos catalisadores utilizados até o momento, Aumentando a produção e a qualidade dos derivados de petróleo, além de diminuir o capital necessário para o funcionamento dessas refinarias, seus custos, o uso de energia e os impactos ambientais (5).

O uso das zeólitas como catalisadores na indústria petroquímica é indispensável. Hoje quase toda a produção de gasolina necessita do auxílio de zeólitas. Entretanto a minoria dos catalisadores utilizados são aluminosilicatos. Os materiais microporosos com estrutura cristalográfica mista, materiais muito semelhantes às zeólitas e que serão melhores descritos a seguir, são considerados melhores catalisadores nesses tipos de reação, por serem cataliticamente ativos e mais seletivos (6).

Na área industrial as zeólitas sintéticas são as mais requisitadas, uma vez que é possível fazer alterações durante suas sínteses tornando-as mais específicas para determinados processos, principalmente os catalíticos. As zeólitas também são muito utilizadas em processos de separação de soluções que contém vários compostos com um mesmo ponto de ebulição (6).

1.5.4. Aplicações de Zeólitas na Medicina

Algumas zeólitas naturais e sintéticas são efetivas na remoção de NH_4^+ na diálise de doentes renais durante a hemodiálise, permitindo a retirada da solução salina e o uso repetitivo de sistemas portáteis de diálise. Essas zeólitas, principalmente as variedades naturais, são muito mais baratas do que os fosfatos de zircônio, utilizados atualmente como trocadores iônicos (14). Também estão sendo realizados estudos, nos quais as zeólitas são utilizadas como tampão para reduzir a acidez estomacal em tratamentos de úlceras (14). Zeólitas contendo íons Gd^{3+} imobilizados em sua estrutura já são utilizadas como agentes de contraste do trato

gastrointestinal em exames de ressonância magnética por imagem, além de sua efetividade, apresentam menos efeitos colaterais quando comparadas aos agentes de contraste utilizados anteriormente (18,19).

Estudos envolvendo o uso de zeólitas como agentes hemostáticos têm mostrados bons resultados no controle de hemorragias externas. Quando em contato com o sangue a zeólita absorve as moléculas de água contidas no sangue aumentando a concentração de suas proteínas e elementos celulares fazendo com que os coágulos se formem mais rápido. Já existem no mercado produtos que utilizam zeólitas para esses fins (20,21) e novos estudos vêm sendo realizados em nosso grupo de pesquisa utilizando outros tipos de zeólitas visando maior efetividade no controle de hemorragias (22).

2. Materiais microporosos com estrutura cristalográfica mista

2.1. Definição

Materiais microporosos com estrutura cristalográfica mista são derivados das zeólitas. Entretanto alguns átomos que fazem quatro ligações como, por exemplo, Si, Al e P, responsáveis por formar as unidades primárias de construção tetraédricas, podem ser substituídos por átomos de transição (M) que fazem cinco ou seis ligações, formando então pentaedros ou octaedros, respectivamente. A figura 5 mostra uma representação das possíveis unidades primárias de construção encontradas nos materiais microporosos com estrutura cristalográfica mista (23). Como a rede do material passa a ser composta por mais de uma categoria de unidade primária de construção, pode-se dizer que o material apresenta estrutura cristalográfica mista.

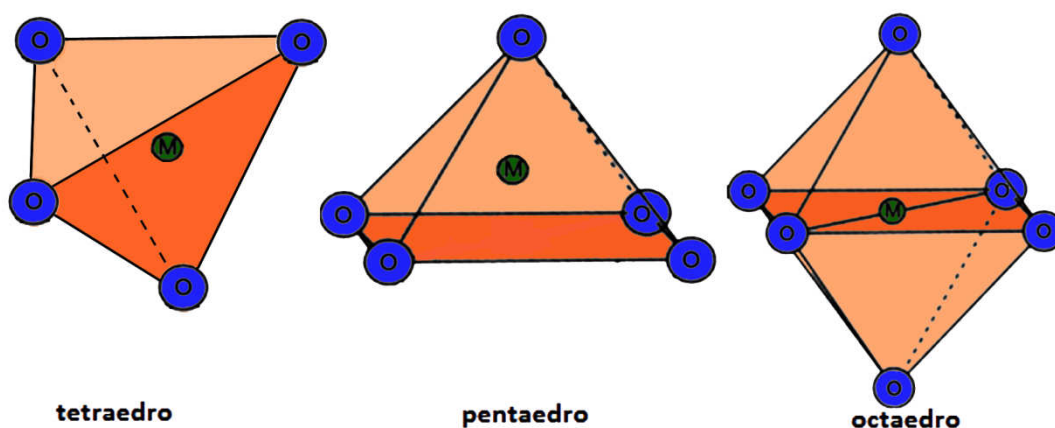


Figura 5: Possíveis Unidades Primárias de Construção. Tetraedro, pentaedro e octaedro, respectivamente (Adaptado da referência (23)).

Os materiais de estrutura cristalográfica mista são também conhecidos como materiais *OPT* (do inglês *Octahedral Pentahedral Tetrahedral Materials*), ou seja, materiais compostos por octaedros, pentaedros e tetraedros. Esta classe de materiais tem sido muito estudada desde o início da década de 90. Pesquisadores vem tentando sintetizar materiais como os que têm sido encontrados na natureza por mineralogistas, como pentarasita e elpidita (zirconiosilicatos), cavansita (vanadosilicato) e zorita (titaniosilicato) (24,25).

Até o fim do século passado muitos materiais de estrutura mista contendo metais como Nb, Ti, V e Sn foram reportados. Muitos trabalhos de síntese e caracterização desses materiais foram desenvolvidos, e mostraram que a inserção de heteroátomos na rede dos materiais microporosos permite um refinamento de suas propriedades, o que aumentou o estudo de suas potenciais aplicações, principalmente na área de catálise.

2.1. Vanadosilicatos

Vanadosilicatos são materiais porosos, podendo conter microporos ou mesoporos, com estrutura cristalográfica mista. Suas unidades primárias de construção são tetraedros de Silício (SiO_4) e pentaedros (VO_5) ou octaedros (VO_6) de Vanádio ligados entre si por seus vértices formando a rede cristalográfica do material. Os vanadosilicatos microporosos apresentam poros menores que 20 Å, enquanto os mesoporosos apresentam poros com diâmetro que variam de 20 até 200 Å (3).

Em 1997 Rocha e colaboradores foram os responsáveis pelo primeiro vanadosilicato microporoso sintetizado, o AM-6 (26). Para a síntese desse novo material era necessária a presença de sementes de titaniosilicato ETS-10 para que fosse iniciada a nucleação desse material isoestrutural ao ETS-10 com átomos de Vanádio substituindo os átomos de Titânio. Os vanadosilicatos AM-6 apresentam estrutura cristalográfica mista, composta por tetraedros de silício e octaedros de vanádio. Ao longo dos últimos anos, dois grupos de pesquisadores obtiveram um novo método de síntese dos vanadosilicatos AM-6 que não necessita de sementes de ETS-10 para que haja a formação do vanadosilicato (27,28). Este novo método utiliza somente moléculas orgânicas que atuam como agentes direcionadores de estrutura (SDAs – *Structure Directing Agents*). Os vanadosilicatos obtidos por este método apresentavam alto grau de pureza, e também eram isomorfos ao titaniosilicato ETS-10.

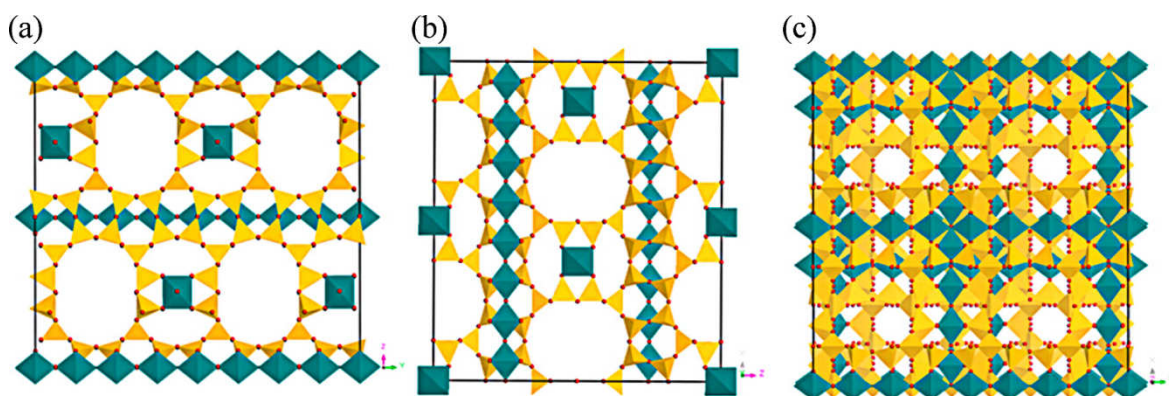


Figura 6: Projeção ao longo dos eixos (a) a, (b) b e (c) c do polimorfo A do titaniosilicato (ETS-10). Em verde estão representados os octaedros TiO_6 , em amarelo os tetraedros SiO_4 e em vermelho, oxigênios (29).

O vanadosilicato AM-6 foi testado como catalisador na reação de desidratação de álcool terc-butílico, retirando uma molécula de água do álcool para o interior da zeólita, produzindo assim isobuteno, que é utilizado na produção do éter metil-terc-butílico, o qual era adicionado à gasolina para reduzir a emissão de poluente, pois é oxigenante e melhora a combustão da gasolina (30). O vanadosilicato AM-6 também foi testado como suporte sólido para a

imobilização enzimática para ser aplicado em reações de alcoólise (31).

Outro uso para vanadosilicatos com estrutura semelhante ao AM-6 é sua aplicação como catalisador da reação de desidratação oxidativa do glicerol para formar acroleína, um importante intermediário químico para a produção de ácido acrílico e de alguns aminoácidos como, por exemplo, a metionina. O ácido acrílico é também um importante intermediário químico, podendo ser utilizado como matéria prima na fabricação de polímeros absorventes, tintas e adesivos (32).

3. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das técnicas mais poderosas na caracterização de materiais. Os sinais de seus espectros 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 (33,34).

Nem todos os núcleos apresentam sinal nos espectros de RMN. Para que um núcleo seja magneticamente ativo é necessário que possua momento magnético nuclear, ou seja, número quântico de spin diferente de zero, como por exemplo, ^1H , ^{23}Na , ^{29}Si . Átomos como ^{12}C e ^{16}O não são ativos para RMN, sendo assim o estudo é feito por espectros obtidos a partir de seus isótopos, como o ^{13}C e ^{17}O . A tabela 1, indicada abaixo, apresenta informações de alguns núcleos ativos, como seus respectivos spins, abundância natural e suas frequências de Larmor (ω_0) em campo magnético de 14,1 T (34).

Tabela 1: Índice propriedades magnéticas dos núcleos – número quântico de Spin (I), abundância natural (N) e frequência de Larmor (em 14,1 T), ω_0 (34).

Núcleo	I	N (%)	ω_0/MHz
^1H	1/2	99,99	600,13
^2H	1	0,01	92,12
^{13}C	1/2	1,07	150,90
^{14}N	1	99,64	43,37
^{15}N	1/2	0,36	60,83
^{17}O	5/2	0,04	81,36
^{27}Al	5/2	100,00	156,38
^{29}Si	1/2	4,69	119,23
^{51}V	7/2	99,75	157,85
^{67}Zn	5/2	4,10	37,55
^{69}Ga	3/2	60,11	144,04
^{71}Ga	3/2	39,89	183,02
^{91}Zr	5/2	11,22	55,79

No caso de RMN para líquidos os espectros apresentam sinais que são linhas finas, ou seja, estes espectros apresentam alta resolução, entretanto no caso de RMN para sólidos existem algumas interações que alargam as linhas de seu espectro limitando a obtenção de espectros de alta resolução. A figura 7 nos mostra espectros de RMN líquido e sólido de uma mesma molécula. Alguns dos fatores que diminuem a resolução do espectro são: átomos com spin $I > \frac{1}{2}$ e interações como acoplamentos dipolares e o deslocamento químico anisotrópico. Outras limitações a serem consideradas são a sensibilidade dos núcleos raros, como o ^{13}C e os longos tempos de relaxação longitudinal (T_1), sendo necessários longos tempos de repetição do experimento.

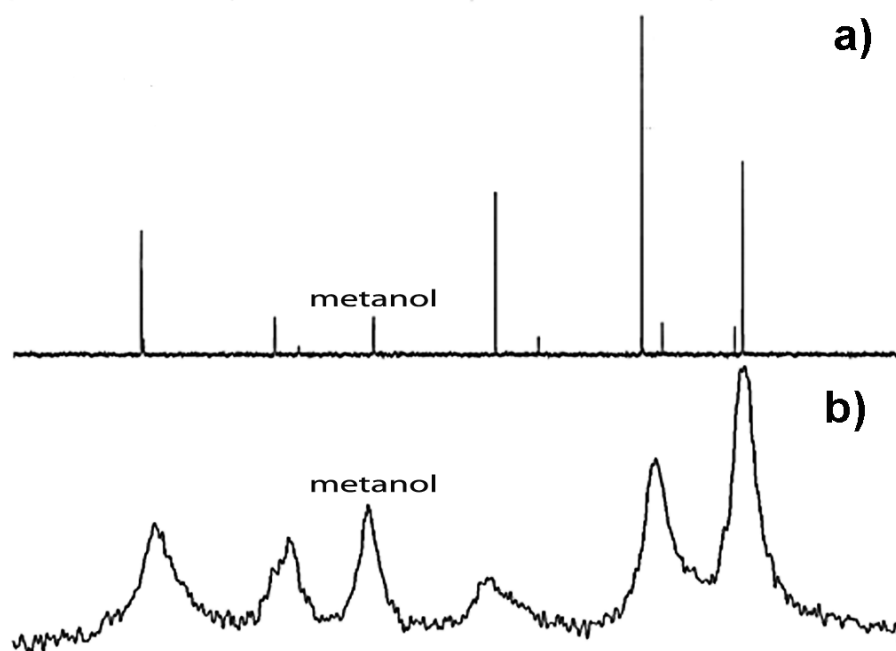


Figura 7: Espectro de ^{13}C RMN do composto 1,1,3,5-tetrametilpiperidina (a) no estado líquido (b) no estado sólido. (Figura obtida a partir de dados experimentais)

3.1. Interações Anisotrópicas

3.1.1. Deslocamento Químico

A equação fundamental da Ressonância Magnética Nuclear relaciona a frequência de ressonância de um núcleo, também conhecida como frequência de Larmor (ω_0), com o campo magnético externo aplicado $\vec{B}_0$, como indicado na equação (3.1):

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3.1)$$

O fator giromagnético γ 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 $\tilde{\sigma}$.

$$\vec{B}_1 = \vec{B}_0 \cdot \tilde{\sigma} \quad (3.2)$$

Esse campo magnético secundário $\vec{B}_1$ contribui para o campo magnético local sentido pelo núcleo $\vec{B}_{loc}$ (equação 3.3), e tem poder de alterar a frequência de ressonância ω do núcleo (equação 3.4).

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \quad (3.3)$$

$$\omega = \gamma B_{loc} \quad (3.4)$$

$$\omega = \gamma B_0 (1 - \tilde{\sigma}) \quad (3.5)$$

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 γ 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 ω 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. O primeiro modo é conhecido como contribuição diamagnética e aumenta a blindagem magnética sobre o núcleo. Essa contribuição varia na forma $1/r_i^3$ onde r_i é a distância do i -ésimo elétron ao núcleo. Sendo assim o campo magnético secundário $\vec{B}_1$, que se opõe ao campo magnético externo $\vec{B}_0$, se origina nos elétrons mais próximos ao núcleo, não tendo dependência com o meio onde o núcleo se encontra. O segundo modo é conhecido como contribuição paramagnética e tende a diminuir a blindagem sobre o núcleo, e varia consideravelmente dependendo do meio onde o núcleo se encontra (35).

Os efeitos de blindagem são pequenos, os deslocamentos que eles causam em relação ao valor estabelecido por γB_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. Levando isso em conta, é importante que antes do experimento seja medido o deslocamento químico de uma substância considerada padrão para o núcleo a ser estudado para que seja possível a identificação das linhas espectrais provenientes da amostra independente do valor do campo magnético externo $\vec{B}_0$ aplicado. A substância padrão utilizada como referência para o ^1H e ^{13}C é o tetrametilsilano (TMS) segundo a literatura (36), pois produz uma linha intensa de ressonância na mesma frequência que os átomos ^1H e ^{13}C , porém sendo necessário um pequeno tempo de aquisição. Outro átomo muito estudado no caso das zeólitas é o ^{29}Si e a substância padrão utilizada para a obtenção dos valores de referencia é o caolin. A figura 8 mostra escalas de deslocamentos químicos para átomos de ^{29}Si em materiais microporosos em sua forma tetraédrica podendo ter de nenhum até quatro átomos de transição (M) ligados ao átomo de oxigênio ligado à ele (37).

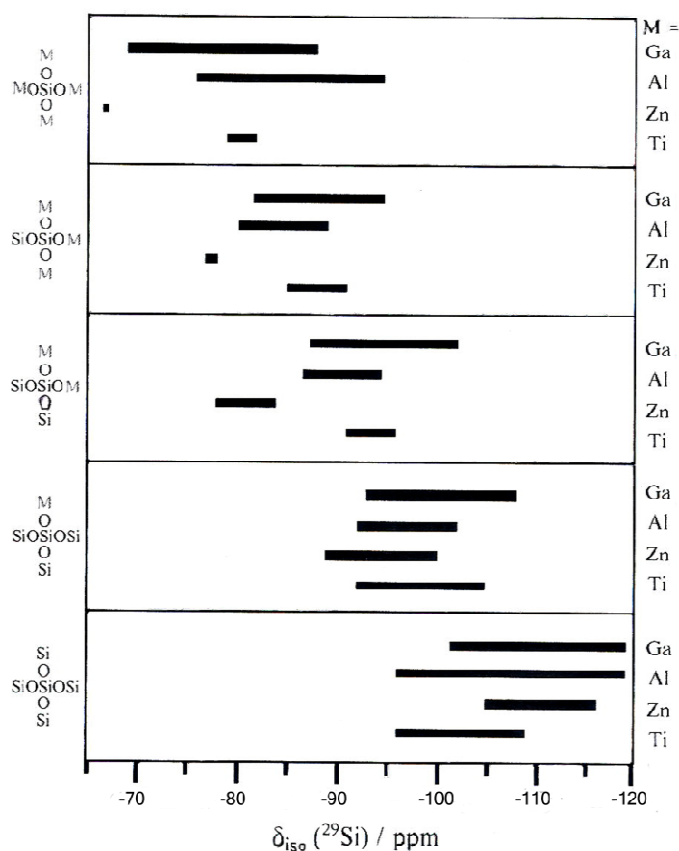


Figura 8: Escalas de deslocamento químico para os tetraedros de ^{29}Si em zeólitas. Este tetraedro de silício pode estar ligado a somente tetraedros de silício, ou a tetraedros de átomos M, este número pode variar de 0 a 4. (M = Ga, Al, Zn ou Ti) (37).

3.1.2. Interação Dipolar Magnética

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. A partir daqui exemplos utilizarão os núcleos de ^{13}C e sua interação magnética com os núcleos de ^1H mais próximos. Lembrando que núcleos de ^{13}C são naturalmente raros enquanto os núcleos de ^1H são abundantes, as interações dipolares magnéticas homonucleares $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ são raras, e por isso podemos negligenciá-las. Por outro lado a interação dipolar heteronuclear ($^{13}\text{C}-^1\text{H}$) não pode ser ignorada (33).

O núcleo ^{13}C pode 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 μ_H do núcleo ^1H situado a uma distância r_{12} , como indicado na figura 9. O campo magnético dipolar $\vec{B}_{dip}$ (campo “sentido” pelo núcleo de carbono) depende da distância internuclear r_{12} , do ângulo θ entre o vetor internuclear r_{12} e o campo magnético externo e do momento magnético μ_H , como descrito na equação (3.6). A figura 9 representa o campo magnético dipolar $\vec{B}_{dip}$ e exemplifica sua dependência com o ângulo θ .

$$B_{dip} \approx \left(\frac{\mu_H}{r_{12}^3} \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.6)$$

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

3.1.3. Interação Quadropolar Elétrica

Núcleos atômicos com número quântico de spin $I > \frac{1}{2}$ possuem uma distribuição de carga não simétrica, possuindo, assim, um momento de quadrupolo eQ . Inhomogeneidades espaciais dos campos elétricos presentes ao redor do núcleo geram um gradiente no campo elétrico que interage com o momento de quadrupolo elétrico (eQ), esta interação é a que normalmente domina no mecanismo de relaxação de núcleos quadrupolares, tais como ^7Li , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{51}V entre outros.

Quando aplicado um campo magnético sobre átomos acontece uma ligeira separação entre os $(2I + 1)$ subníveis de energia, esta separação é conhecida como efeito Zeeman. Para átomos

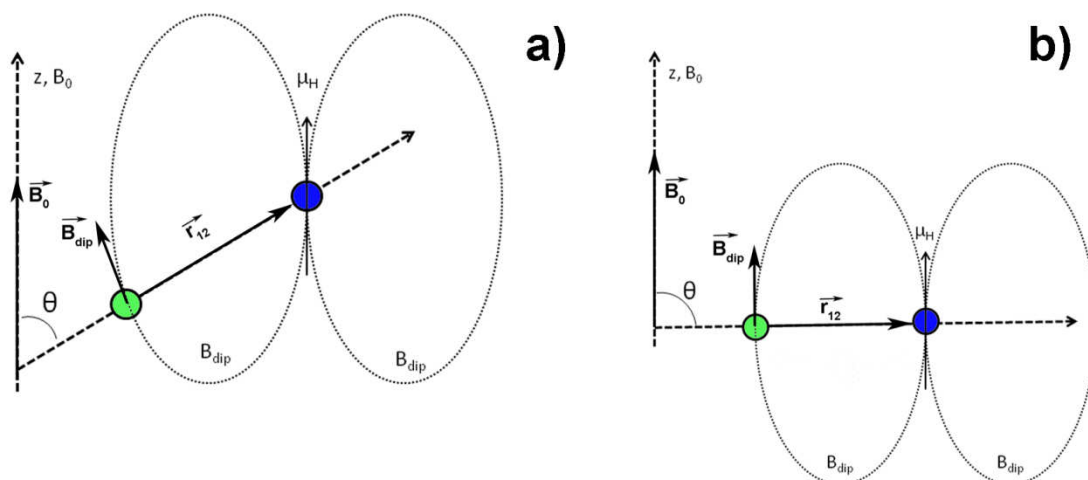


Figura 9: Representações do campo magnético dipolar aplicado no núcleo de ^{13}C (verde) produzido pelo núcleo de ^1H (azul) variando o ângulo θ . (Adaptado da referência (33))

com número quântico de spin $I = \frac{1}{2}$ existem somente dois níveis de energia que os elétrons podem ocupar, sendo assim só há uma transição possível ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$). Já para $I > \frac{1}{2}$ existem $(2I + 1)$ níveis, um exemplo é o caso de $I = 3/2$ termos quatro níveis e três transições de primeira ordem ($\Delta m = 1$), como indicado na figura 10 ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ e $1/2 \leftrightarrow 3/2$). Considerando somente o efeito Zeeman, todas as três transições dão origem a um pico único na frequência de Larmor (ω_0). A interação quadrupolar provoca uma perturbação nos níveis energéticos fazendo com que haja um desdobramento da linha de ressonância central, formando um tripleto. Aparecem a transição central que ressoa na frequência de Larmor (e que não é afetada pela perturbação quadrupolar) e um par de linhas satélites, originadas pelas outras duas transições, dispostas simetricamente em torno da transição central, como representado na figura 11 (33).

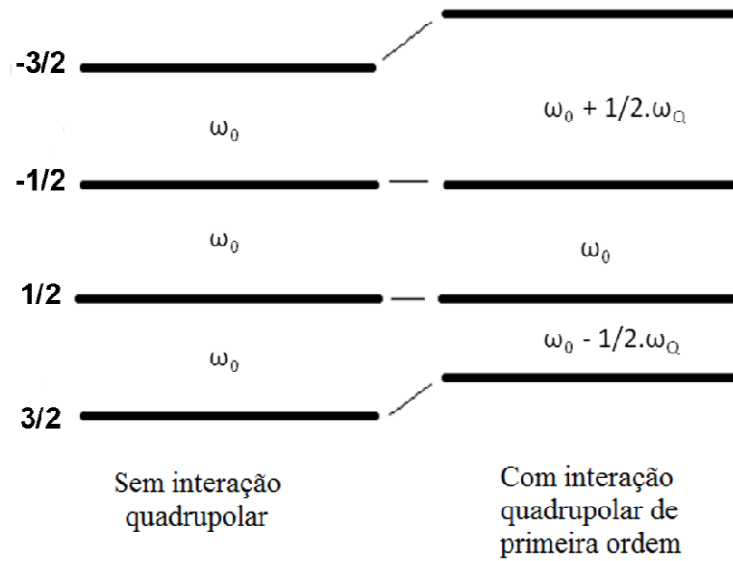


Figura 10: Representação dos níveis de energia no caso em que não há interação quadrupolar e no caso em que há interação quadrupolar de primeira ordem. A constante ω_Q é a constante de acoplamento quadrupolar. (Figura montada pelo autor)

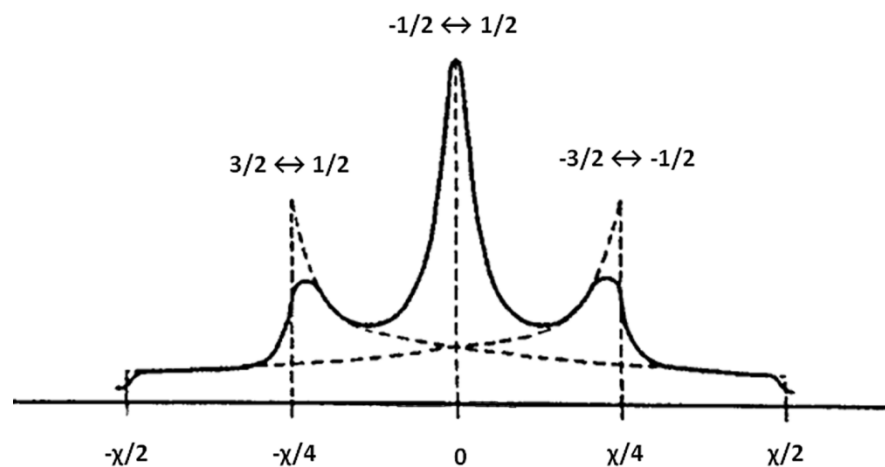


Figura 11: Espectro de um material policristalino com núcleo quadrupolar com $I = 3/2$.

$$\chi = 2\omega_Q \quad (33).$$

3.1.3.1. Tempo de Relaxação Longitudinal (T_1)

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 (38).

3.1.3.2. Tempo de Relaxação Transversal (T_2)

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° em que o momento magnético transversal demora a decair para 37% de seu valor de equilíbrio (38).

3.2. Espectroscopias de Alta Resolução em Sólidos

Para que seja possível a obtenção de espectro de alta resolução em sólidos é necessária a redução das anisotropias das interações que alargam os espectros, como as que foram mencionadas anteriormente. As técnicas mencionadas a seguir são as mais poderosas a fim de aumentar a resolução de um espectro.

- Desacoplamento Heteronuclear (*Decoupling – DEC*)
- Rotação da Amostra em Torno de Ângulo Mágico (*Magic Angle Spinning – MAS*)
- Polarização Cruzada (*Cross Polarization – CP*)

3.2.1. Desacoplamento Heteronuclear

Sarles e Cotts em 1958 propuseram o método de desacoplamento heteronuclear, que consiste em uma ressonância dupla para eliminar o alargamento de linha devido à interação dipolar magnética (33). O desacoplamento remove as fortes interações dipolo-dipolo aplicando um intenso campo de radiofrequência (r.f.) sintonizado, neste caso, para os núcleos de hidrogênio, μ_H . Estes átomos passam a ter uma alta rotação com o objetivo de reduzir o momento magnético efetivo desses núcleos abundantes, como mostra a figura 12. Assim, o valor médio do campo magnético dipolar, B_{dip} , se torna nulo, $\langle B_{dip} \rangle = 0$. O desacoplamento heteronuclear é feito durante toda a aquisição do sinal no núcleo ^{13}C , e não traz limitações experimentais, pois as frequências de ressonância dos dois núcleos são muito distintas.

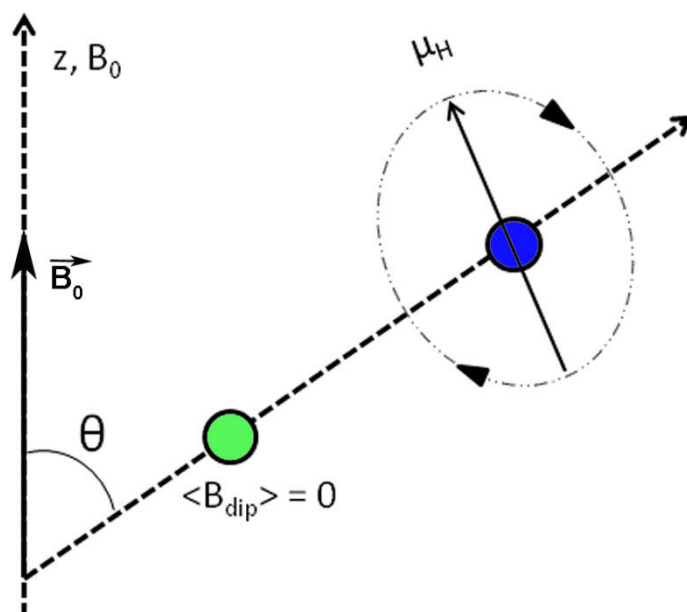


Figura 12: Efeito do desacoplamento heteronuclear. Núcleos de ^1H são excitados durante todo o experimento a fim de minimizar as interações entre os átomos ^{13}C (verde) e ^1H (azul).

(Adaptado da referência (33))

3.2.2. Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico

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 (35). O objetivo do MAS é produzir, artificialmente, um mecanismo que leve a uma promediação das interações anisotrópicas, ou seja, um mecanismo que encontre um valor significativo no intervalo das frequências contidas nas largas linhas do espectro, e estreitá-las utilizando esse valor. 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, θ 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 θ_{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 θ_{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 θ_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.

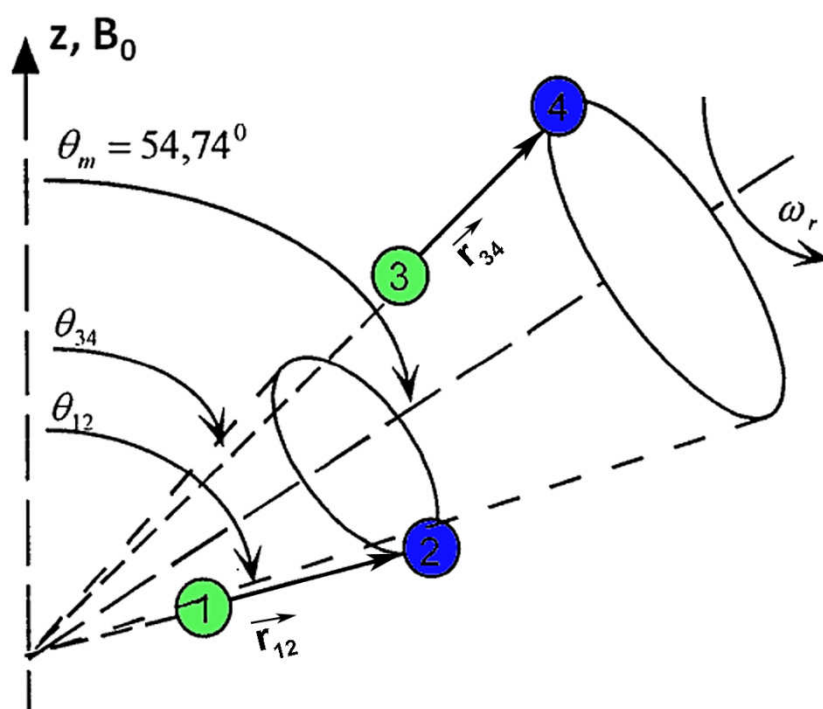


Figura 13: A técnica MAS faz com que todos os possíveis ângulos θ_{ij} girem em torno do ângulo mágico, fazendo com que o ângulo médio durante a rotação seja $\theta_m = 54,74^\circ$ diminuindo os efeitos anisotrópicos. (Adaptado da referência (33))

3.2.2.1. Bandas Laterais de Rotação (*Spinning Sidebands*)

Para que a rotação em torno do ângulo mágico estreite uma larga linha do espectro é necessário que a taxa de rotação seja alta o suficiente, ou seja, num fator de três a quatro vezes maior que a anisotropia.

Rotações mais baixas produzem um conjunto de bandas laterais de rotação além da banda do deslocamento químico, como representado na figura 14. As bandas laterais de rotação são bandas estreitas que irradiam a partir da banda de deslocamento químico (35). Note que a banda de deslocamento químico não é necessariamente a mais intensa. A única característica que diferencia a banda de deslocamento químico das bandas laterais de rotação é que a primeira não muda de posição quando variadas as taxas de rotação.

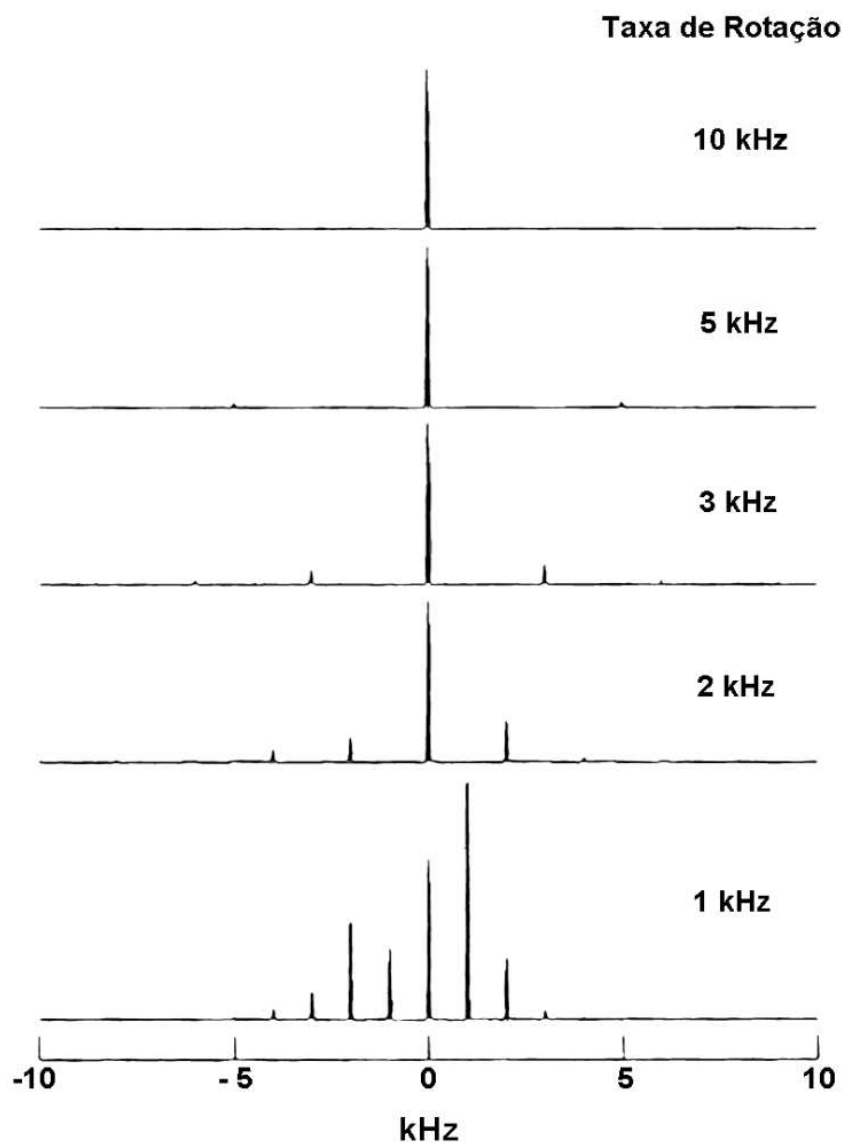


Figura 14: Efeito da baixa taxa de rotação em torno do ângulo mágico. Para menores taxas de rotação maior o número de bandas laterais de rotação e maior sua proximidade da banda do deslocamento químico, conforme a taxa de rotação da amostra aumenta as bandas laterais diminuem de intensidade e se afastam do sinal (35).

3.2.3. Polarização Cruzada

Polarização Cruzada (CP) é uma técnica importante para o aumento da sensibilidade dos experimentos com núcleos raros. É muito utilizada em combinação com a Rotação em Torno do Ângulo Mágico (33).

Em 1973 Pines, Gibby e Waugh propuseram o método de dupla ressonância denominado Polarização Cruzada (33). A ideia geral é explorar a interação dipolar magnética existente entre os núcleos abundantes e os núcleos raros, permitindo, então, uma transferência de

polarização entre ambos. Desta técnica resulta um sinal de maior intensidade para os núcleos raros e os experimentos podem ser realizados com o tempo de repetição, definido pelo tempo de relaxação longitudinal T_1 , do núcleo abundante, o qual é, normalmente, menor que o apresentado pelo núcleo raro.

3.3. O Espectrômetro de RMN

O experimento de ressonância magnética nuclear é uma técnica com baixa sensibilidade e ultrasensível, primeiro, porque o sinal que a amostra emite é muito fraco, segundo porque a frequência de Larmor (ω_0) deve ser medida com muita exatidão. Sendo assim, sensibilidade e resolução são os pontos chave na instrumentação de RMN.

Os experimentos exigem um campo magnético uniforme ($\vec{B}_0$), na região onde estará a amostra. Um campo magnético uniforme evita alargamentos por inhomogeneidade do sinal de RMN e permite resolução de pequenas diferenças na frequência de Larmor (ω_0), devido a deslocamentos químicos, acoplamentos de spins e outras interações moleculares. O campo magnético deve ser estável no tempo, não sofrendo nenhuma alteração considerável no tempo do experimento.

Quase todos os espectrômetros de RMN utilizam ímãs supercondutores. Os supercondutores são capazes de suportar altos valores de corrente elétrica sem necessitar de uma fonte externa de energia. Uma vez carregado com corrente o ímã supercondutor conduz quase indefinidamente, provendo um campo magnético muito estável. Os magnetos supercondutores são geralmente uma espira feita de liga de nióbio e estanho, que fica imersa em um banho de hélio líquido (4,18 K). Na parte mais externa do equipamento há tanques de nitrogênio líquido (77 K), como pode ser observado na figura 15. Estes tanques mais externos ajudam na manutenção da temperatura no interior do tanque, minimizando possíveis perdas de hélio líquido, um material com custo muito elevado (39).

Outra parte essencial no equipamento é o sintetizador. Ele produz um sinal eletromagnético oscilante com frequência bem definida. Este sinal eletromagnético contém uma parte magnética que interage com o momento magnético dos núcleos. Esta oscila na frequência de referência do espectrômetro e é determinada pelo transmissor.

Na figura 15 também pode ser observada a espira de gravação. Ela capta as alterações magnéticas que acontecem na amostra, que é o sinal obtido do experimento. Depois disso ainda há amplificadores para tornar o sinal obtido mais intenso. Ela fica localizada no interior

da sonda, que é a parte mais especializada do equipamento. Às vezes a troca de sondas é necessária dependendo do experimento a ser realizado, um exemplo é o caso de experimentos de RMN no estado líquido e experimentos de RMN no estado sólido, a sonda utilizada em cada um desses experimentos é diferente.

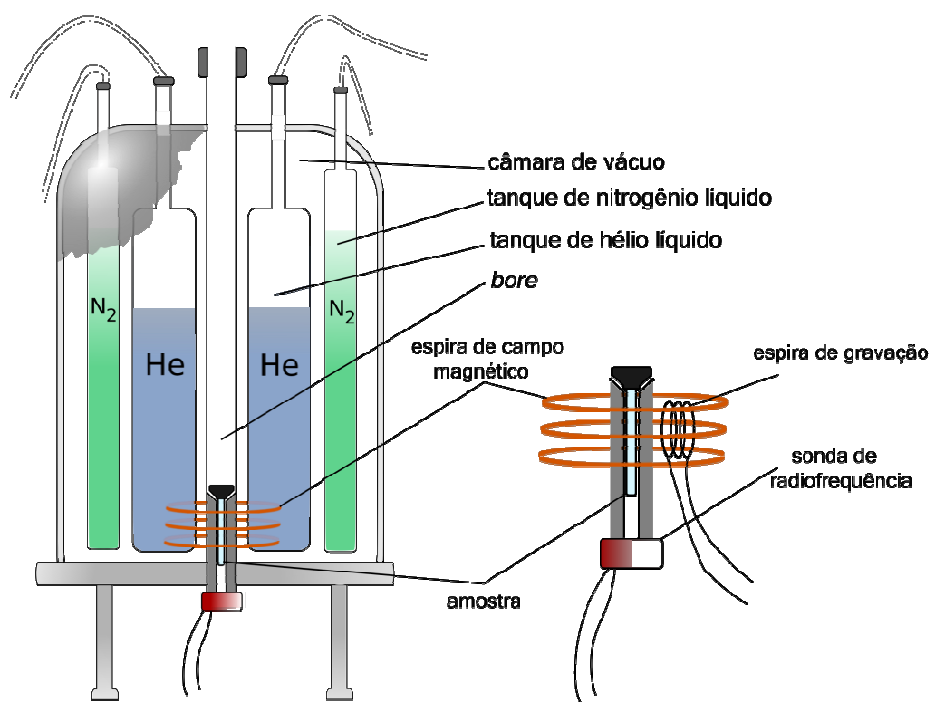


Figura 15: Esquema do espectrômetro de RMN (39).

A figura 16 é uma representação do rotor, o local onde a amostra é armazenada, no caso de experimentos MAS normalmente ele é feito de zircônio e sua tampa de Kel-F (39). Na figura podemos notar que a tampa do rotor tem formato estrelado, este formato é essencial para a rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Dentro do aparelho o rotor é colocado no ângulo mágico, e então um fluxo de ar que passará pela tampa rajada faz com que o rotor gire.

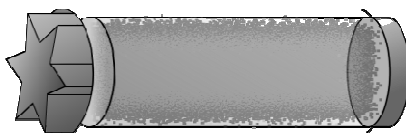


Figura 16: Rotor onde é armazenada a amostra para o experimento de RMN (39).

3.3.1. O Espectrômetro de RMN-400MHz do Centro Multiusuário de Inovação Biomolecular

O espectrômetro utilizado na realização dos experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em estado sólido apresentados neste trabalho é o Espectrômetro Bruker Avance III 400MHz, 2 canais. Magneto supercondutor ASCEND, 54 mm gerando um campo magnético de intensidade 9,397 Tesla, com esse campo magnético as frequências de ressonância são 400 MHz para o ^1H , 100 MHz para o ^{13}C e 79,5 MHz para o ^{29}Si . A sonda utilizada é a VTN/CPMAS *broadband* com 15N-31P + 1H canais. A sonda permite experimentos de dupla ressonância, usando rotores de 4mm com rotações até 15 kHz. O ângulo mágico (MAS, do inglês *Magic Angle Spinning*) foi ajustado pela ressonância do átomo de ^{79}Br utilizando o padrão de KBr. As amostras foram empacotadas em um rotor de zircônio com tampas de Kal-F e rotacionados em uma frequência de 10kHz em temperatura ambiente. O ajuste de homogeneidade do campo foi realizado usando a mesma amostra de KBr monitorando a largura da quinta banda lateral.



Figura 17: Foto do Espectrômetro Bruker Avance III 400 MHz utilizado na realização dos experimentos de RMN no estado sólido. No extremo à direita encontra-se o console que controla as frequências dos pulsos eletromagnéticos.

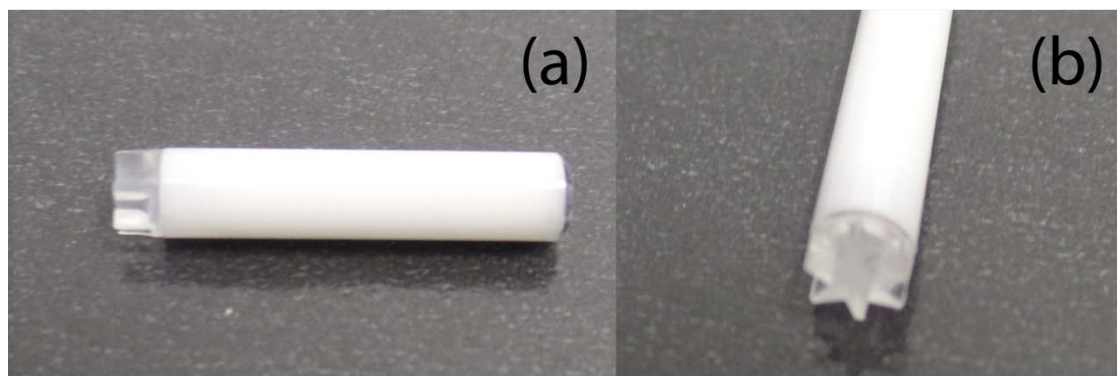


Figura 18: Foto do rotor utilizado nos experimentos de RMN no estado sólido. (a) Visão lateral do rotor (b) Visão frontal do rotor. Note a tampa com formato estrelado, que é essencial para a rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

4. Espectroscopia Raman

O efeito Raman é um fenômeno que resulta da interação da luz com a matéria. Ele foi observado pela primeira vez por Raman e Krishnan em 1928. O espalhamento da luz pode ser classificado como elástico (espalhamento Rayleigh ou *Mie-Tyndall*) ou inelástico (espalhamento Raman ou *Brillouin*). No primeiro caso, a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente. Por outro lado, o espalhamento inelástico da luz pode ser detectado em diferentes frequências, que constituem os espectros Raman e *Brillouin* de uma amostra (40).

O efeito Raman resulta da interação da radiação eletromagnética com movimentos vibracionais e/ou rotacionais de moléculas, enquanto o espalhamento *Brillouin* envolve movimentos translacionais de moléculas em líquidos e sólidos. Este último efeito produz pequenos deslocamentos de frequência o que faz desta uma técnica cara e conseqüentemente pouco utilizada (40).

Os processos de espalhamento da luz envolvem pelo menos dois fótons de energia agindo no sistema luz-matéria. No caso dos espalhamentos elásticos um fóton é absorvido pela matéria e outro fóton, idêntico ao primeiro é criado pela matéria. Com isso, a molécula continua inalterada em relação ao evento. No caso dos processos inelásticos os dois fótons não são idênticos, o que possibilita a identificação do estado vibracional da molécula, que pode acontecer de duas maneiras. A primeira é o espalhamento Raman Stokes, neste caso o fóton criado é menos energético que o fóton absorvido e a luz espalhada é observada com frequência menor que a frequência da luz incidente. A segunda, o espalhamento Anti-Stokes, e a frequência da luz espalhada é maior que a frequência da luz incidente (40,41).

No espalhamento Raman, ao incidir em uma molécula, a luz distorce a nuvem eletrônica dela, causando, então, uma polarização deste material. Com isso é originado um estado virtual, que não corresponde a um autoestado da molécula, e devido a sua instabilidade rapidamente reemite o fóton absorvido.

Se a radiação incide na molécula quando esta se encontra em seu estado de equilíbrio, no qual a polarizabilidade é constante, acontece o espalhamento Rayleigh, não havendo, portanto, troca de energia entre o fóton e a molécula. Por outro lado, se a radiação incide na molécula quando ela se encontra deslocada de sua posição de equilíbrio, como acontece durante movimentos de rotação e vibração, sua polarizabilidade não é mais constante e acontece o

espalhamento Raman. O espalhamento Raman Stokes quando a molécula retira energia do fóton transformando-a em energia vibracional, e o espalhamento Raman Anti-Stokes quando a molécula cede energia vibracional ao fóton espalhado.

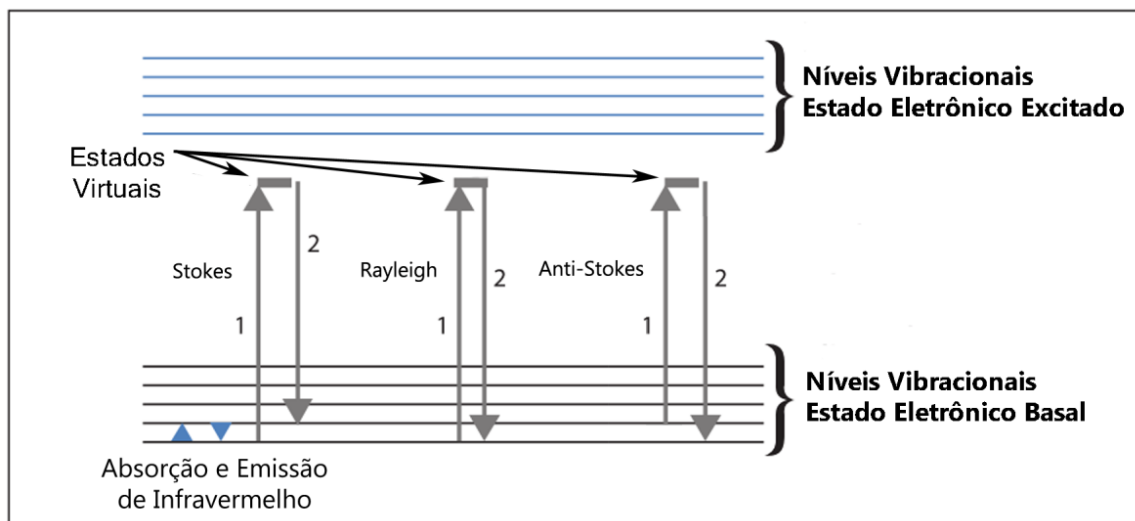


Figura 19: Tipos de espalhamento da luz. Adaptado pelo autor das referências (42,43).

4.1. Polarizabilidade

A distorção da nuvem eletrônica das moléculas acontece porque o campo elétrico da luz induz um momento de dipolo na molécula. A frequência de oscilação do campo elétrico da luz é igual à frequência de oscilação do momento de dipolo da molécula. Sendo assim, o momento de dipolo induzido (μ_{in}) depende linearmente do campo elétrico aplicado ($\vec{E}$) e a constante de proporcionalidade entre eles é denominada polarizabilidade (α), que pode ser interpretada como a habilidade de um campo elétrico de induzir um momento de dipolo no átomo ou na molécula. Esta relação pode ser representada na equação (4.1) (44).

$$\overrightarrow{\mu_{in}} = \alpha \vec{E} \quad (4.1)$$

Porém, em moléculas que apresentam movimento de rotação e/ou vibração, a nuvem eletrônica é alterada durante esses movimentos fazendo com que a polarizabilidade não seja constante. Para pequenas variações da polarizabilidade é possível expandi-la em série de Taylor, como indicado a seguir:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \dots \quad (4.2)$$

Onde α_0 é a polarizabilidade na situação de equilíbrio da molécula, Q é a coordenada em que

o movimento ocorre e $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ é a variação da polarizabilidade em relação à coordenada Q .

Sabendo que o campo elétrico e a coordenada Q são funções periódicas dadas pelas equações abaixo:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi f t \quad (4.3)$$

$$\vec{Q} = \vec{Q}_0 \cos 2\pi \nu t \quad (4.4)$$

Com E_0 e f representando a amplitude e a frequência de oscilação do campo elétrico, respectivamente, e Q_0 e ν representando a amplitude e a frequência de oscilação da coordenada Q . Pode-se, então, substituí-las na equação (4.1) de maneira a obter:

$$\vec{\mu}_{in} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi f t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} (\vec{E}_0 \cos 2\pi f t) \quad (4.5)$$

Utilizando a relação trigonométrica dada por:

$$\cos a \cos b = \frac{\cos(a-b) + \cos(a+b)}{2} \quad (4.6)$$

É possível então a obtenção da equação final para o momento de dipolo induzido na molécula:

$$\vec{\mu}_{in} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi f t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{1}{2} \vec{Q}_0 \vec{E}_0 [\cos 2\pi(f - \nu) + \cos 2\pi(f + \nu)] \quad (4.7)$$

Verifica-se que os três termos da equação (4.7) se referem aos três tipos de espalhamento, Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes, respectivamente, e concordam com a regra de seleção imposta para transições de níveis vibracionais ($\Delta \nu = \pm 1$, ν é o número quântico vibracional). Além disso, quando a polarizabilidade é constante ($\frac{\partial \alpha}{\partial Q} = 0$), os termos que se referem ao espalhamento Raman possuem amplitude igual à zero, concluindo-se que para uma vibração molecular gerar espalhamento Raman, a vibração deve ser acompanhada de uma mudança na polarizabilidade da molécula (41,44).

4.2. Técnicas e Instrumentação

Os espectrômetros Raman são basicamente constituídos por quatro partes. Um laser como fonte de excitação, um monocromador responsável por selecionar uma faixa de comprimento de onda, um suporte para a amostra e um detector.

Existem duas técnicas que geralmente são utilizadas para coletar o espectro Raman: a espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT – Raman) e a espectroscopia Raman dispersiva, utilizada neste trabalho. A espectroscopia FT – Raman é amplamente utilizada em amostras que possam apresentar fluorescência, enquanto a espectroscopia Raman dispersiva é utilizada em diversas outras amostras por ser uma técnica mais sensível (43,45).

A espectroscopia Raman dispersiva utiliza um laser com radiação na luz visível, como, por exemplo, o laser argônio, que será utilizado nas análises deste trabalho ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). A luz proveniente do laser incide sobre a amostra e é espalhada, ficando na forma de luz dispersa, que deve ser focada para uma grade de difração, denominada monocromador dispersivo, onde a luz é dividida nos comprimentos de onda que a constituem. A radiação é então direcionada para um detector, que possibilita a análise do espectro. Em alguns casos ainda pode ser acoplado ao espectrômetro um microscópio óptico a fim de aumentar a resolução espacial ao nível de micrômetro, tornando possível a análise de pequenas quantidades de amostras (43,45).

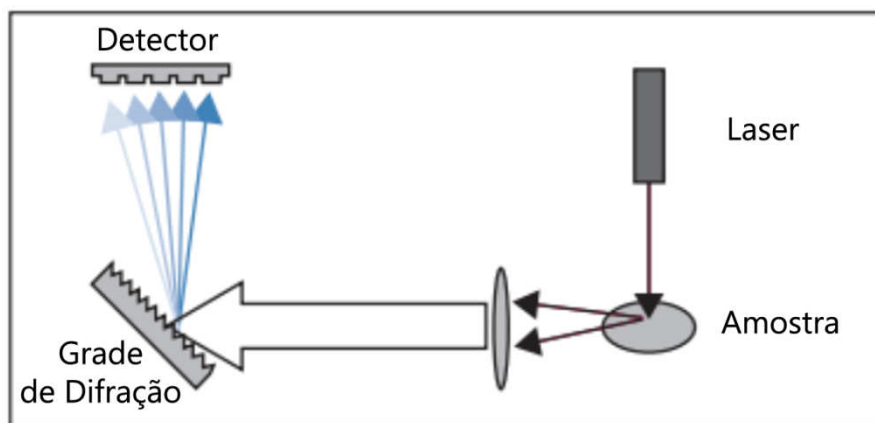


Figura 20: Modelo de um espectrômetro Raman Dispersivo (43).

4.3. Aplicações da Espectroscopia Raman no Estudo de Zeólitas

A espectroscopia Raman vem sendo utilizada no estudo da rede cristalográfica de uma variedade de zeólitas que apresentam estruturas semelhantes entre si, como é o caso das zeólitas apresentadas na figura 21, todas elas apresentam estrutura cristalográfica composta por anéis de cinco lados, no entanto o espectro Raman de cada uma delas possui suas peculiaridades (46,47). Esta técnica também pode ser utilizada para explorar sítios ácidos em materiais zeolíticos, estudando moléculas coradas que interagem com sítios de Bronsted e de Lewis em materiais HY (46,48). A espectroscopia UV – Raman já foi utilizada na identificação dos átomos de titânio em zeólitas do tipo TS-1 e os autores esperam que esse

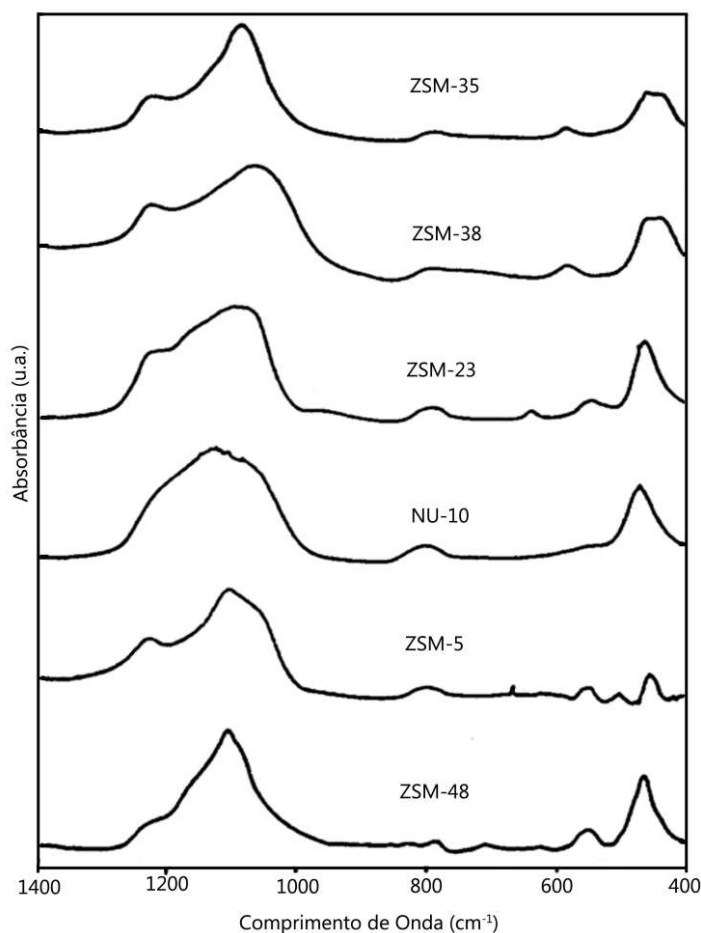


Figura 21: Espectro Raman das zeólitas com estrutura cristalográfica composta por anéis de 5 lados. Adaptado pelo autor da referência (46).

estudo também possa ser aplicado à identificação de outros íons de metais de transição substituídos em redes cristalográficas de zeólitas ou outras peneiras moleculares (49). Também utilizando a técnica de UV – Raman estudos exploratórios do mecanismo de síntese da zeólita X foram feitos tanto no estado líquido quanto no estado sólido (50). Outra aplicação da espectroscopia Raman é a investigação de moléculas adsorvidas em materiais zeolíticos, a efetividade deste estudo conta com a maior intensidade dos sinais das moléculas adsorvidas que a intensidade dos sinais de muitas zeólitas naturais ou sintéticas (51).

5. Materiais e Métodos

5.1. Síntese dos compostos orgânicos

As sínteses dos agentes direcionadores de estrutura (SDA) derivados das moléculas orgânicas 3,5-dimetilpiperidina e 2,6-dimetilpiperidina foram realizadas seguindo o procedimento descrito na literatura (28). Foram sintetizados quatro derivados para cada uma das moléculas orgânicas, variando apenas o haleto de alquila.

As sínteses dos SDAs 1-4 foram realizadas em balões de fundo redondo de 250 ml, misturando-se 1 mol de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina (Aldrich); 2 mol de bicarbonato de sódio (Aldrich) em 170 ml de metanol (Vetec). A mistura reacional foi mantida sob agitação e fez-se lentamente a adição dos haletos de alquila; 2 mol de iodeto de metila para o SDA 1; 2 mol de iodeto de etila para o SDA 2; 1 mol de dibromobutano para o SDA 3; 1 mol de dibromopentano para o SDAs 4. As sínteses dos SDAs 5-8 também foram realizadas em balões de fundo redondo de 250 ml, misturando-se 1 mol de cis-2,6-dimetilpiperidina (Aldrich); 2 mol de bicarbonato de sódio (Aldrich) em 170 ml de metanol (Vetec). A mistura reacional foi mantida sob agitação e fez-se lentamente a adição dos haletos de alquila; 2 mol de iodeto de metila para o SDA 5; 2 mol de iodeto de etila para o SDA 6; 1 mol de dibromobutano para o SDA 7; 1 mol de dibromopentano para o SDAs 8. A figura 19 mostra o esquema da síntese para a preparação de cada um dos agentes direcionadores de estrutura sintetizados. A seguir a temperatura foi aumentada e mantida sob refluxo por 72 horas. A mistura foi então resfriada a temperatura ambiente e o metanol foi evaporado usando o sistema Buchi modelo R-210 acoplado ao banho de aquecimento Buchi modelo B-491 e a bomba de vácuo Buchi modelo V-700. Com o composto sólido obtido foram efetuadas três extrações com 150, 100 e 50 ml de clorofórmio, respectivamente. As três frações foram combinadas e o clorofórmio evaporado, o sólido foi recristalizado com o mínimo de isopropanol aquecido (suficiente para dissolver os cristais) e borrifadas de acetona como iniciador da nucleação. Estes sais de haletos foram convertidos na forma de hidróxidos pelo tratamento com uma resina de troca iônica (BioRad AG1-X8) e desta forma foram empregados na síntese dos materiais microporosos.

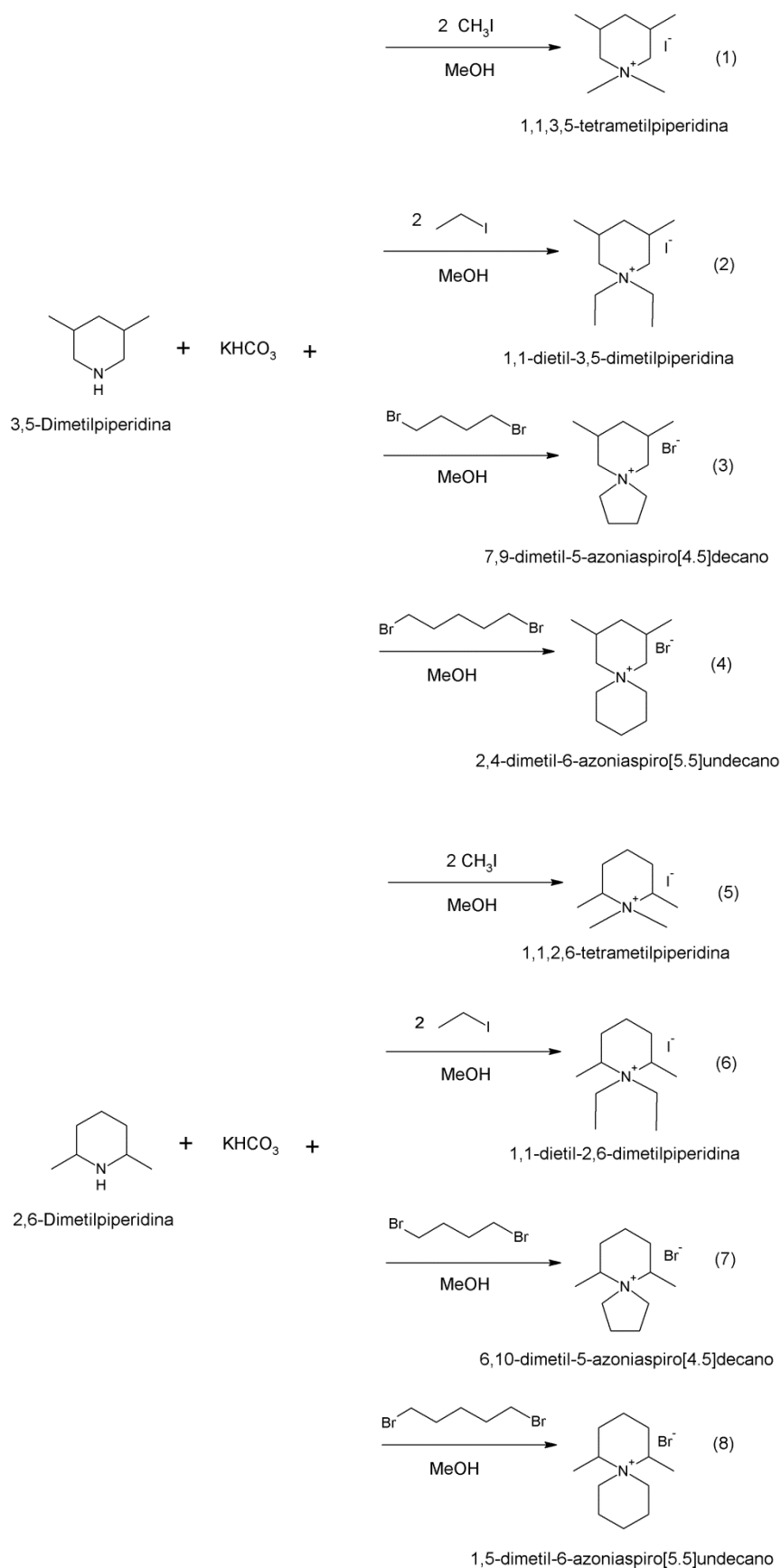


Figura 22: Esquema da síntese dos agentes direcionadores de estrutura derivados da 3,5-dimetilpiperidina (SDAs 1-4) e da 2,6-dimetilpiperidina (SDAs 5-8).

5.2. Síntese dos Vanadosilicatos

A síntese do vanadosilicato foi baseada na literatura (26,28) com o implemento de algumas alterações. Foram sintetizados oito vanadosilicatos, cada um utilizando um dos SDAs indicados na seção anterior.

A síntese conta com três soluções, (I) 29 mmol de solução de silicato de sódio; 0,46 mol de água pura; 9 mmol de hidróxido de sódio e 19 mmol de fluoreto de potássio, adicionados nesta ordem; (II) 0,13 mol de água pura e 6 mmol de sulfato de vanadila; (III) 0,46 mol de água pura e 3 mmol do SDA sintetizado anteriormente. As soluções (II) e (III) foram misturadas até que se homogeneizassem. Depois esta mistura foi combinada à primeira solução e agitada vigorosamente por 40 min, formando um gel com cor verde-musgo. O gel foi então transferido ao reator hidrotermal e aquecido sob autopressão por 7 dias a 200 °C. Os produtos foram resfriados, filtrados e lavados com água destilada e acetona e em seguida secos em estufas a 60 °C por cerca de 12 horas.

As amostras de vanadosilicato foram nomeadas com base na numeração dos SDAs, sendo assim, a tabela 2 indica o nome da amostra e o SDA utilizado em sua síntese.

Tabela 2: Amostras dos vanadosilicatos e os SDAs utilizados em sua síntese.

Código da amostra de vanadosilicato	SDA utilizado na síntese
VN1	1,1,3,5-tetrametilpiperidina
VN2	1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina
VN3	7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano
VN4	2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano
VN5	1,1,2,6-tetrametilpiperidina
VN6	1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina
VN7	6,10-dimetil-azoniaspiro[4.5]decano
VN8	1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano

5.3. Caracterização Físico-Química dos Materiais

Os vanadosilicatos foram caracterizados por técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia Raman, Espectroscopia no UV – Visível e Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido dos núcleos de carbono, silício e vanádio.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando o difratômetro Rigaku Multiflex operado a 40 kV e 15 mA, utilizando filtro de Ni e radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As análises de raios-X aconteceram no intervalo de 2θ variando de 3 a 50° com taxa de rotação do goniômetro de 0,5° (2θ) min⁻¹.

O instrumento utilizado para a Microscopia Eletrônica de Varredura foi o FEI Inspect F50 pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Anteriormente à análise uma fina camada de pó de ouro foi depositada sobre a amostra e as micrografias foram obtidas em escalas de 2 μm , 1 μm , e 500 nm.

Para as análises de infravermelho foi utilizado o espectrômetro IRTracer-100 da Shimadzu. Os espectros foram coletados utilizando pastilhas de KBr contendo cerca de 10% em massa da amostra, o intervalo da radiação aplicada varia de 400 a 4000 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹ e intervalo de 1 cm⁻¹, cada espectro é uma média de 32 scans.

Os espectros Raman foram colhidos utilizando um espectrômetro triplo (três grades de difração) da marca Jobin Yvon modelo T64000, equipado com microscópio. Por isso, essa técnica é chamada de micro-Raman. Uma câmera CCD (*charge coupled device*) refrigerada por nitrogênio líquido foi utilizada como detector. Um laser de argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) da marca Innova 300 (Coherent – EUA) foi utilizado como fonte de excitação e teve sua potência controlada em valores menores que 2 mW a fim de evitar efeitos de aquecimento das amostras. Ao combinar os ajustes das aberturas das fendas do espectrômetro com este comprimento de onda da linha laser, a resolução espectral passa a ser aproximadamente 1,5 cm⁻¹.

Os espectros de UV – Vis foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent modelo Cary 5000 (Agilent Technologies – EUA). Na região espectral utilizada (300 – 800 nm) a resolução espectral média é de 0,5 nm. As amostras foram medidas em configuração de transmissão, onde foram utilizadas lamínulas de vidro como substrato. As amostras foram diluídas em água destilada e depositadas sobre as lamínulas de vidro formando uma fina camada do material a ser analisado.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear foram obtidos em diferentes laboratórios. No Centro Multiusuário de Inovação Biomolecular localizado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” campus São José do Rio Preto foram obtidos os espectros de RMN no estado sólido para os núcleos de carbono e silício para as amostras VN1 a VN4 utilizando o Espectrômetro Bruker Avance III 400MHz, 2 canais. Magneto supercondutor ASCEND, 54 mm gerando um campo magnético de intensidade 9,397 Tesla, com esse campo magnético as frequências de ressonância são 400 MHz para o ^1H , 100 MHz para o ^{13}C e 79,5 MHz para o ^{29}Si . A sonda utilizada é a VTN/CPMAS *broadband* com 15N-31P + 1H canais. A sonda permite experimentos de dupla ressonância, usando rotores de 4mm com rotações até 15 kHz. O ângulo mágico (MAS, do inglês *Magic Angle Spinning*) foi ajustado pela ressonância do átomo de ^{79}Br utilizando o padrão de KBr. As amostras foram empacotadas em um rotor de zircônio com tampas de Kel-F e rotacionadas em uma frequência de 10kHz em temperatura ambiente. O ajuste de homogeneidade do campo foi realizado usando a mesma amostra de KBr monitorando a largura da quinta banda lateral.

Os espectros de RMN para os núcleos de carbono foram obtidos pelo experimento de RMN-CPMAS de ^{13}C utilizando dois pulsos para o desacoplamento heteronuclear com 100 kHz. Os pulso de 90° no ^1H durou $3\mu\text{s}$ com tempo de contato $1000\mu\text{s}$, tempo de espera de 10 s, 4096 scans, 2048 pontos experimentais e largura espectro de 30 kHz. Os deslocamentos químicos foram obtidos utilizando padrão de adamantano com sinal de maior intensidade em 38,4 ppm.

Os espectros de RMN para os núcleos de silício foram obtidos pelos experimentos de RMN-MAS de ^{29}Si que utilizam a aplicação de pulsos de 90° com duração de $4\mu\text{s}$, tempo de espera de 10 s, 4096 scans, 4096 pontos experimentais e 32 kHz de largura de espectro. Os deslocamentos químicos foram obtidos utilizando padrão de caolin em -91,1 ppm.

No Departamento de Química da Universidade Estadual da Pensilvânia foram obtidos os espectros de RMN no estado sólido para os núcleos de carbono, silício e vanádio para as amostras VN5 a VN8 utilizando o espectrômetro Bruker AVANCE™ 300 (Bruker Biospin, Billerica, MA) com frequência de ressonância de 300,41 MHz para o núcleo de ^1H , 75,55 MHz para o ^{13}C , 59,68 para o ^{29}Si e 78,97 MHz para o ^{51}V . O equipamento é equipado com uma sonda 4 mm *wide-bore* H/X CPMAS. As amostras foram empacotadas em um rotor de zircônio com tampas de Kel-F e rotacionadas em frequências variando de 10 - 13,5 kHz. Os espectros de ^{13}C utilizaram como referência o carbono da carbonila da glicina em 176,5 ppm. Os espectros de ^{29}Si utilizaram como referência o Na_2HPO_4 em 5,5 ppm (52). E os espectros de

^{51}V utilizaram como referência o ortovanadato de sódio (Na_3VO_4) (coordenação tetraédrica em -545 ppm) (28).

Os espectros de RMN para os núcleos de carbono utilizaram o programa de pulso “cp” da Bruker, com tempo de contato de 1 ms e CP ramp. 100 com campo rf de 31 kHz, tempo de espera de 3 s, 20000 scans, 2000 pontos experimentais com tempo de aquisição de 20,5 ms e largura espectral de 50 kHz.

Os espectros de RMN para os núcleos de silício utilizaram o programa de pulso “hpdec” da Bruker que aplica pulsos de 90° com duração de 35 μs em PL +6 dB, tempo de espera de 30 s, 10000 scans e 2000 pontos experimentais com tempo de aquisição de 20.5 ms e largura espectral de 50 kHz.

Os espectros de RMN para os núcleos de vanádio utilizaram o programa de pulso “zg” da Bruker que aplica pulsos de 1 μs em PL -3dB, tempo de espera de 2 s, 20000 scans e 64000 pontos experimentais com tempo de aquisição de 275 ms e largura espectral de 119 kHz.

Todos os dados foram adquiridos em temperatura ambiente, os dados de RMN de silício e carbono foram obtidos com desacoplamento de ^1H (campo r.f. de 62,5 kHz, SPINAL128) e os dados de ^{51}V foram obtidos sem desacoplamento.

As ressonâncias dos núcleos de vanádio das amostras VN1 a VN4 foram realizadas na Universidade de Conecticut nos EUA. Os espectros de RMN-MAS de ^{51}V foram adquiridos por excitações de um pulso rápido de 1,5 μs ($\pi/12$) para núcleos de ^{51}V . Tempo de espera de 2 s, 8000 scans e 8192 pontos experimentais e largura espectral de 500 kHz. Os deslocamentos químicos foram dados em relação ao VOCl_3 e utilizando uma amostra externa de ortovanadato de sódio (Na_3VO_4) (coordenação tetraedrica em -545 ppm) para ^{51}V como referência secundária.

6. Resultados e Discussão

6.1. Difração de Raios-X

A figura 23 mostra os espectros de DRX dos vanadosilicatos sintetizados com as moléculas orgânicas derivadas das moléculas 3,5-dimetilpiperidina e 2,6-dimetilpiperidina comparados com o espectro de DRX do titaniosilicato ETS-10. Os espectros dos vanadosilicatos VN1, VN3, VN4 e VN5 estão de acordo com os dados reportados anteriormente na literatura (26–28) para os vanadosilicatos do tipo AM-6, isomorfo ao titaniosilicato ETS-10. Os padrões de difração desses materiais são muito semelhantes entre si, o que leva a conclusão de que as moléculas orgânicas SDA1, SDA3, SDA4 e SDA5 são muito seletivas na formação de vanadosilicatos do tipo AM-6. Observa-se também um aumento na intensidade dos pico de reflexão, indicados pelas flechas nos espectros, em relação ao titaniosilicato ETS-10 indicando um aumento na cristalinidade dos vanadosilicatos sintetizados com as moléculas orgânicas derivadas das 3,5-dimetilpiperidina e 2,6-dimetilpiperidina.

Os espectros dos vanadosilicatos VN2, VN6, VN7 e VN8 apresentam um novo pico de reflexão, indicados nas figuras por um asterisco, localizados em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$. Este pico tem maior intensidade nos espectros dos vanadosilicatos VN6 e VN8. Esta mudança nos difratogramas dos vanadosilicatos VN2, VN6, VN7 e VN8, indica que as moléculas orgânicas utilizadas em suas sínteses são seletivas na formação de outro tipo de vanadosilicato.

Os difratogramas apresentados na figura 23 também mostram que os SDA1, SDA3, SDA4 e SDA5, assim como dos SDAs derivados do tetrametilamonio (27) e da decahidroquinolina (28), podem substituir as sementes de ETS-10 na síntese de vanadosilicatos do tipo AM-6, o uso dessas sementes era de extrema importância na obtenção dos vanadosilicatos o tipo AM-6 antes da publicação dos trabalhos envolvendo os SDAs derivados do tetrametilamonio (27) e da decahidroquinolina (28).

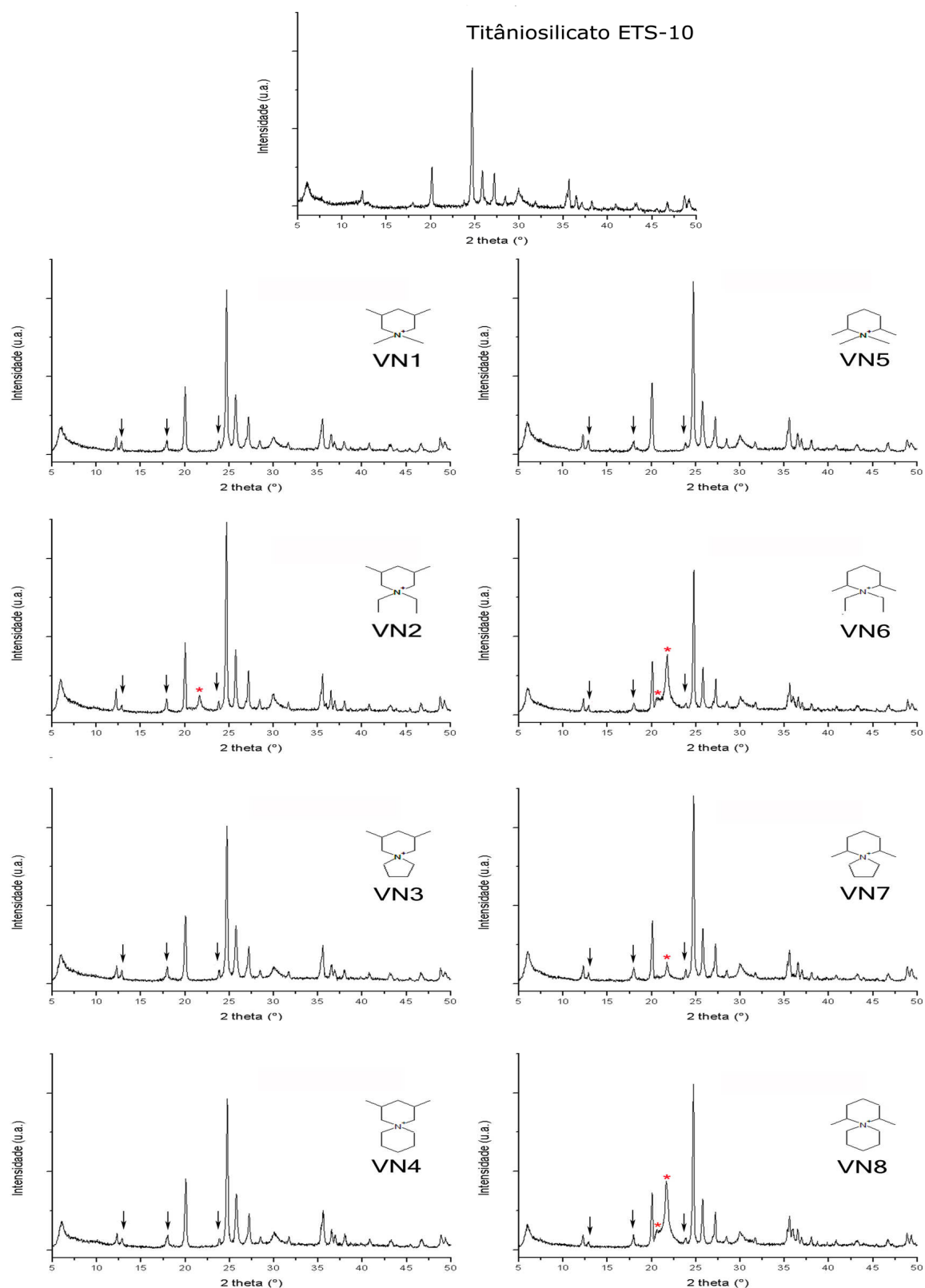


Figura 23: Espectros de DRX dos vanadosilicatos VN1 a VN8 e do titaniosilicato ETS-10. As setas indicam picos de reflexão que aparecem em maior intensidade nos vanadosilicatos do que no espectro do titaniosilicato. Os asteriscos marcam picos de reflexão que não aparecem no espectro do titaniosilicato.

6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 24 apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do vanadosilicato VN2, somente uma amostra foi analisada por esta técnica porque o uso do equipamento depende de vários fatores que dificultaram a análise de todas as amostras sintetizadas neste trabalho. As micrografias mostram que o material apresenta morfologia cúbica composta por placas sobrepostas, semelhante à morfologia do vanadosilicato AM-6 sintetizado com SDAs derivados do TMA apresentada por Yoon et. al. (53). Mas diferente da morfologia apresentada por Rocha e Anderson para o titaniosilicato ETS-10, uma morfologia octaédrica truncada (24).

Comparando as micrografias com a literatura (24,53) também é possível observar que tanto o vanadosilicato VN2, como o vanadosilicato anteriormente sintetizado na literatura, possuem aproximadamente as mesmas dimensões de cerca de 1 μm , enquanto o titaniosilicato ETS-10 apresenta maiores dimensões, de aproximadamente 10 μm .

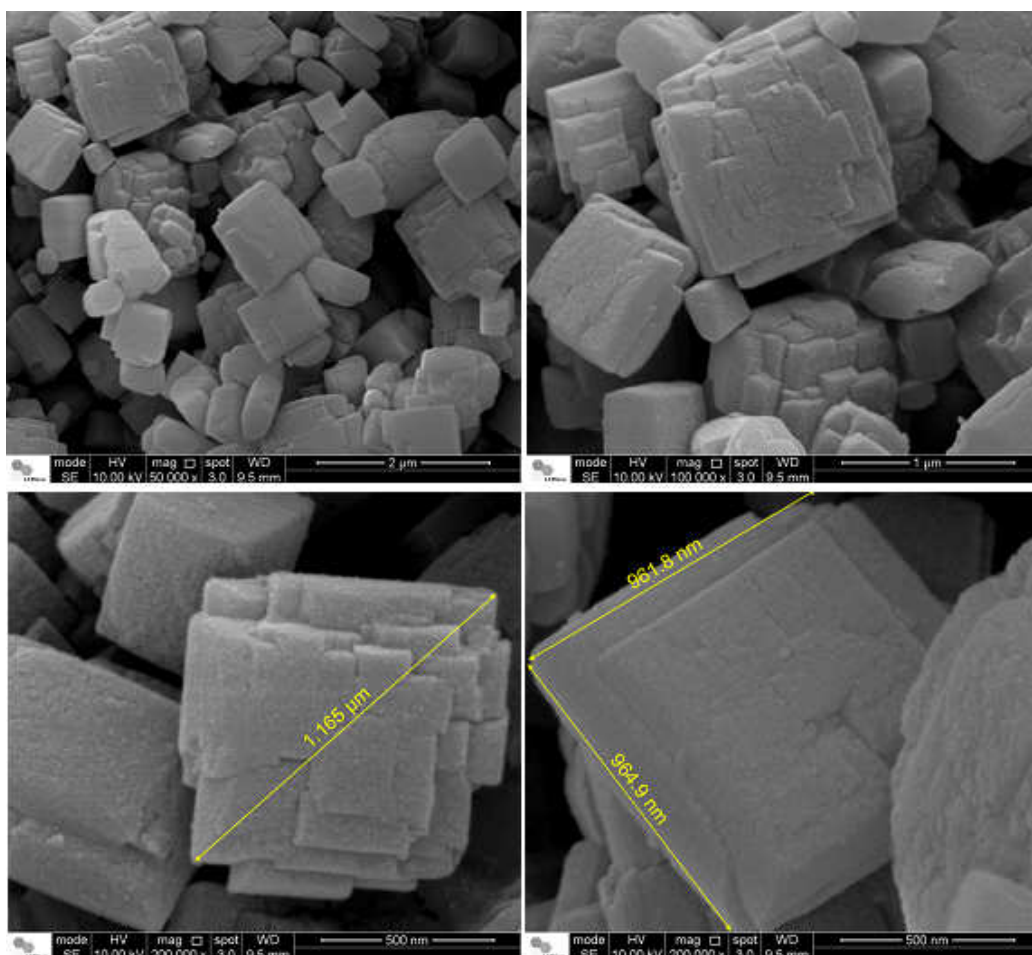


Figura 24: Micrografias do vanadosilicato VN2. Escalas variando entre 2 μm , 1 μm , 500 nm e 500 nm respectivamente.

6.3. Espectroscopia no Infravermelho

Todos os vanadosilicatos sintetizados neste trabalho apresentam as mesmas bandas de absorção, elas estão representadas nas figuras 25 a 28. O espectro foi dividido em duas regiões a fim de facilitar a compreensão dos mesmos. Esta divisão dos espectros foi escolhida pois a região com frequências no intervalo de $400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ apresenta os modos vibracionais dos tetraedros de silício SiO_4 (54–56) (figuras 32 e 33). As figuras 34 e 35 apresentam a região de $1200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

6.3.1. Região da rede cristalográfica relacionada aos tetraedros de silício SiO_4 dos vanadosilicatos.

De acordo com a literatura (54–56) os espectros de infravermelho de materiais zeolíticos em relação à organização dos tetraedros de silício podem ser divididos em estiramentos assimétricos e simétricos internos. Os modos vibracionais de estiramento assimétrico mais intensos ocorrem entre as frequências $950 - 1250 \text{ cm}^{-1}$. Os modos de estiramento simétrico interno podem ser observados entre $650 - 720 \text{ cm}^{-1}$. E os modos de flexão do Si-O-Si mais intensos são encontrados em $420 - 500 \text{ cm}^{-1}$.

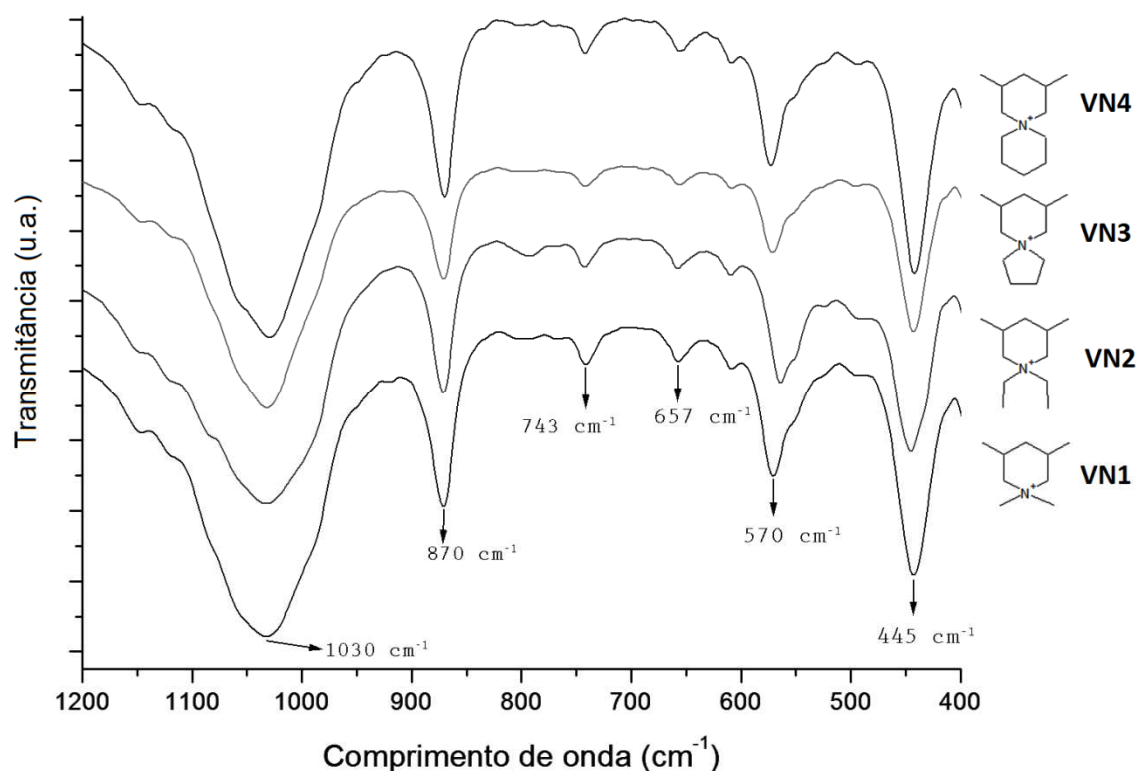


Figura 25: Espectro de infravermelho na região de 1200 a 400 cm^{-1} dos vanadosilicatos VN1-VN4 com informações da rede cristalográfica dos materiais.

As figuras 25 e 26 apresentam os espectros no infravermelho dos vanadosilicatos VN1 a VN4 e VN5 a VN8 na região $400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Os espectros apresentam bandas relacionadas aos estiramentos simétricos que ocorrem no interior dos tetraedros de silício SiO_4 localizada em 657 cm^{-1} e à flexão do Si-O-Si em 445 cm^{-1} . A banda centrada em 570 cm^{-1} se relaciona a flexão no plano da ligação Si-O segundo Mihailova et. al. (56).

6.3.2. Região da rede cristalográfica relacionada às espécies de vanádio dos vanadosilicatos.

As figuras 25 e 26 apresentam também intervalos de frequência referentes às espécies de vanádio na rede cristalográfica dos vanadosilicatos. A rica e complexa química dos materiais a base de vanádio, devido aos seus diversos estados de oxidação, faz com que a interpretação dos dados de espectroscopia no infravermelho seja bastante complexa.

Wang et. al. (54) relaciona as vibrações de estiramento do grupo vanadila ($\text{V}=\text{O}$) ao intervalo de frequências $985 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, por outro lado Brandão et. al. (57) às relaciona ao intervalo de $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Ismail et. al. (27) tenta relacionar as vibrações de estiramento dos grupos vanadila localizados em regiões defeituosas ou regiões externas, como as superfícies do cristal,

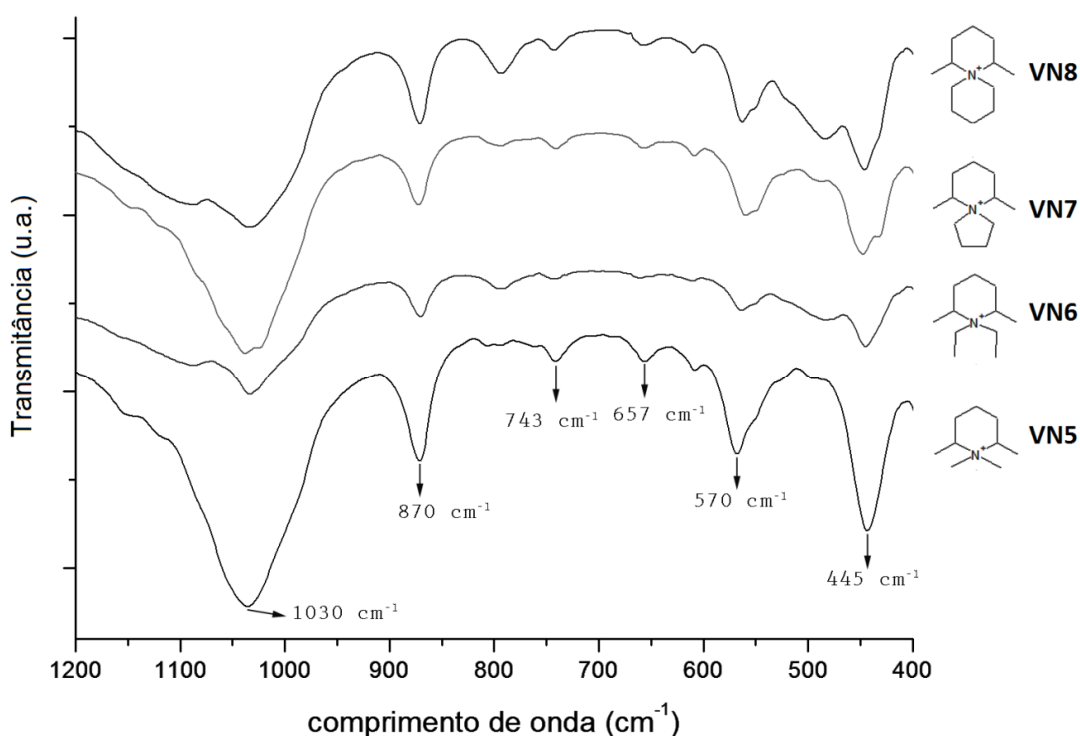


Figura 26: Espectro de infravermelho na região de 1200 a 400 cm^{-1} dos vanadosilicatos VN5-VN6 com informações da rede cristalográfica dos materiais.

ao intervalo de $910 - 1035 \text{ cm}^{-1}$, levando em consideração essas informações, a larga banda centrada em 1030 cm^{-1} encontrada em todos os espectros das figuras 32 e 33 foi designada aos grupos vanadila das regiões externas dos cristais de vanadosilicato. A banda centrada em 870 cm^{-1} é tipicamente atribuída na literatura (57,58) aos estiramentos da ligação V-O envolvendo núcleos de V^{4+} em coordenação octaédrica. Essas bandas são uma forte evidência da presença de vanádio na rede cristalográfica do material.

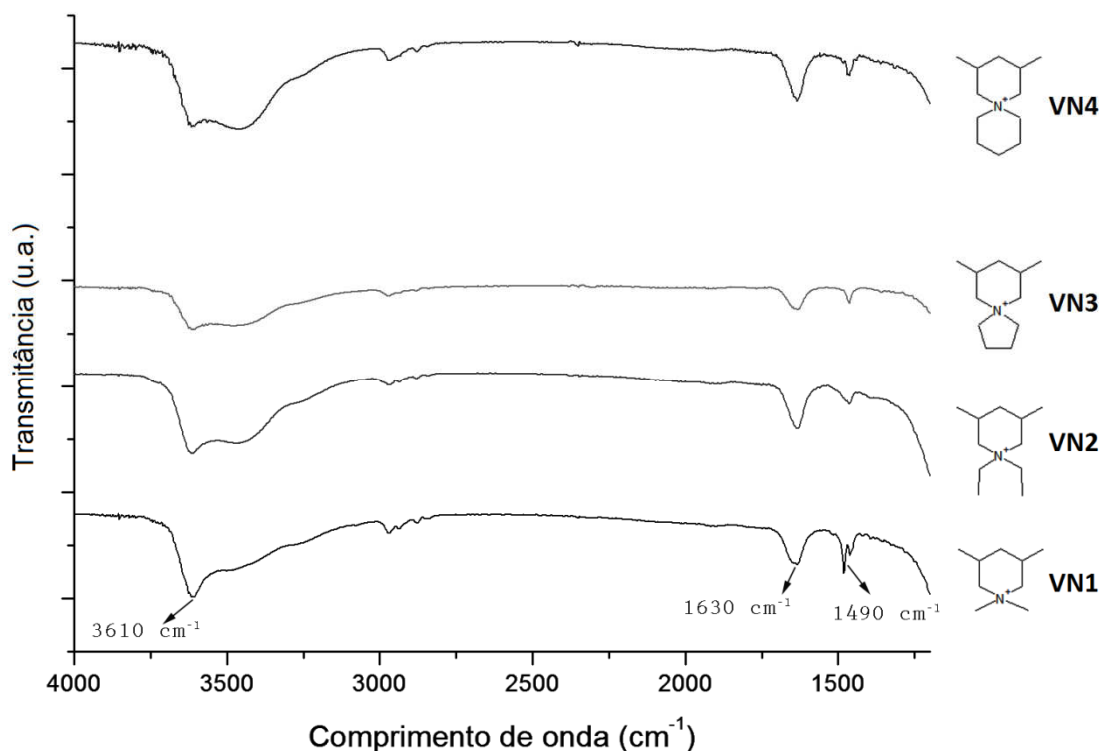


Figura 27: Espectro de infravermelho no intervalo de 4000 a 1200 cm^{-1} dos vanadosilicatos sintetizados com os SDAs 1-4 indicados na figura.

6.3.3. Modos vibracionais das moléculas orgânicas.

Algumas das bandas encontradas nos espectros das figuras 25 a 28 são referentes às vibrações que ocorrem nas moléculas orgânicas utilizadas na síntese dos vanadosilicatos e ficaram retidas no interior do material. Na literatura (59,60) estas bandas já foram anteriormente designadas a seus respectivos modos de vibração. A vibração dos grupos CH_2 dá origem à banda centrada em 743 cm^{-1} (59). A flexão da ligação N-C-H dá origem à banda encontrada 1490 cm^{-1} (60).

Por fim nos espectros das figuras 27 e 28 ainda há a presença de bandas características à presença de água no interior do material centradas em 1630 cm^{-1} e estão relacionadas à flexão das moléculas de água. E em 3610 cm^{-1} se encontra a banda atribuída aos grupos silanóis

(Si-OH), presentes nas extremidades da rede cristalográfica, ou seja, na superfície dos cristais de vanadosilicatos.

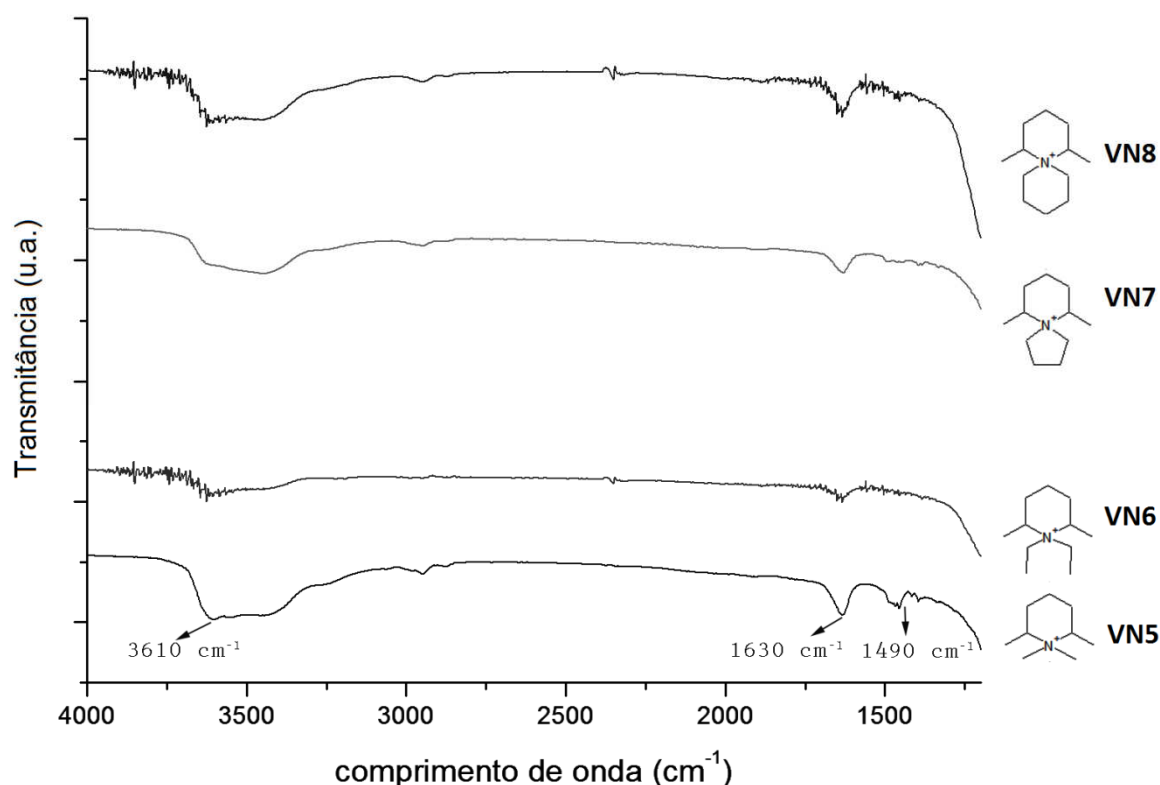


Figura 28: Espectro de infravermelho no intervalo de 4000 a 1200 cm^{-1} dos vanadosilicatos sintetizados com os SDAs 5-8 indicados na figura.

6.4. Espectroscopia Raman

6.4.1. Vanadosilicatos

Os dados de espectroscopia Raman dos vanadosilicatos VN1-VN8 estão apresentados na figura 29. Em todos os espectros Raman são observadas as mesmas quatro bandas, centradas em 870 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 950 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} . As bandas centradas em 870 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} também foram observadas nos espectros no infravermelho.

Em torno de 1035 cm^{-1} encontra-se um pico bastante definido que pode ser atribuído aos modos vibracionais de estiramento da ligação V=O de tetraedros de vanádio presentes nos extremos da estrutura cristalográfica (54,61). É possível notar também dois picos intensos em aproximadamente 870 cm^{-1} e 910 cm^{-1} . Sendo a primeira banda atribuída aos estiramentos das ligações V-O de octaedros distorcidos de VO_6 (26,61), e a segunda banda é atribuída ao estiramento das ligações Si-O (56,61).

A banda centrada em 950 cm^{-1} apresenta pequena intensidade, e a confirmação de sua existência é dada pela deconvolução dos espectros Raman dos vanadosilicatos VN1 a VN8 indicadas na figura 30. Diversos trabalhos da literatura (58,61–63), não citam a presença desta banda, porém Rocha et. al. (26), Guo et. al. (61) e Ismail et. al. (27) afirmam que a região Raman entre $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ está relacionada à presença do grupo V=O . Por outro lado Mathieu et. al. (64) e Mihailova et. al. (56) designam essa banda à vibração da ligação Si-O-Si , mas os sinais relacionados ao silício são muito energéticos, enquanto a banda centrada em 950 cm^{-1} é pouco energética, com isso é possível designar essa banda à presença do grupo vanadila (V=O).

Os espectros não mostram sinais próximos a 838 e 605 cm^{-1} relativos a óxidos de vanádio comuns como, por exemplo, VO_2 e V_2O_5 indicando que não há segregação desses compostos na amostra.

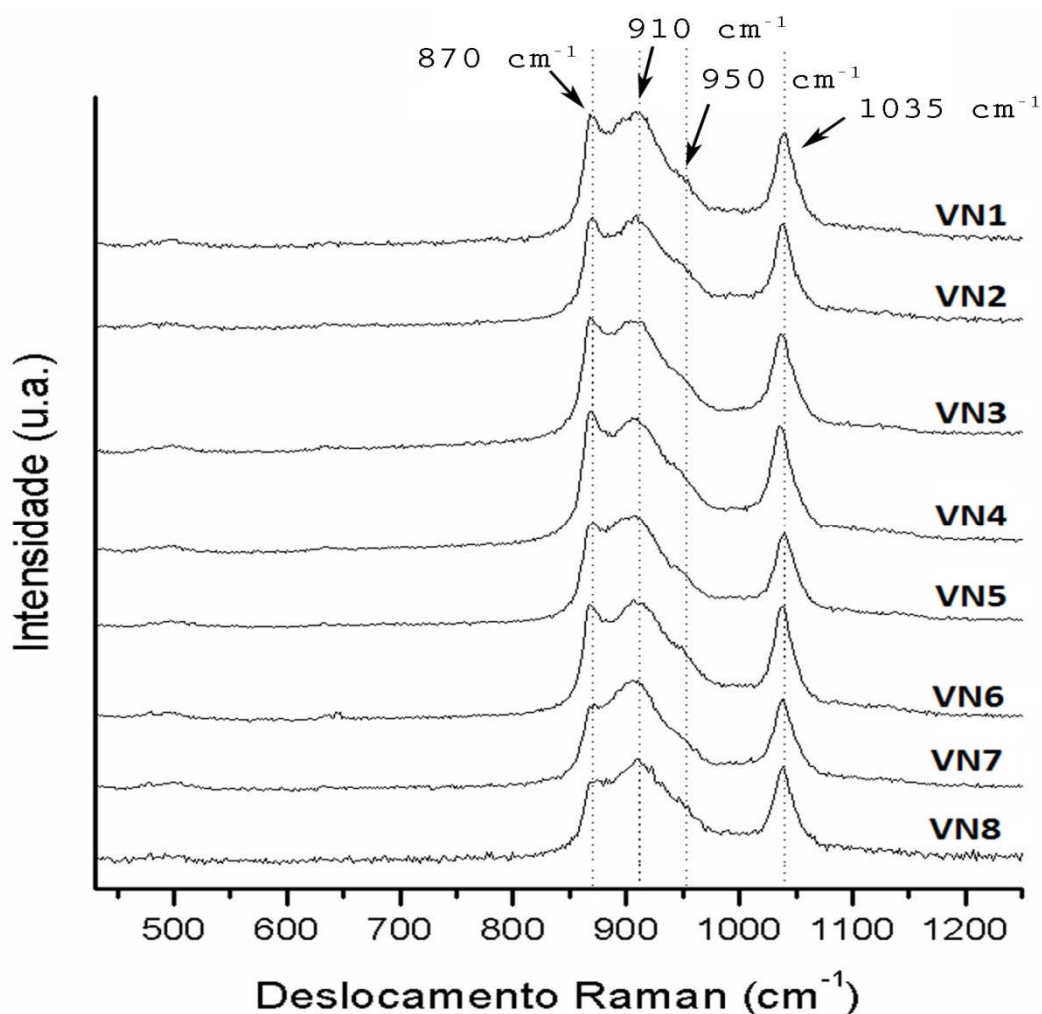


Figura 29: Espectros Raman dos vanadosilicatos VN1 a VN8.

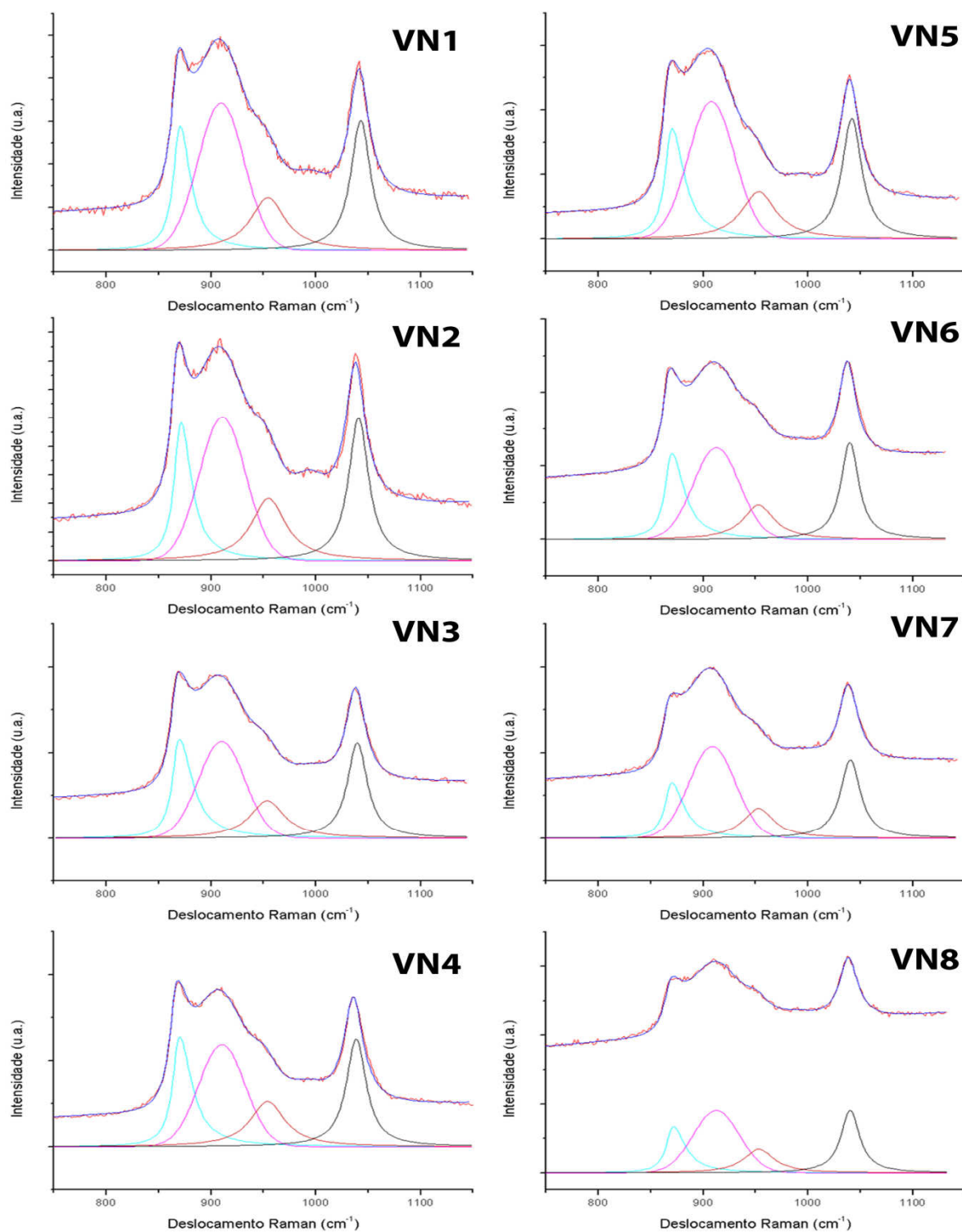


Figura 30: Deconvolução dos espectros Raman dos vanadosilicatos VN1 a VN8.

6.4.2. Vanadosilicatos calcinados

Os espectros Raman foram também obtidos para os vanadosilicatos VN1 a VN8 depois da calcinação destes materiais para a retirada da molécula orgânica. A calcinação consiste em elevar a temperatura da amostra até cerca de 300 °C, temperatura na qual ocorre a decomposição das moléculas orgânicas direcionadoras da estrutura do material. Vale lembrar que em temperaturas menores que 400 °C não há o colapso estrutural das zeólitas sintetizadas como pode ser observado na figura 31.

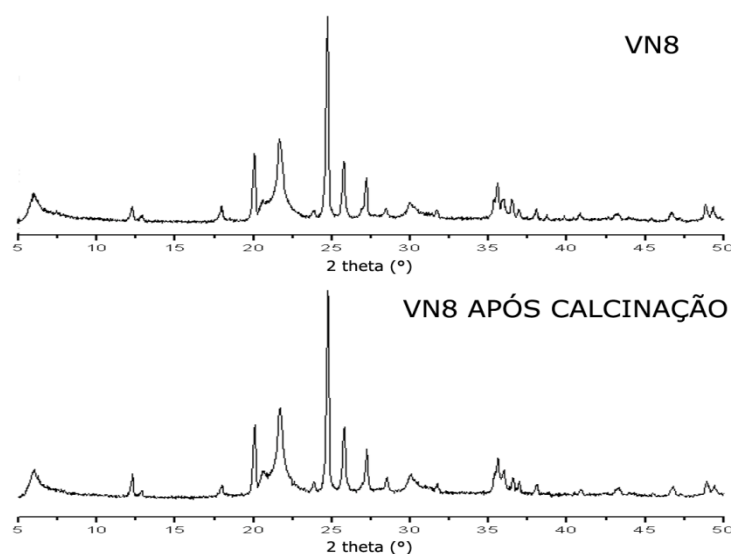


Figura 31: Espectros de DRX da amostra VN8 e da amostra VN8C. Indicando que não houve colapso na estrutura cristalográfica do vanadosilicato após a calcinação.

As figuras 32 e 33 apresentam os espectros Raman dos vanadosilicatos após a calcinação. A partir de agora essas amostras serão chamadas de VN1C a VN8C. A figura 31 apresenta os espectros Raman das amostras VN1C a VN4C, realizados utilizando a lente de 50x do microscópio. Em todos os espectros há uma banda centrada em 860 cm^{-1} , um deslocamento Raman muito próximo à banda encontrada nos vanadosilicatos não calcinados, sendo assim é possível assumir que esta banda centrada em 860 cm^{-1} também está relacionada com as vibrações de estiramento das ligações V-O envolvendo vanádios do tipo V^{4+} em coordenação octaédrica. Outra banda semelhante às bandas encontradas no vanadosilicato sem calcinação é a banda centrada em 1030 cm^{-1} , relacionada aos modos vibracionais de estiramento da ligação V=O. Porém esta banda só pode ser encontrada em nos espectros das amostras VN1C e VN4C.

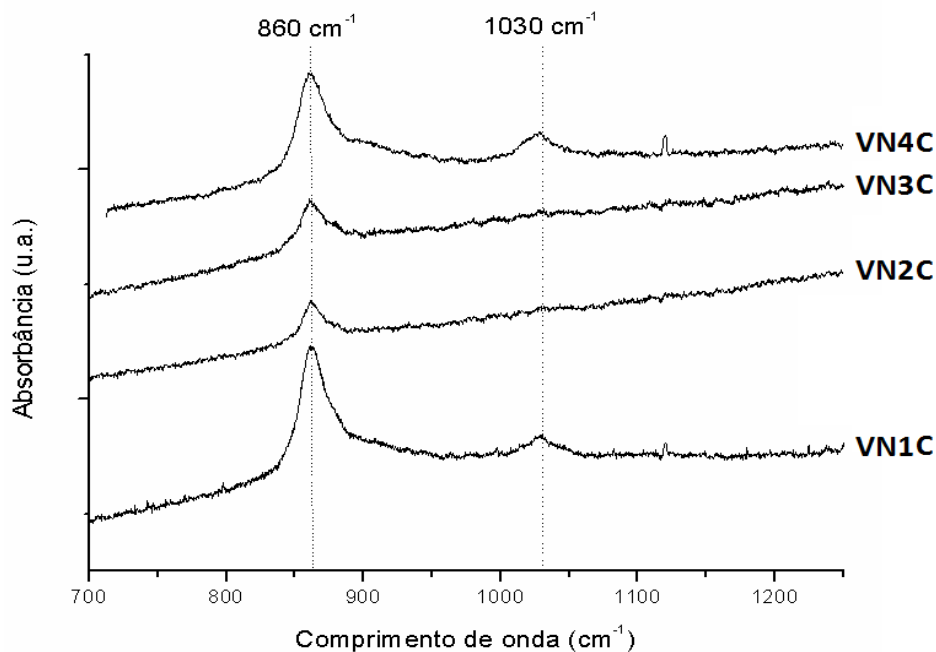


Figura 32: Espectro Raman dos vanadosilicatos calcinados VN1C a VN4C.

A figura 33 apresenta os espectros Raman das amostras VN5C a VN8C realizados utilizando a lente de 10x do microscópio. Nos espectros apresentados nesta figura somente um sinal é observado, no espectro da amostra VN5C, centrado em 860 cm^{-1} . Os espectros das outras amostras apresentam intensos efeitos de fotoluminescência, o que pode estar encobrindo sinais dos materiais.

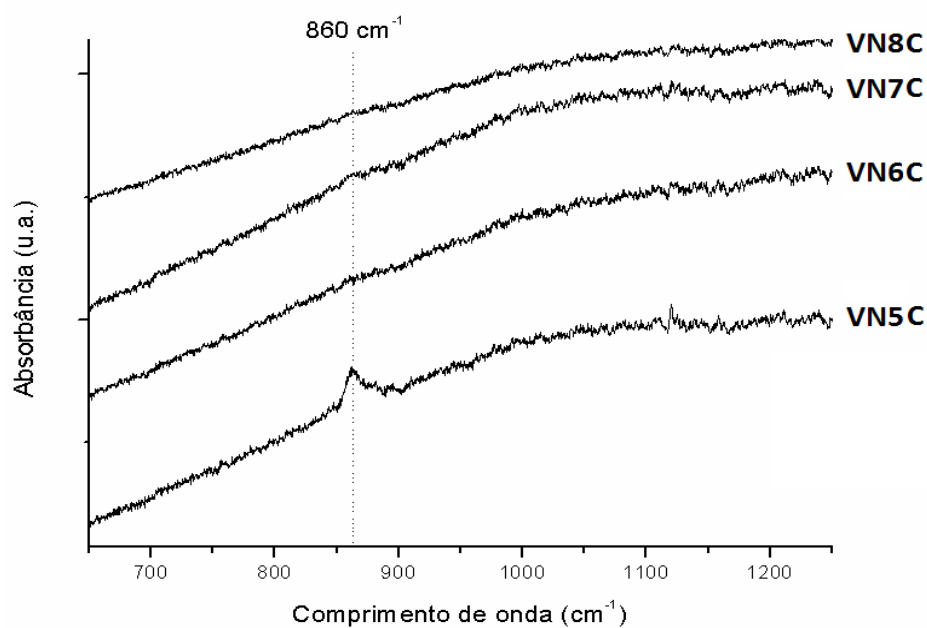


Figura 33: Espectro Raman dos vanadosilicatos calcinados VN5C a VN8C.

É valido ressaltar que, no geral, as amostras calcinadas que não apresentam sinais são provenientes das mesmas amostras que foram diferenciadas do vanadosilicato do tipo AM-6 nas análises de difração de raios-x (VN2, VN6, VN7 e VN8). Por outro lado, as amostras calcinadas provenientes das mesmas amostras que foram identificadas como vanadosilicato AM-6 apresentam pelo menos o sinal mais intenso centrado em 860 cm^{-1} .

Em alguns espectros é observado um pequeno sinal ao redor de 1120 cm^{-1} , que está relacionada à luz ambiente do local de coleta de dados. Mesmo com a sala fechada, e as luzes apagadas, às vezes este sinal era detectado.

6.5. Espectroscopia no UV – Visível

A espectroscopia no UV – Visível foi realizada para as amostras calcinadas VN1C a VN4C, esta técnica de análise não foi aplicada aos outros vanadosilicatos visto que os dados de espectroscopia Raman foram encobertos pela fotoluminescência e assim, não era possível correlacionar os dados das duas análises destes materiais. Porém, ainda assim, foi escolhida uma das amostras, VN8C, para fins de comparação com os outros materiais. Também não foi possível realizar esta análise para as amostras sem calcinação VN1 a VN8, uma vez que o sinal das moléculas orgânicas era muito mais intenso que o sinal dos vanadosilicatos.

Os espectros de UV – Vis por reflectância difusa estão apresentados na figura 34. Todos os espectros apresentam a banda centrada em aproximadamente 600 nm, que está relacionada à transição $d - d$ dos íons V^{4+} do grupo vanadila ($V=O$) (57,65). Os espectros das amostras VN1C, VN3C e VN4C apresentam bandas similares, centradas por volta de 545 nm, relacionadas à transição $d - d$ do vanádio V^{4+} em coordenação octaédrica com alto nível de cristalinidade (61,66). O espectro da amostra VN2C apresenta, além da banda centrada em 600 nm, uma banda em aproximadamente 450 nm relacionada à transições de transferência de carga de íons V^{5+} em coordenação octaédrica distorcida (27,65).

Com estes dados observa-se que as amostras VN1C, VN3C e VN4C, que apresentam o difratômetro de raios-X igual ao do titaniosilicato, apresentam estrutura mais ordenada que as outras amostras. Estes dados indicam que os vanadosilicatos sintetizados com os SDAs 1, 3 e 4 direcionam o vanadosilicato a uma estrutura mais cristalina que os outros SDAs.

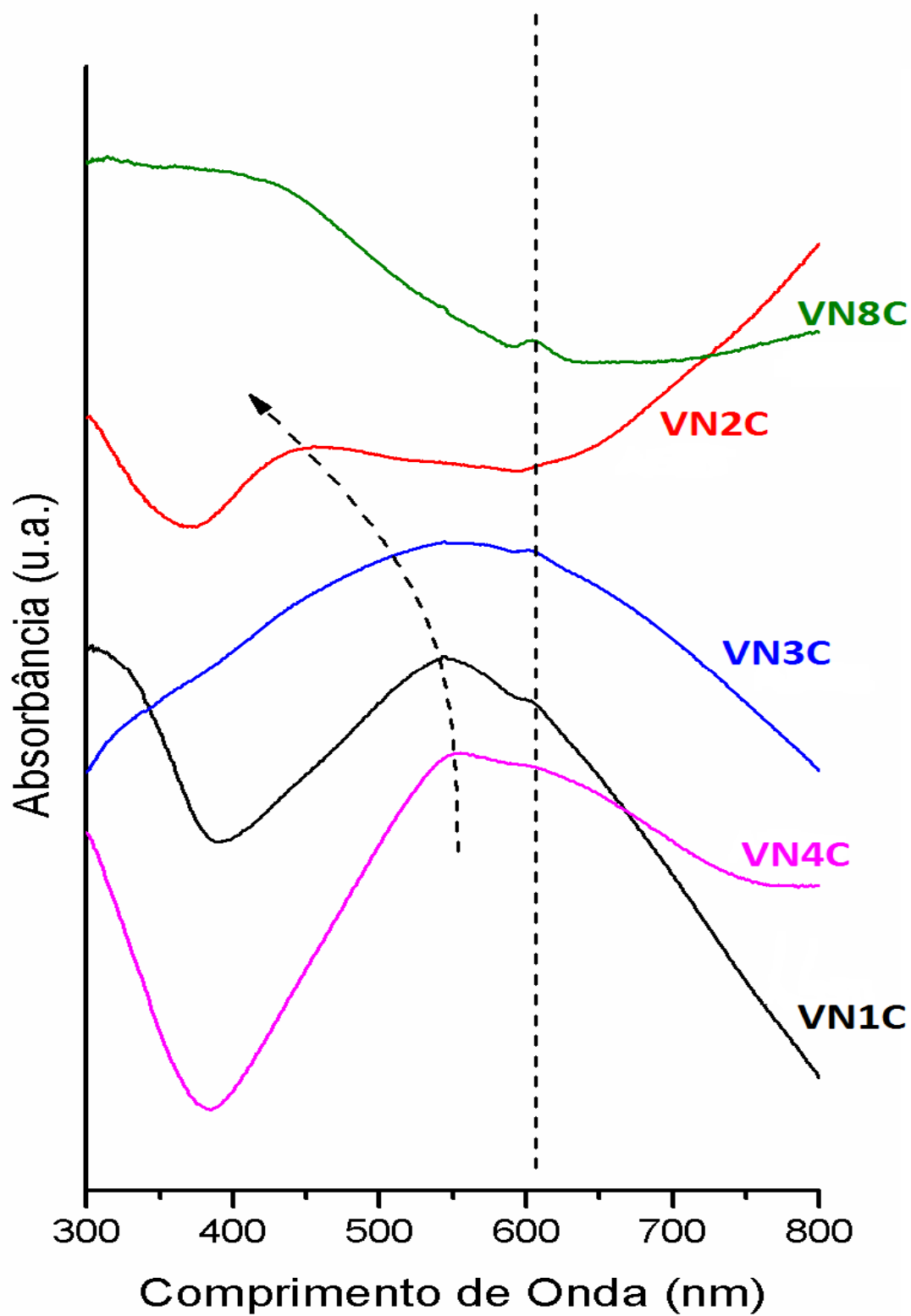


Figura 34: Espectros no UV – Visível dos vanadosilicatos calcinados VN1C a VN4C e VN8C.

6.6. Ressonância Magnética Nuclear

6.6.1. RMN-CPMAS de ^{13}C dos vanadosilicatos

Os espectros apresentados na figura 35 foram obtidos pela Ressonância Magnética Nuclear com rotação em torno do ângulo mágico para núcleos de carbono. O vanadosilicato em si apresenta somente núcleos de silício, vanádio e oxigênio, sendo assim, estes espectros só existem por causa das moléculas orgânicas aprisionadas nos vanadosilicatos durante sua síntese. Com os espectros de ressonância magnética nuclear no estado líquido das moléculas orgânicas antes da síntese indicados na figura 36 é possível observar que, no geral os espectros mantêm os mesmos ambientes químicos, isso mostra que as moléculas orgânicas foram preservadas durante a síntese, o que é um claro indicador que os SDAs 1 a 8 atuam somente como direcionadores de estrutura na síntese dos vanadosilicatos (28).

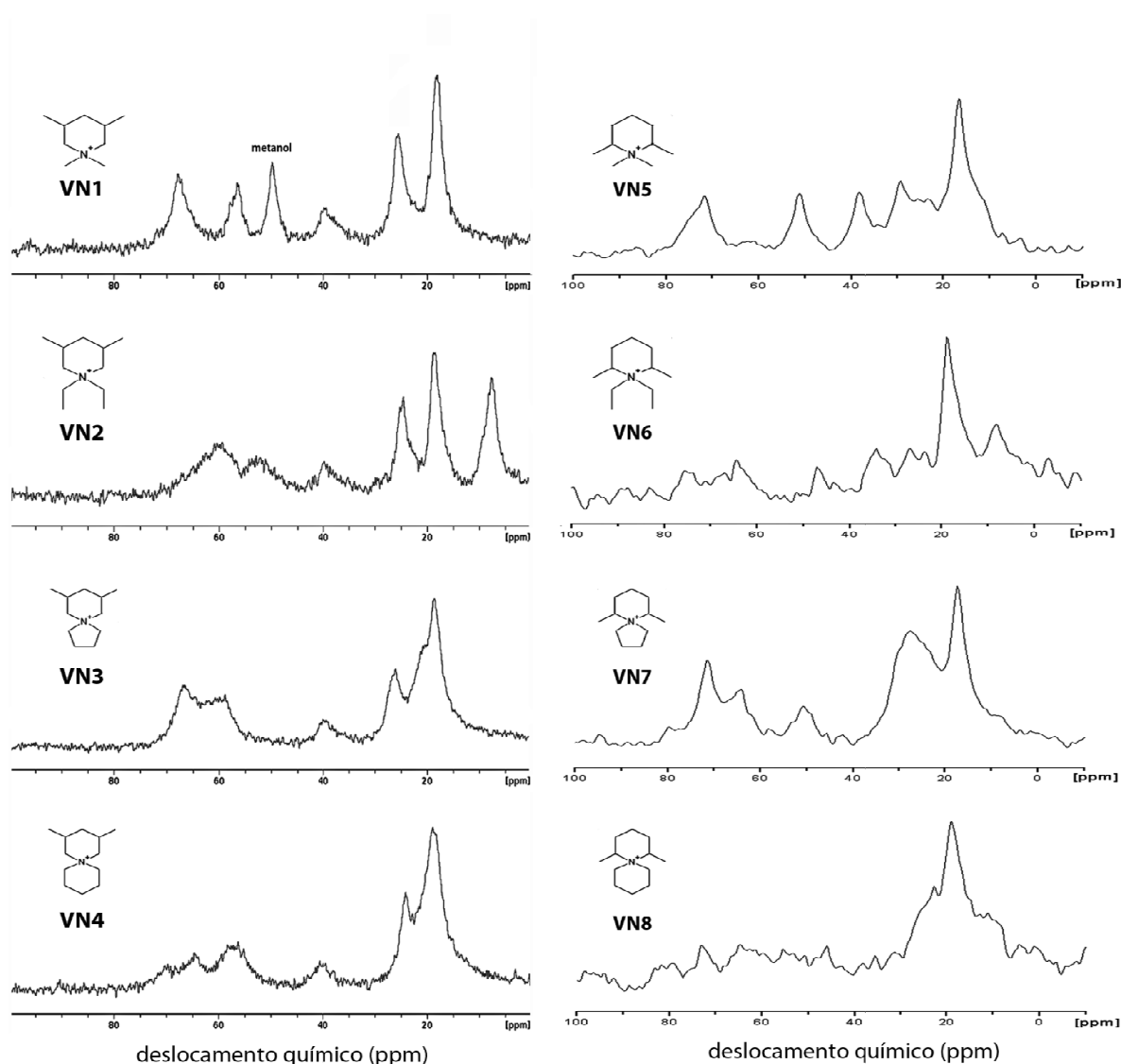


Figura 35: Espectros de RMN-MAS no estado sólido para o núcleo ^{13}C dos vanadosilicatos VN1 a VN8.

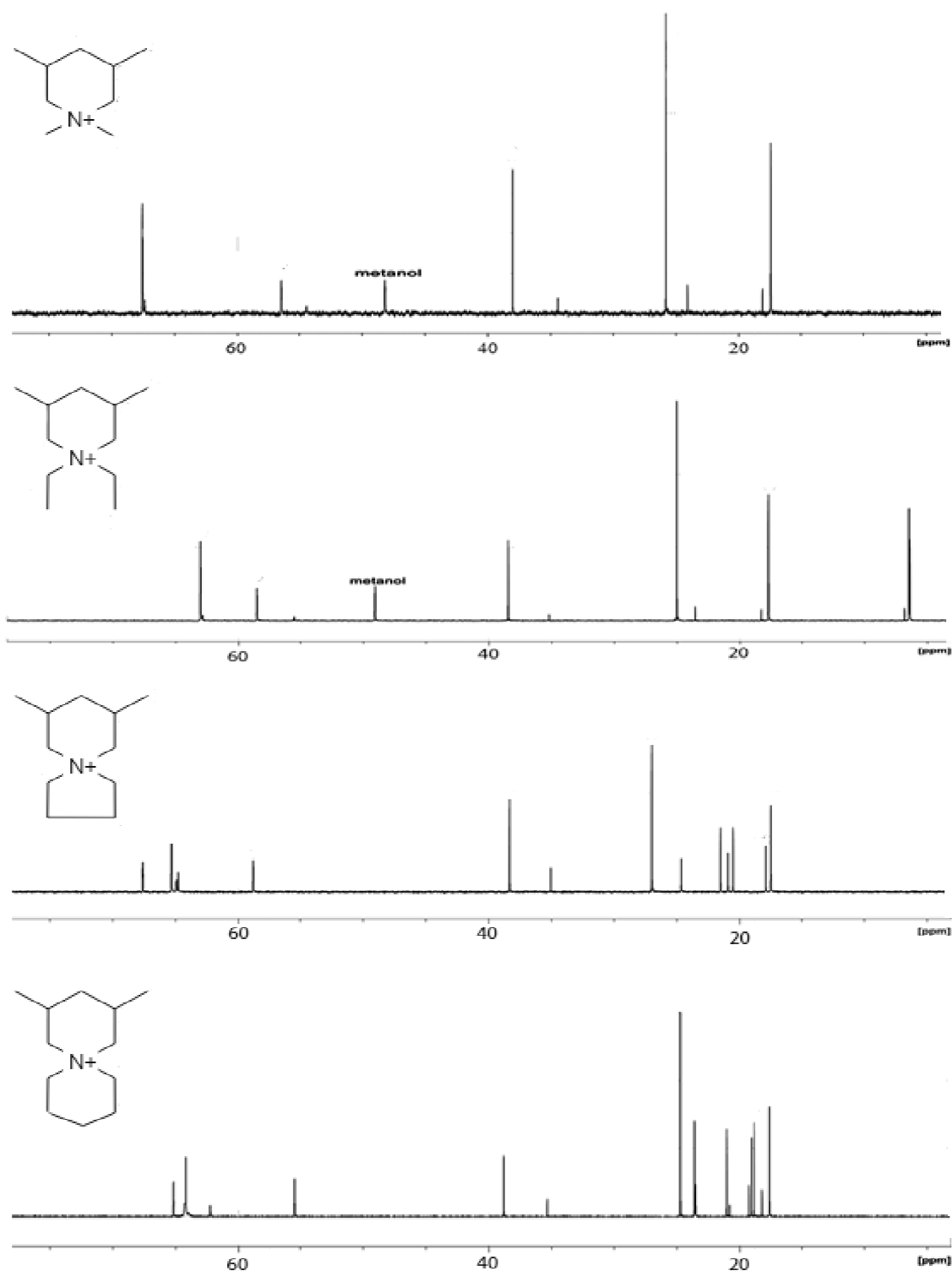


Figura 36: Espectros de RMN no estado líquido de ^{13}C das moléculas orgânicas derivadas de 3,5-dimetilpiperidina, apresentando sinais semelhantes aos sinais dos espectros dos vanadosi-licatos sintetizados utilizando estas moléculas orgânicas.

6.6.2. RMN-MAS de ^{29}Si dos vanadosilicatos

De acordo com a literatura (24,67) um espectro típico de RMN-MAS de ^{29}Si para o titaniosilicato ETS-10 apresenta dois tipos de ambientes químicos para o silício, $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ti})$ na região de -94 a -97 ppm e $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Ti})$ centralizado em -103,7 ppm, assim como indicado na figura 37

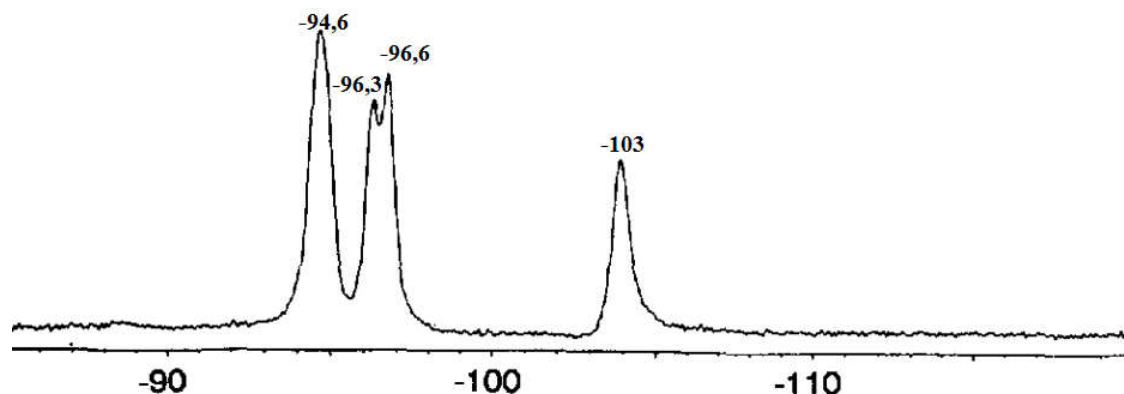


Figura 37: Espectro de RMN-MAS do núcleo de ^{29}Si no estado sólido para o titaniosilicato ETS-10 (67).

A figura 38 mostra os espectros de RMN-MAS de ^{29}Si para os novos vanadosilicatos VN1 a VN8, sendo que os vanadosilicatos VN1, VN3, VN4 e VN5 são isomorfos ao titaniosilicato ETS-10. Os espectros dos vanadosilicatos indicam claramente a presença de átomos de vanádio na estrutura cristalográfica do material, o que pode ser observado graças ao aparecimento de um grande sinal de ressonância centralizado em aproximadamente -93 ppm. Segundo a literatura (28,68) este sinal indica o ambiente químico onde o átomo de silício aparece ligado a átomos de vanádio com coordenação octaédrica na forma $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{V})$.

Os espectros dos vanadosilicatos VN1, VN3, VN4 e VN5 seguem basicamente o mesmo padrão, com um intenso pico de ressonância em -93 ppm, entretanto o espectro dos vanadosilicatos VN2, VN6, VN7 e VN8 apresentam um pico a mais centralizado em aproximadamente -110 ppm. O aparecimento do sinal referente ao núcleo de silício na forma $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{V})$ pode indicar que os vanadosilicatos VN2, VN6, VN7 e VN8 tem uma rede cristalográfica menos uniforme que os outros vanadosilicatos; como também podem conter menos núcleos paramagnéticos que as outras amostras, o que tornaria possível o aparecimento desses núcleos no espectro. A diferença na cristalinidade dos materiais também aparece nos dados da espectroscopia no UV – Vis, que mostram esses vanadosilicatos isomorfos ao titaniosilicato e ao vanadosilicato o tipo AM-6 apresentando maior cristalinidade que os novos vanadosilicatos.

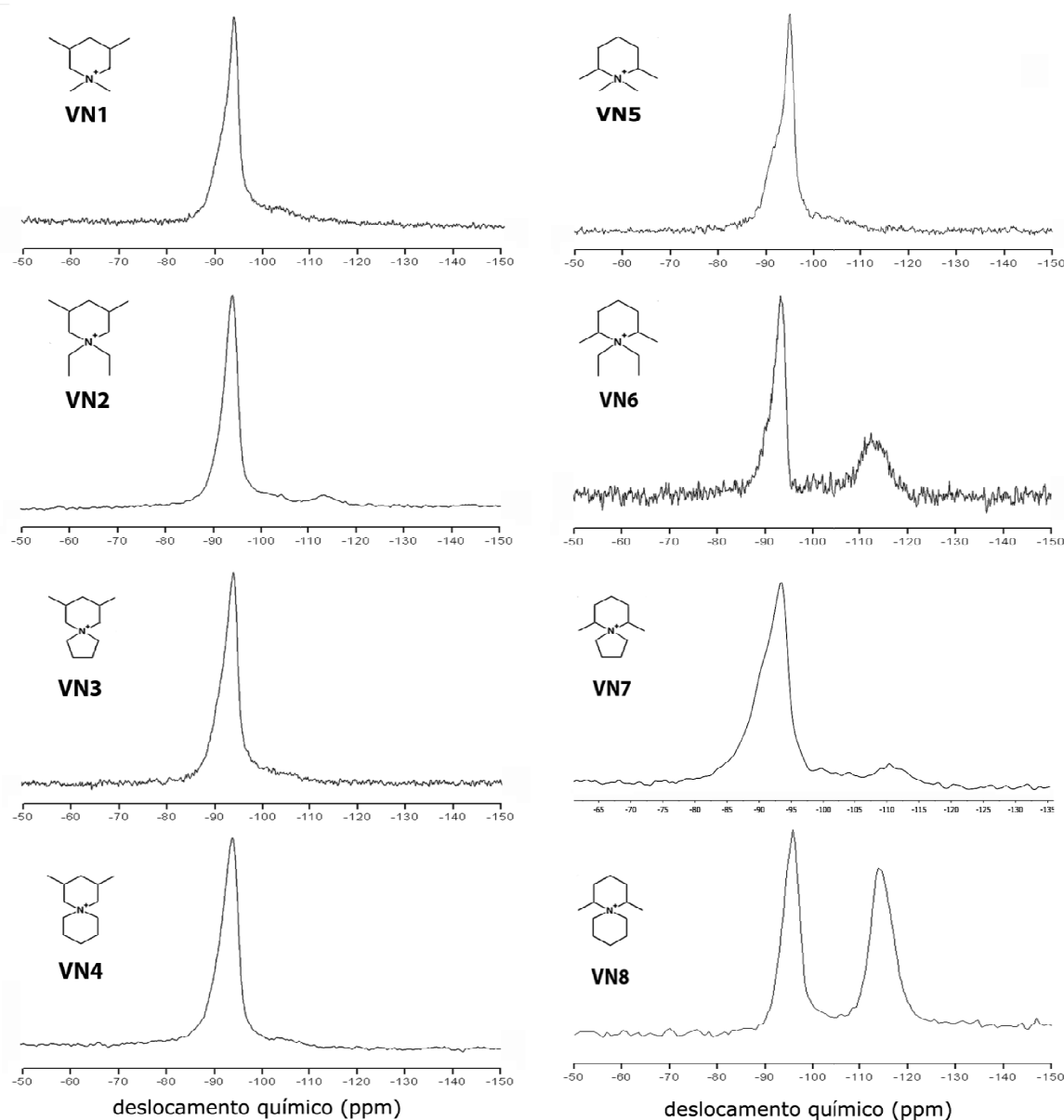


Figura 38: Espectros de RMN-MAS no estado sólido para núcleos ^{29}Si dos vanadosilicatos.

6.6.3. RMN-MAS de ^{51}V dos vanadosilicatos

Os espectros de RMN-MAS do núcleo de ^{51}V , apresentados na figura 39, são uma forte evidência da incorporação de núcleos de vanádio na rede cristalográfica desses materiais, e os distintos deslocamentos químicos são devidos a complexa química do vanádio. É reportada na literatura a possibilidade da presença de ambos os íons V^{4+} e V^{5+} nas amostras de vanadosilicato. Porém a presença espécies paramagnéticas, como é o caso do íon V^{4+} , podem alargar o sinal dos íons V^{5+} deixando-os, em alguns casos, indetectáveis (26,28,69,70).

Os espectros de RMN-MAS de ^{51}V dos vanadosilicatos VN2 e VN3 são os que apresentam

bandas mais alargadas, indicando maior presença dos íons V^{4+} . Estes materiais apresentam um intenso sinal em aproximadamente -580 ppm, proveniente dos núcleos de V^{5+} em coordenação octaédrica (69,70), e outro sinal menos intenso em aproximadamente -500 ppm, proveniente de núcleos de vanádio em coordenação octaédrica distorcida. O vanadosilicato VN1 apresenta dois deslocamentos químicos centrados em aproximadamente -570 ppm e -600 ppm, o primeiro sendo designado aos núcleos de vanádio em coordenação tetraédrica (70) e o segundo sinal sendo característico do pentóxido de vanádio (V_2O_5) (71), no qual o núcleo V^{5+} se encontra em coordenação bipiramidal de base quadrada (70).

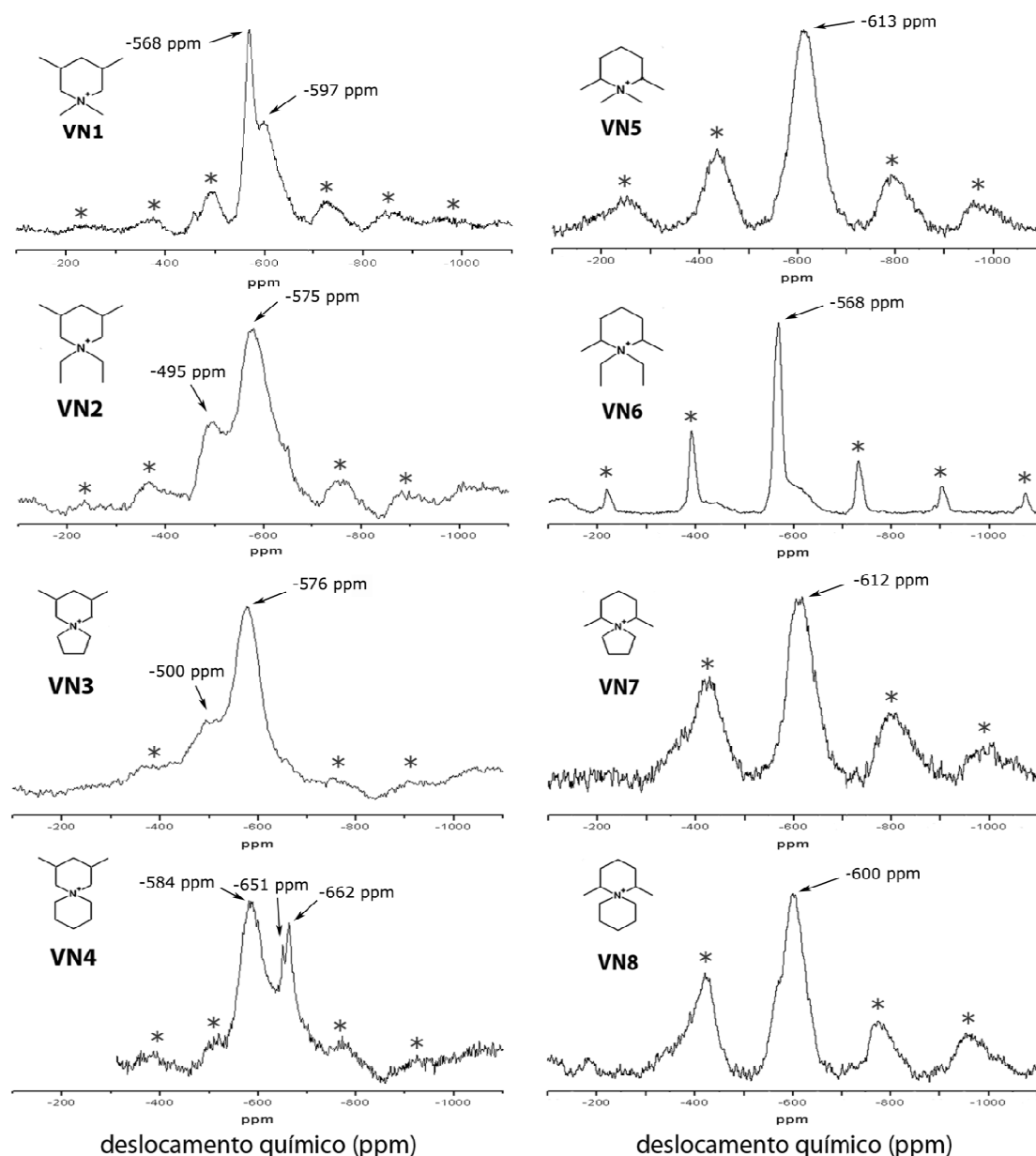


Figura 3: Espectros de RMN-MAS no estado sólido para núcleos ^{51}V dos vanadosilicatos. Os asteriscos representam as bandas laterais de rotação.

O vanadosilicato VN4 apresenta três deslocamentos químicos centrados em aproximadamente -580 ppm, -650 ppm e -660 ppm, o primeiro deslocamento indicando a presença de núcleos de vanádio em coordenação tetraédrica (69,70) e os deslocamento próximos de -650 ppm indicam a presença de vanádios em coordenação octaédrica ligados à água cristalográfica por uma ou mais ligações V-O (28).

Os vanadosilicatos VN5 a VN8 apresentam bandas ao redor de -610 ppm, sinal característico do pentóxido de vanádio (V_2O_5) (71), no qual o núcleo V^{5+} se encontra em coordenação bipiramidal de base quadrada (70). No caso do vanadosilicato VN6 o sinal está mais deslocado para a esquerda do espectro, centralizado em aproximadamente -570 ppm, proveniente de núcleos de vanádio em coordenação tetraédrica (70).

Na espectroscopia Raman não foi notado nenhum sinal de óxidos de vanádio comuns como VO_2 e V_2O_5 , indicando que não há segregação desses compostos, sendo assim o sinal de RMN-MAS para o núcleo de vanádio centrado por volta de -610 ppm característico do ambiente químico V_2O_5 está presente na rede cristalográfica do material e não é proveniente de nenhum óxido de vanádio que pudesse estar incorporado as amostras.

7. Conclusões

Neste trabalho foram realizadas a síntese e caracterização por técnicas espectroscópicas de novos vanadosilicatos sintetizados com a adição de moléculas orgânicas derivadas da 3,5-dimetilpiperidina e da 2,6-dimetilpiperidina em sua mistura reacional. Para isso, primeiramente foram sintetizadas as oito moléculas orgânicas, e depois foi realizada a síntese dos vanadosilicatos utilizando as moléculas sintetizadas como agentes direcionadores de estrutura e por último foram realizadas análises espectroscópicas dos vanadosilicatos.

A primeira análise consistiu nos difratogramas de raios-X, estes espectros mostraram que os vanadosilicatos são materiais cristalinos e apresentam poros relativamente grandes, assim como os materiais microporosos, outra conclusão que é possível obter a partir dos dados de DRX é que as moléculas orgânicas SDA1, SDA3, SDA4 e SDA5 direcionaram a estrutura dos vanadosilicatos de forma que sua estrutura cristalográfica é isomorfa à estrutura do titaniosilicato ETS-10, enquanto as outras moléculas orgânicas deram origem a novos vanadosilicatos. Dados de microscopia eletrônica de varredura mostram que o material sintetizado apresenta morfologia cúbica composta por placas sobrepostas e dimensões de aproximadamente 1 μm , assim como os vanadosilicatos AM-6.

Alguns resultados comprovam a incorporação do vanádio na rede cristalográfica dos materiais sintetizados. As bandas de FT-IR centradas nas frequências 1030 cm^{-1} e 870 cm^{-1} indicam a presença de ligações do tipo V=O e V-O. Na espectroscopia Raman as bandas localizadas nas frequências 1035 cm^{-1} e 870 cm^{-1} confirma a presença dessas mesmas ligações. Na espectroscopia no UV – Visível o comprimento de onda 600 nm novamente confirma a presença da ligação V=O e os comprimentos de onda 450 nm e 545 nm indicam a presença de octaedros de vanádio distorcidos e ordenados, respectivamente.

A Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido para o átomo de carbono mostrou a presença das moléculas orgânicas sem ter sofrido modificações, o que pode indicar sua atuação como agentes direcionadores da estrutura dos vanadosilicatos isomorfos ao titaniosilicato ETS-10. Já a Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido para os núcleos de silício indicam a presença de dois ambientes químicos para o silício nos vanadosilicatos Si(3Si, 1V) e Si(4Si, 0V) semelhantes aos encontrados no titaniosilicato Si(3Si, 1Ti) e Si(4Si, 0Ti). O sinal centralizado em -93 ppm Si(3Si, 1V) também confirma a presença de vanádio com coordenação octaédrica na rede cristalográfica do material. O RMN-MAS do núcleo de ^{29}Si também mostra que os vanadosilicatos sintetizados com os SDAs 1, 3 e 4 apresentam somente um

deslocamento químico, enquanto os vanadosilicatos sintetizados com os SDAs 2, 6 e 7 apresentam dois deslocamentos, concordando com os dados apresentados pela espectroscopia no UV – Vis que sugerem que os vanadosilicatos do tipo AM-6 apresentam maior cristalinidade.

Sabemos que materiais microporosos são muito utilizados como catalisadores na indústria. O vanadosilicato é um ótimo catalisador em várias reações de oxidação. Um exemplo é a reação envolvendo a oxidação do glicerol o transformando em acroleína, um intermediário químico na síntese de polímeros absorventes, tintas e adesivos. Com isso, conclui-se que os novos vanadosilicatos sintetizados com as moléculas orgânicas derivadas de 3,5-dimetilpiperidina e 2,6-dimetilpiperidina em sua mistura reacional são potenciais novos catalisadores heterogêneos, com possível aplicação em reações de oxidação.

8. Perspectivas Futuras

- Testar os novos vanadosilicatos como catalisadores em reação de oxidação de alcoóis para a obtenção de produtos de química fina a partir do glicerol.
- Fazer estudos avançados de ressonância 2D – MQMAS para os núcleos de ^{29}Si e ^{51}V para os melhores catalisadores. Este estudo será realizado no BAM na Alemanha, visto que este experimento requer altas potências para o núcleos quadrupolares, como é o caso do núcleo de vanádio, e não há no Brasil laboratórios preparados para a realização deste experimento.

9. Referências

- 1 WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 2000.
- 2 REHÁKOVÁ, M. et al. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 6, p. 397–404, 2004.
- 3 BRAGA, A.A.C.; MORGON, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178, 2007.
- 4 CRONSTEDT, A.F. et al. **An Essay Towards a System of Mineralogy**. C. Dilly, 1788.
- 5 MASTERS, A.F.; MASCHMEYER, T. Zeolites – From curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 2–3, p. 423–438, 2011.
- 6 GHOBARKAR, H. et al. Zeolites—from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 27, n. 2–4, p. 29–73, 1999.
- 7 FLANIGEN, E.M. Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. In: EMF and JCJ H. van Bekkum (Ed.); **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, v. Volume 58.1991, p. 13–34.
- 8 CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005.
- 9 LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitos para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885–892, 2001.
- 10 BRECK, D.W. et al. NEW SYNTHETIC CRYSTALLINE ZEOLITES. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 10, p. 2338–2339, 1956.
- 11 BURTON, A.W., ZONES, S.I. Chapter 5 Organic molecules in zeolite synthesis: Their preparation and structure-directing effects. In: H van BAC and FS Jiří Čejka (Ed.); **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, v. Volume 168.2007, p. 137–179.
- 12 KARMEN, M. et al. **Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use**. 2013.
- 13 HIRATSUKA, R.S. et al. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, p. 171–180, 1995.
- 14 MUMPTON, F.A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and

industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 7, p. 3463–3470, 1999.

15 MERCER, B.W. et al. Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, p. R95–R107, 1970.

16 ONAGI, T. Treating experiment of chicken dropping with zeolite tuff powder. 2. **Experimental use of zeolite tuffs as dietary supplements for chicken. Rep. Yamagata Stock Raising Inst**, p. 7–18, 1966.

17 KONDO, N.; WAGAI, B. Experimental use of clinoptilolite-tuff as dietary supplements for pigs. **Yotonkai, May**, p. 1–4, 1968.

18 YOUNG, S.W. et al. Gadolinium zeolite as an oral contrast agent for magnetic resonance imaging. **Journal of Magnetic Resonance Imaging**, v. 5, n. 5, p. 499–508, 1995.

19 BALKUS, K.J., SHERRY, A.D., YOUNG, S.W. (1992). **Zeolite-enclosed transistion and rare earth metal ions as contrast agents for the gastrointestinal tract**. US 5122363 A. 7 dez. 1990. 16 jun. 1992.

20 ALAM, H.B. et al. Application of a zeolite hemostatic agent achieves 100% survival in a lethal model of complex groin injury in swine. **Journal of Trauma and Acute Care Surgery**, v. 56, n. 5, p. 974–983, 2004.

21 RHEE, P. et al. QuikClot use in trauma for hemorrhage control: case series of 103 documented uses. **Journal of Trauma and Acute Care Surgery**, v. 64, n. 4, p. 1093–1099, 2008.

22 BERGAMASCO, J. et al. Synthesis and in vitro studies of nanoxides as hemostatic agents for the blood coagulation acceleration. **Journal Of Thrombosis And Haemostasis**, p. 624, 2015.

23 PAULA, A.S. **Sínteses e caracterizações de novos materiais microporosos com estruturas cristalográficas mistas e suas aplicações na conversão catalítica da biomassa a produtos de química fina**. ago. 2015. 200 f. Tese (Doutor em Biofísica Molecular). Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto. 2015.

24 ROCHA, J.; ANDERSON, M.W. Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2000, n. 5, p. 801–818, 2000.

25 ROCHA, J.; LIN, Z. Microporous Mixed Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral Framework Silicates. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 57, n. 1, p. 173–201, 2005.

- 26 ROCHA, J. et al. The First Large-Pore Vanadosilicate Framework Containing Hexacoordinated Vanadium. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, n. 1-2, p. 100–102, 1997.
- 27 ISMAIL, M.N. et al. First unseeded hydrothermal synthesis of microporous vanadosilicate AM-6. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 3, p. 454–459, 2009.
- 28 PAULA, A.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.
- 29 PILLAI, R.S. et al. Molecular Simulation of the Adsorption of Methane in Engelhard Titanosilicate Frameworks. **Langmuir**, v. 30, n. 25, p. 7435–7446, 2014.
- 30 PHILIPPOU, A. 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.
- 31 SERRALHA, F. et al. Titanosilicates as Supports for an Enzymatic Alcoholysis Reaction. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 69, n. 2, p. 217–222, 2000.
- 32 PAULA, A.S. et.al. **Processo de obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol e uso de vanadosilicatos microporosos no referido processo**. BR10201401. 2014.
- 33 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.
- 34 ASHBROOK, S.E. et al. Recent developments in solid-state NMR spectroscopy of crystalline microporous materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 18, p. 8223–8242, 2014.
- 35 DUER, M.J. **Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy**. Blakwell Publishing, 2004.
- 36 LEVITT, M.H. **Spin Dynamics - Basis of Nuclear Magnetic Resonance**. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- 37 CHAN, J.C.C. **Solid State NMR**. Germany: Springer, 2012.
- 38 PAULA, A.S. **Pesquisa e Desenvolvimento de Novos Materiais Microporosos e Mesoporosos para Uso em Ressonância Magnética Nuclear**

por Imagem como Agentes de Contraste. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular) Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto. 2011.

39 HcN (2015). HcN's Clipart - Openclipart. 2015. Disponível em <<https://openclipart.org/user-detail/HcN>> Acessado em 15 ago. 2015

40 TURRELL, G. **Raman Microscopy**. Elsevier, 1996.

41 RODRIGUES, A.D.G. (2006). **Técnicas espectroscópicas para a caracterização de materiais**. fev. 2006. 30 f. Monografia (Doutorado em Física). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2006.

42 RODRIGUES, A.D.G. (2008). **Interação plasmon-fônon LO em superredes semicondutoras**. 7 out. 2008. 71 f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2006.

43 MICHAELIAN, K.H. (2004). Introduction to Raman Microscopy. 1–6.

44 BALL, D.W. Theory of Raman spectroscopy. **Spectroscopy**, v. 16, n. 11, p. 32–34, 2001.

45 NASCIMENTO, I.S. do (2015). **Propriedades espectroscópicas da ação antimicrobiana do peptídeo polycerradin**. 3 fev. 2015. 74 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2015.

46 SUIB, S.L. Zeolitic and layered materials. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 803–826, 1993.

47 DUTTA, P.K. et al. Correlation of Raman spectra of zeolites with framework architecture. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 17, p. 6654–6656, 1991.

48 PLACE, R.D.; DUTTA, P.K. Quantitation of acidic sites in faujasitic zeolites by resonance Raman spectroscopy. **Analytical chemistry**, v. 63, n. 4, p. 348–351, 1991.

49 LI, C. et al. Identifying Framework Titanium in TS-1 Zeolite by UV Resonance Raman Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 15, p. 2993–2997, 2001.

50 FAN, F. et al. In situ UV Raman spectroscopic studies on the synthesis mechanism of zeolite X. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 14, n. 17, p. 5125–9, 2008.

51 ANGELL, C.L. Raman spectroscopic investigation of zeolites and adsorbed molecules. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 222–227, 1973.

- 52 CONTE, P. et al. Evaluation of the factors affecting direct polarization solid state ^{31}P -NMR spectroscopy of bulk soils. **European journal of soil science**, v. 59, n. 3, p. 584–591, 2008.
- 53 YOON, K.B., DATTA, S.J., SONG, M.K. **Novel method of preparing vanadosilicate molecular sieve and novel vanadosilicate molecular sieve**. WO 2011126245 A2. 4 abr. 2011. 13 out. 2011.
- 54 WANG, X. et al. Open-Framework and Microporous Vanadium Silicates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 26, p. 7812–7820, 2002.
- 55 FLANIGEN, E.M. et al. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. **Molecular Sieve Zeolites-I**, n. 28, p. 201–229, 1974.
- 56 MIHAILOVA, B. et al. Vibrational spectra of ETS-4 and ETS-10. **Zeolites**, v. 16, n. 1, p. 22–24, 1996.
- 57 BRANDÃO, P. et al. Hydrothermal Synthesis and Characterisation of Two Novel Large-Pore Framework Vanadium Silicates. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2003, n. 6, p. 1175–1180, 2003.
- 58 ISMAIL, M.N. et al. Synthesis and characterization of vanadosilicate AM-6 with transition metal ions isomorphously substituted in the framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, n. 1–3, p. 118–123, 2011.
- 59 ZHU, J. et al. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ^{13}C NMR. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 239–244, 2005.
- 60 SAWICKA, M. et al. TG-FTIR, DSC and quantum chemical studies of the thermal decomposition of quaternary methylammonium halides. **Chemical Physics**, v. 324, n. 2–3, p. 425–437, 2006.
- 61 GUO, M. et al. Enhancement of the visible light absorption intensity of microporous vanadosilicate AM-6. **Chemical Communications**, v. 48, n. 97, p. 11892–11894, 2012.
- 62 GUO, X. et al. One-step synthesis and structural characterization of mesoporous vanadosilicates and super-microporous vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1-3, p. 246–255, 2007.
- 63 LIU, Y.-M. et al. Synthesis of Novel Cage-Like Mesoporous Vanadosilicate and Its Efficient Performance for Oxidation Dehydrogenation of Propane. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 13, p. 5941–5946, 2010.
- 64 MATHIEU, M. et al. Vanadium-Incorporated MCM-48 Materials: Optimization of the Synthesis Procedure and an in Situ Spectroscopic Study of

the Vanadium Species. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 17, p. 3393–3399, 2001.

65 LUAN, Z. et al. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Vanadosilicate Mesoporous MCM-41 Molecular Sieves. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 50, p. 19595–19602, 1996.

66 ANDERSON, M.W. et al. Structure of the microporous titanosilicate ETS-10. **Nature**, v. 367, n. 6461, p. 347–351, 1994.

67 YANG, X.; BLOSSER, P.W. Location and bonding of cations in ETS-10 titanosilicate molecular sieve: A multinuclear n.m.r. investigation. **Zeolites**, v. 17, n. 3, p. 237–243, 1996.

68 LIN, Z. et al. Synthesis and Structural Characterization of Microporous Umbite, Penkvilksite, and Other Titanosilicates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 36, p. 7114–7120, 1997.

69 DAS, N. et al. Bonding states of surface vanadium(V) oxide phases on silica: structural characterization by vanadium-51 NMR and Raman spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 31, p. 8240–8243, 1993.

70 ECKERT, H.; Wachs, I.E. Solid-state vanadium-51 NMR structural studies on supported vanadium(V) oxide catalysts: vanadium oxide surface layers on alumina and titania supports. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 18, p. 6796–6805, 1989.

71 OOMS, K. et al. Identification of Mixed Valence Vanadium in ETS-10 Using Electron Paramagnetic Resonance, 51 V Solid-State Nuclear Magnetic Resonance, and Density Functional Theory Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 24, p. 10477–10484, 2009

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, 07 / 04 / 16

Flaviane Contre
Assinatura do autor