

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

ANDRESSA VIEIRA HILÁRIO

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS EMPREGANDO CÁTIOS AMÔNIO E
IMIDAZÓLIO INÉDITOS VISANDO A CONVERSÃO DE CO₂ A
CARBONATOS CÍCLICOS**

Porto Alegre, Outubro de 2024

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

ANDRESSA VIEIRA HILÁRIO

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS EMPREGANDO CÁTIOS AMÔNIO E
IMIDAZÓLIO INÉDITOS VISANDO A CONVERSÃO DE CO₂ A
CARBONATOS CÍCLICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof.^a Dr.^a Katia Bernardo Gusmão
Orientadora

Prof.^o Dr.^o Christian Wittee Lopes
Coorientador

Porto Alegre, Outubro de 2024

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2021 e setembro de 2023, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Katia Bernardo Gusmão e Coorientação do Professor Doutor Christian Wittee Lopes. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Rosane Ligabue

Prof. Dr. Osvaldo Casagrande Jr.

Prof. Dr. Jackson Damiani
Scholten

Prof.^a Dr.^a Katia Bernardo Gusmão

(Orientadora)

Prof. Dr. Christian Wittee Lopes
(Coorientador)

Andressa Vieira Hilário
(Aluna)

Dedico esta dissertação, com todo o meu amor e gratidão, aos meus queridos avós Almerinda e Pedro, que partiram durante a jornada de escrita deste trabalho. Vocês, assim como a minha avó Teresa, foram minhas maiores inspirações, ensinando-me, por meio de suas vidas, o valor do esforço. Obrigada por tudo.

Que este pequeno gesto seja uma forma de honrar suas memórias e o legado que deixaram em minha vida.

À minha família, por todo o apoio e amor, também dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente, aos meus pais, que me permitiram chegar até aqui, transmitindo valores, apoio e incentivo.

Agradeço também aos amigos que escolhi para caminharem ao meu lado e a todos que sempre estiveram presentes durante esta jornada, especialmente ao Rômulo, oferecendo compreensão e afeto.

Aos meus orientadores, Katia Bernardo Gusmão e Christian Witte Lopes, meu mais sincero agradecimento. Sem o apoio, ensinamentos, confiança e compreensão de vocês, este trabalho não teria sido possível.

Aos meus colegas de laboratório e aos professores do LRC (Laboratório de Reatividade e Catálise), sou grata pelas trocas diárias de conhecimento, pelos momentos compartilhados e pela amizade. Deixo um agradecimento especial à Francine Bertella, por compartilhar comigo seu conhecimento sobre conversão de CO₂ e por sua ajuda nos ensaios que foram realizados na reta final. Também ao Christian, que me ensinou a arte de sintetizar zeólitas e se fez presente em cada etapa deste trabalho, ajudando e incentivando.

Agradeço aos colegas do PPGQ, especialmente aos do PRH-50.1 pelas trocas e parcerias ao longo dessa jornada.

Expresso minha gratidão às pessoas e instituições que colaboraram para a caracterização dos materiais sintetizados. Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), agradeço pela concessão de tempo de uso do microscópio para as análises de MEV-EDS e pelo auxílio financeiro que viabilizou a viagem.

À Dra. Silvia Gutiérrez-Tarriño e Dr. Pascual Oña-Burgos, agradeço pelas análises de RMN de ¹³C, ²⁹Si, ¹⁹F e ²⁹Al realizadas no Instituto de Tecnología Química (ITQ) em Valência (Espanha).

À Prof.^a Sibeles Pergher, agradeço por disponibilizar as análises de adsorção de CO₂ e algumas das imagens de MEV através do Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL/UFRN).

Agradeço ao Arthur Andrade, por se dispor em realizar as análises TG, e ao Gabriel Caixinhas, pela realização das análises de adsorção/dessorção de N₂.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS, agradeço pelas análises de MET, e ao colega e amigo Gustavo Chacón, pela ajuda no preparo de amostra.

Finalmente, à ANP pela bolsa e financiamento deste projeto, à CAPES pelo apoio ao PPGQ/UFRGS e ao PPGQ, minha gratidão.

*“O que sabemos é uma gota,
o que ignoramos é um oceano.”*

Sir Isaac Newton.

RESUMO

As zeólitas são sólidos cristalinos formados pela união de tetraedros TO_4 em um ambiente hidrotermal, onde T representa, normalmente, silício e alumínio, mas também pode incluir outros heteroátomos. Elas são amplamente utilizadas como catalisadores industriais, além de atuarem como excelentes adsorventes, trocadores iônicos e peneiras moleculares. Suas características, como forte acidez, elevada área superficial, estabilidade hidrotérmica e estrutura bem definida, tornam esses materiais objetos de constante pesquisa voltados ao aprimoramento e desenvolvimento de zeólitas com características específicas. Apesar dos avanços no entendimento das variáveis que influenciam a orientação de uma estrutura zeolítica específica, a síntese de novas zeólitas ainda se baseia, em grande parte, na tentativa e erro.

Nesse contexto, o presente trabalho se dedicou à síntese de zeólitas, avaliando a influência de diferentes fatores no direcionamento da estrutura. Foram utilizados quatro agentes direcionadores de estrutura dicatiônicos: dois baseados em cátions amônio e dois em cátions imidazólio. Destes, dois são inéditos na síntese de zeólitas. Os cátions, sintetizados como sais contendo Br^- e Cl^- como contra-íons, foram submetidos a troca iônica para substituição desses ânions por OH^- . Géis de síntese foram preparados com diferentes composições (Si, Al, Ti, Ge e Zr) e concentrações ($H_2O/Si = 5, 10$ e 15), em pH neutro (meio fluorídrico) e/ou básico (meio OH^-), e submetidos a diferentes tempos de síntese a $150\text{ }^\circ\text{C}$, em estufa com ou sem agitação. Como resultado, foram obtidas as zeólitas **MTW**, ***STO**, **BEC**, **UWY**, **CHA**, **AFX**, entre outras.

Foram aplicadas técnicas de caracterização, como DRX, análise elementar de CHN, RMN, adsorção/dessorção de N_2 e CO_2 , TGA/DTG, MEV e MET. Os quatro agentes direcionadores contendo Br^- e Cl^- como contra-íons foram avaliados como catalisadores para a cicloadição de CO_2 a óxido de propileno, visando à obtenção de carbonato de propileno, resultando em rendimentos de até 99,7% e seletividade de 100%. As zeólitas **MTW** e ***STO** também foram testadas com a adição de $ZnBr_2$ como co-catalisador, sendo que a zeólita ***STO** apresentou 83% de rendimento e 91,7% de seletividade. As condições reacionais ainda precisam ser otimizadas.

Palavras-chave: zeólitas, agentes direcionadores de estrutura, cátions orgânicos, cicloadição de CO_2 .

ABSTRACT

Zeolites are crystalline solids formed by the union of TO_4 tetrahedra in a hydrothermal environment, where T typically represents silicon and aluminum, but can also include other heteroatoms. They are widely used as industrial catalysts and also function as excellent adsorbents, ion exchangers, and molecular sieves. Their features, such as strong acidity, high surface area, hydrothermal stability, and well-defined structure, make these materials the subject of ongoing research aimed at improving and developing zeolites with specific characteristics. Despite advances in understanding the variables that influence the formation of specific zeolite structures, the synthesis of new zeolites is still largely based on trial and error.

In this context, the present work focused on the synthesis of zeolites, evaluating the influence of different factors on structure direction. Four dicationic structure-directing agents were used: two based on ammonium cations and two on imidazolium cations. Two of them can be considered new in zeolite synthesis. The cations, synthesized as salts containing Br^- and Cl^- as counterions, underwent ion exchange to replace these anions with OH^- . Synthesis gels were prepared with different compositions (Si, Al, Ti, Ge, and Zr) and concentrations ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 5, 10, \text{ and } 15$), at neutral pH (fluoride medium) and/or basic pH (OH^- medium), and were subjected to different synthesis times at $150\text{ }^\circ\text{C}$, in an oven with or without stirring. As a result, zeolites **MTW**, ***STO**, **BEC**, **UWY**, **CHA**, **AFX**, among others, were obtained.

Characterization techniques such as XRD, CHN elemental analysis, NMR, N_2 and CO_2 adsorption/desorption, TGA/DTG, SEM, and TEM were applied. The four structure-directing agents containing Br^- and Cl^- as counterions were evaluated as catalysts for the cycloaddition of CO_2 to propylene oxide, aiming at the production of propylene carbonate, achieving yields of up to 99.7% and selectivity of 100%. The **MTW** and ***STO** zeolites were also tested with the addition of ZnBr_2 as a co-catalyst, with the ***STO** zeolite showing 83% yield and 91.7% selectivity. The reaction conditions still need to be optimized.

Keywords: zeolites, structure-directing agents, organic cations, CO_2 cycloaddition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estilbita, o mineral que deu origem ao termo zeólita.	25
Figura 2. Representação da formação de uma carga negativa na estrutura da zeólita devido à substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} vindo a ser compensada por um cátion.	26
Figura 3. Unidades secundárias de construção (SBU) das zeólitas. O número abaixo de cada SBU indica o número de tetraedros TO_4 que a compõem, e o valor entre parênteses representa suas respectivas frequências de ocorrência.	27
Figura 4. Representação simplificada da formação de uma estrutura zeolítica.	28
Figura 5. Representação do número de dimensões que os sistemas de poros das zeólitas podem assumir.	30
Figura 6. Representação de um sítio ácido de Brønsted.	32
Figura 7. Representação da seletividade de forma das zeólitas aos reagentes, estados de transição e produtos.	35
Figura 9. Ilustração das etapas de cristalização de uma zeólita.	36
Figura 10. Formação das unidades D4R possibilitadas pela inserção de ânions fluoreto nos géis de síntese (efeito Zicovich-Wilson).	38
Figura 11. Síntese de zeólitas com diferentes razões $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Ao trabalhar com géis cada vez mais concentrados, houve o favorecimento de estruturas menos densas (menor valor de densidade de rede) mediante a ação de um mesmo OSDA em meio fluorídrico.	39
Figura 12. Representação gráfica relacionando o número de novas estruturas zeolíticas a partir da introdução de OSDAs ao longo dos anos.	40
Figura 13. Representação do efeito template na síntese da zeólita ZSM-18.	41
Figura 14. Representações gráficas das emissões de CO_2 ao longo dos anos: a) de 1960 até 2023 e b) acompanhamento mensal dos últimos 5 anos (2019-2023, vermelho) e média das emissões (preto).	44
Figura 15. Reação de cicloadição de CO_2 a epóxidos.	45
Figura 16. Mecanismo geral para reação de cicloadição de CO_2 a epóxidos.	46
Figura 17. Reação de cicloadição de CO_2 com epóxido catalisada pela zeólita LMFI contendo o OSDA e ânion I^- (esquerda) e possível mecanismo de reação (direita).	47
Figura 18. Possível mecanismo de reação de cicloadição de CO_2 com epocloridrina catalisada pela zeólita TS-1 mesoporosa contendo titânio, o OSDA e Cl^-	48

Figura 19: Possível mecanismo de reação para o co-catalisador ZnBr ₂ na reação de cicloadição de CO ₂ com epóxidos.	49
Figura 20. Fluxograma relativo às etapas de desenvolvimento deste trabalho.	51
Figura 21. Representação da síntese do direcionador de estrutura brometo de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImFIm.Br ₂	52
Figura 22. Representação da síntese do direcionador de estrutura cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImBFIm.Cl ₂	52
Figura 23. Representação da síntese do direcionador de estrutura brometo de N,N'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(N,N-dietiletanamônio) – AmFAm.Br ₂	53
Figura 24. Representação da síntese do direcionador de estrutura cloreto de N-N'([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(N,N-dietiletanamônio) – AmBFAm.Cl ₂	53
Figura 25. Representação da troca dos ânions Br ⁻ e Cl ⁻ por ânions OH ⁻ . Em a) para o caso do OSDA ImFIm.Br ₂ , em b) ImBFIm.Cl ₂ , em c) AmFAm.Br ₂ e em d) AmBFAm.Cl ₂	55
Figura 26. Procedimento de troca iônica com resina Amberlite®.	56
Figura 27. Géis de síntese em diferentes relações H ₂ O/SiO ₂ . Em a) H ₂ O/SiO ₂ = 5 e em b) H ₂ O/SiO ₂ = 15.	57
Figura 28. a) Autoclaves de inox revestidas internamente com teflon. b) Estufa de agitação contendo as autoclaves posicionadas.	57
Figura 29. Representação geral do processo de síntese das zeólitas. (Criado no BioRender ⁸⁸).	58
Figura 30. Fluxograma geral das sínteses realizadas em meio básico, onde t varia entre 4 e 9 dias.	60
Figura 31. Reator Parr com capacidade de 100 mL no qual foram conduzidas as reações de cicloadição de CO ₂ a óxido de propileno.	63
Figura 32. Espectros de RMN de ¹ H em D ₂ O (esquerda) e ¹³ C em CDCl ₃ (direita) do OSDA ImFIm.Br ₂	65
Figura 33. Espectros de RMN de ¹ H em D ₂ O (esquerda) e ¹³ C em CDCl ₃ (direita) do OSDA ImBFIm.Cl ₂	66
Figura 34. Espectros de RMN de ¹ H em D ₂ O (esquerda) e ¹³ C em CDCl ₃ (direita) do OSDA AmFAm.Br ₂	67
Figura 35. Espectros de RMN de ¹ H em D ₂ O (esquerda) e ¹³ C em CDCl ₃ (direita) do OSDA AmBFAm.Cl ₂	68

Figura 36. Difratoogramas de raios X das sínteses puramente silícicas realizadas empregando o cátion ImFIm.OH ₂ como OSDA, em razões H ₂ O/SiO ₂ = 5 (azul), 10 (vermelho) e 15 (verde).	72
Figura 37. Zeólita MTW com seu sistema de poros grandes (12MR) e canais unidirecionais.	73
Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita MTW obtida com OSDA ImFIm.OH ₂ .	74
Figura 39. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MTW .	74
Figura 40. Isoterma de adsorção de N ₂ da zeólita MTW contendo o OSDA ImFIm.OH ₂ .	75
Figura 41. Isoterma de adsorção de CO ₂ da zeólita MTW contendo o OSDA ImFIm.OH ₂ .	76
Figura 42. Espectros de RMN de ¹³ C da zeólita MTW obtida com OSDA ImFIm.OH ₂ .	77
Figura 43. Espectro de RMN de ²⁹ Si da zeólita MTW obtida com o OSDA ImFIm.OH ₂ .	78
Figura 44. Espectro de RMN ¹⁹ F da zeólita MTW obtida com o OSDA ImFIm.OH ₂ .	78
Figura 45. Difratoogramas de raios X das sínteses puramente silícicas realizadas empregando o cátion do AmFam.OH ₂ como OSDA. Em a) razões H ₂ O/SiO ₂ = 10 e t = 7 dias. Em b) razões H ₂ O/SiO ₂ = 5 e t = 7 dias (azul), H ₂ O/SiO ₂ = 5 e t = 11 dias (verde), H ₂ O/SiO ₂ = 15 e t = 7 dias (rosa) e H ₂ O/SiO ₂ = 15, t = 13 dias e razão Si/Al = 25 (marrom).	79
Figura 46. Zeólita *STO com seu sistema de poros grandes (12MR) e canais unidirecionais.	80
Figura 47. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da zeólita *STO obtida com OSDA AmFam.OH ₂ .	81
Figura 48. Isoterma de adsorção de N ₂ da zeólita *STO contendo o OSDA AmFam.OH ₂ .	82
Figura 49. Isoterma de adsorção de CO ₂ da zeólita *STO contendo o OSDA AmFam.OH ₂ .	82
Figura 50. Análise termogravimétrica da zeólita *STO contendo o OSDA AmFam.OH ₂ .	83
Figura 51. Espectros de RMN de ¹³ C da zeólita *STO obtida com o OSDA AmFam.OH ₂ e do OSDA AmFam.Br ₂ .	84

Figura 52. Espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita * STO obtida com o OSDA AmFam.OH2.	85
Figura 53. Espectro de RMN de ^{19}F da zeólita * STO obtida com o OSDA AmFam.OH2.	86
Figura 54. Difratoformas de raios X das sínteses conduzidas com razões $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2 = 5$ empregando o cátion do ImFIm.OH2 (laranja) e AmFam.OH2 (azul) como OSDAs. .	87
Figura 55. Zeólita UWY com seu sistema de canais tridimensional e unidades de construção D4R.	88
Figura 56. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita UWY (esquerda) e do germanossilicato STAG-1 (direita) obtidos com os OSDAs ImFIm.OH2 e AmFam.OH2, respectivamente.	88
Figura 57: Imagens de MEV-EDS da zeólita UWY	89
Figura 58: Imagens de MEV-EDS do germanossilicato STAG-1.	89
Figura 59. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita UWY contendo o OSDA ImFIm.OH2.	90
Figura 60. Análise termogravimétrica da UWY (esquerda) e STAG-1 (direita) contendo, respectivamente, os OSDAs ImFIm.OH2 e AmFam.OH2.	91
Figura 61. Difratoformas de raios X das sínteses realizadas empregando o cátion ImBFIm.OH2 e AmBFam.OH2 em razões $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2 = 5$ (superior) e com o OSDA ImBFIm.OH2 em razões $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2 = 10, 20$ e 35 (inferior).	92
Figura 62. Zeólita BEC (polimorfo C da zeólita beta) com seu sistema de poros grandes (12MR) e canais tridimensionais contendo unidades D4R em sua estrutura.	93
Figura 63. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita BEC obtida com o OSDA ImBFIm.OH2.	94
Figura 64. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita BEC obtida com o OSDA AmBFam.OH2.	95
Figura 65: Imagens de MEV-EDS da zeólita BEC obtida com o OSDA AmBFam.OH2.	95
Figura 66. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita BEC contendo o OSDA AmBFam.OH2.	96
Figura 67. Análises termogravimétricas da zeólita BEC contendo, respectivamente, os OSDAs ImBFIm.OH2 (esquerda) e AmBFam.OH2 (direita).	97

Figura 68. Difratogramas de raios X das sínteses realizadas em meio básico empregando aluminato de sódio como fonte de alumínio e os OSDAs a) ImFIm.Br2, b) ImBFIm.Cl2, c) AmFAm.Br2 e d) AmBFAm.Cl2.....	99
Figura 69: Representação da estrutura cristalina da Na-magadiita.....	100
Figura 70. Microscopia eletrônica de varredura da magadiita obtida com o OSDA ImBFIm.Cl2.....	100
Figura 71. Estrutura das zeólitas CHA , AFX e SFW evidenciando as suas grandes gaiolas e alguns dos cátions já relatados como direcionadores de estrutura.	101
Figura 72. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da zeólita AFX obtida com OSDA AmFAm.Br2.....	102
Figura 73. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ (esquerda) e de adsorção de CO ₂ (direita) da zeólita AFX contendo o OSDA AmFAm.Br2.....	102
Figura 74. Análise termogravimétrica da zeólita AFX contendo o OSDA AmFAm.Br2.	103
Figura 75. Espectro de RMN ¹³ C da zeólita AFX obtida com o OSDA AmFAm.Br2 e do OSDA AmFAm.Br2.....	104
Figura 76. Espectros de RMN de ²⁹ Si (esquerda) e de ²⁷ Al (direita) da zeólita AFX . 104	
Figura 77. Espectros de RMN de ²⁷ Al da zeólita CHA	106
Figura 78. Difratogramas de raios X das sínteses realizadas em meio básico empregando isopropóxido de alumínio e os OSDAs a) ImFIm.Br2, b) ImBFIm.Cl2, c) AmFAm.Br2 e d) AmBFAm.Cl2.	108
Figura 79. Carbonato de propileno em acetona contendo o catalisador AmFAm.Br2 após a primeira filtração.....	110
Figura 80. Teste de solubilidade dos OSDAs ImFIm.Br2, ImBFIm.Cl2, AmFAm.Br2 e AmBFAm.Cl2 em a) carbonato de propileno (CP) e b) óxido de propileno (OP).....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho do microporo e exemplos.	29
Tabela 2. Correlação entre as características dos OSDAs com as características topológicas prováveis de serem obtidas.	42
Tabela 3. Resultados da análise química elementar de CHN para o OSDA ImFIm.Br2 e razão molar C/N calculada.	66
Tabela 4. Resultados da análise química elementar de CHN para o OSDA ImBFIm.Cl2 e razão molar C/N calculada.	66
Tabela 5. Resultados da análise química elementar de CHN para o OSDA AmFAm.Br2 e razão molar C/N calculada.....	67
Tabela 6. Resultados da análise química elementar de CHN para o OSDA AmBFAm.Cl2 e razão molar C/N calculada.....	68
Tabela 7. Resultados das sínteses realizadas em meio fluorídrico com os quatro OSDAs variando a composição - puramente silícicas, aluminossilicatos e titanossilicatos - e a relação H ₂ O/SiO ₂	69
Tabela 8. Análise elementar de CHN da zeólita MTW e razão molar C/N calculada. .	77
Tabela 9. Análise elementar de CHN da zeólita *STO e razão molar C/N calculada...	84
Tabela 10. Resultados das sínteses de germanossilicatos em meio fluorídrico.....	86
Tabela 11. Análise elementar de CHN da zeólita UWY e razão molar C/N calculada.	91
Tabela 12: Análise elementar de CHN das zeólitas BEC-ImBFIm.OH2 e BEC-AmBFAm.OH2 e razão molar C/N calculada.	97
Tabela 13: Resultados das sínteses realizadas em meio básico utilizando aluminato de sódio como fonte de alumínio.	98
Tabela 14. Resultados das sínteses realizadas em meio básico utilizando isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio.....	107
Tabela 15. Resultados das reações catalíticas empregando os sais de amônio e imidazólio.	109
Tabela 16. Resultados das reações catalisadas pela zeólita *STO e co-catalisador ZnBr ₂ e teste branco.	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFX - SAPO-*fifty-six* (*Silico-Aluminophosphate-fifty-six*)

ANA - Analcima

AmBFAm.Cl₂ – Cloreto de N-N'([1,1'-bifenil]-4,4'-diil*bis*(metileno))*bis*(N,N-dietiletanamônio) – AmBFAm.Cl₂

AmBFAm.OH₂ – Hidróxido de N-N'([1,1'-bifenil]-4,4'-diil*bis*(metileno))*bis*(N,N-dietiletanamônio) – AmBFAm.Cl₂

AmFAm.Br₂ – Brometo de N,N'-(1,4-fenilen*bis*(metileno))*bis*(N,N-dietiletanamônio)

AmFAm.OH₂ – Hidróxido de N,N'-(1,4-fenilen*bis*(metileno))*bis*(N,N-dietiletanamônio)

BEA – Beta

BEC – Beta polimorfo C

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CCDC – *Cambridge Crystallographic Data Centre* (Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge)

CHA - Chabazita

CHN – Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

D4R – *Double Four Rings* (Anéis Duplos de Quatro Membros)

DON - UTD-*one* (*University of Texas at Dallas-one*)

DRX – Difração de raios X

DTG – Derivadas das Curvas Termogravimétricas

EDS – *Energy Dispersive- X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de raios X dispersiva em energia)

FAU - Faujasita

FCC – *Fluid Catalytic Cracking* (Craqueamento Catalítico Fluidizado)

FID – *Flame Ionization Detector* (Detector de Ionização de Chama)

GEE – Gás de Efeito Estufa

GIS – Gismondina

GME - Gmelinita

ImBFIm.Cl2 – Cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diil*bis*(metileno))*bis*(3-metilimidazólio)

ImBFIm.OH2 – Hidróxido de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diil*bis*(metileno))*bis*(3-metilimidazólio)

ImFIm.Br2 – Brometo de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))*bis*(3-metilimidazólio)

ImFIm.OH2 – Hidróxido de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))*bis*(3-metilimidazólio)

IWV - ITQ-*twenty-seven*.

IZA – *International Zeolites Association* (Associação Internacional de Zeólitas)

LTA - *Linde Type A (Zeolite A (Linde Division, Union Carbide))*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI - *Zeolite Socony Mobil - five*

MTW – ZSM - *twelve*

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MR - *Member Ring* (Membros do Anel)

OSDA - *Organic Structure-Directing Agent* (Agente Direcionador de Estrutura Orgânico)

OSDA(OH)₂ – Agente direcionador de estrutura orgânico na forma de hidróxido

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SBU – *Secondary Building Units* (Unidades Secundárias de Construção)

SCR - *Selective Catalytic Reduction* (Redução Catalítica Seletiva)

SDA - *Structure-Directing Agent* (Agente Direcionador de Estrutura)

SFW – SSZ - *fifty-two* (*Standard Oil Synthetic Zeolite - fifty-two*)

SOD – Sodalita

STF – SSZ - *thirty-five*

***STO** - SSZ - *thirty-one*

SSZ-13 - *Standard Oil Synthetic Zeolite – thirteen*

SSZ-31 - *Standard Oil Synthetic Zeolite – thirty-one*

SSZ-35 - *Standard Oil Synthetic Zeolite - thirty-five*

SSZ-43 - *Standard Oil Synthetic Zeolite - forty-five*

STAG-1 – *St. Andrews Germanate-1*

TGA – *Thermo Gravimetric Analysis* (Análise termogravimétrica)

TMA – Trimetilamina

UWY - *Mulhouse-twenty*

ZSM-5 - *Zeolite Socony Mobil - five*

ZSM-12 - *Zeolite Socony Mobil – twelve*

ZSM-18 - *Zeolite Socony Mobil – eighteen*

SUMÁRIO

1 Introdução	22
2 Revisão bibliográfica	24
2.1 Zeólitas – definição, histórico, estrutura e classificação	24
2.2 Propriedades das zeólitas	31
2.2.1 Adsorção	31
2.2.2 Troca iônica	31
2.2.3 Propriedades ácido-base	32
2.3 Aplicações das zeólitas	33
2.3.1 Adsorção	33
2.3.2 Troca Iônica.....	34
2.3.3 Propriedades ácido-base	34
2.4 Síntese de zeólitas	35
2.4.1 Agentes mineralizantes e pH	37
2.4.2 Átomos T.....	38
2.4.3 Concentração do gel de síntese	38
2.4.4 Agente direcionador de estrutura orgânico.....	39
2.4.5 Sais de amônio e imidazólio – líquidos iônicos.....	42
2.5 Aplicação na reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos	43
3 Objetivos	50
4 Metodologia experimental	51
4.1 Síntese dos agentes direcionadores de estrutura	51
4.1.1 Síntese do brometo de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImFIm.Br ₂	51
4.1.2 Síntese do cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImBFIm.Cl ₂	52

4.1.3 Síntese do brometo de <i>N,N'</i> -(1,4-fenilenobis(metileno))bis(<i>N,N</i> -dietiletanamônio) – <i>AmFAm.Br2</i>	53
4.1.4 Síntese do cloreto de <i>N,N'</i> ([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(<i>N,N</i> -dietiletanamônio) – <i>AmBFAm.Cl2</i>	53
4.2 Técnicas de caracterização dos agentes direcionadores de estrutura	54
4.2.1 Ressonância magnética nuclear de ¹³ C e ¹ H.....	54
4.2.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....	54
4.3 Troca iônica	54
4.4 Síntese de zeólitas em meio fluorídrico	56
4.5 Síntese de zeólitas em meio básico	59
4.6 Técnicas de caracterização das zeólitas	60
4.6.1 Difração de raios X (DRX).....	60
4.6.2 Análises de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂).....	61
4.6.3 Análise de adsorção de CO ₂	61
4.6.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³ C, ²⁹ Si, ¹⁹ F, ²⁷ Al	61
4.6.5 Análise termogravimétrica (TGA)	61
4.6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
4.6.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	62
4.7 Reações de cicloadição de CO₂ a óxido de propileno	62
5 Resultados e discussão	65
5.1 Caracterização dos agentes direcionadores de estrutura	65
5.1.1 Síntese do brometo de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – <i>ImFIm.Br2</i>	65
5.1.2 Síntese do cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – <i>ImBFIm.Cl2</i>	66
5.1.3 Síntese do brometo de <i>N,N'</i> -(1,4-fenilenobis(metileno))bis(<i>N,N</i> -dietiletanamônio) – <i>AmFAm.Br2</i>	67

5.1.4 Síntese do cloreto de <i>N-N'</i> ([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(<i>N,N</i> -dietiletanamônio) – <i>AmBFam.Cl2</i>	67
5.2 Resultados das sínteses realizadas em meio fluorídrico	68
5.2.1 Caracterizações da zeólita <i>ZSM-12 (MTW)</i> obtida pelo emprego do <i>OSDA ImFIm.OH2</i>	72
5.2.2 Caracterizações da zeólita <i>SSZ-31 (*STO)</i> obtida pelo emprego do <i>OSDA AmFam.OH2</i>	79
5.2.3 Caracterizações dos germanossilicatos	86
5.3 Resultados das sínteses realizadas em meio básico	97
5.4 Reações de cicloadição de CO₂ a óxido de propileno – ensaios preliminares. ..	109
5.4.1 Avaliação da capacidade catalítica dos sais de amônio e imidazólio nas formas halogenadas	109
5.4.2 Avaliação da capacidade catalítica das zeólitas <i>MTW</i> e <i>*STO</i>	113
6 Conclusão	115
REFERÊNCIAS	118
ANEXOS	127
Anexo 1: Espectros de RMN de ¹H em D₂O dos catalisadores a) AmFam.Br₂ e b) ImBFIm.Cl₂ após o emprego na reação.	127

1 Introdução

Nas últimas cinco décadas, as zeólitas se consolidaram como catalisadores essenciais em processos industriais, desempenhando um papel crucial nos avanços da sociedade moderna. Exemplo disso reside no fato de que aproximadamente 30% da gasolina produzida em refinarias utiliza zeólitas, representando um consumo anual de cerca de 250.000 toneladas métricas desses catalisadores. Além da conversão de hidrocarbonetos em processos como alquilação, craqueamento, hidrocraqueamento e isomerização, as zeólitas são amplamente utilizadas na produção de detergentes como trocadores iônicos. Suas propriedades estruturais as tornam eficientes adsorventes, capazes de capturar gases como o CO₂, o principal gás de efeito estufa. Diante desse cenário, as perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais zeolíticos com propriedades ainda mais específicas e eficientes são promissoras.^{1,2}

Zeólitas são materiais cristalinos microporosos dotadas de canais e cavidades formados a partir da união de tetraedros TO₄, onde T pode ser silício, alumínio, entre outros. Essa diversidade composicional, aliada a áreas superficiais elevadas, dimensões, geometrias e tamanhos de poros e cavidades variados, confere a esses materiais propriedades valiosas, como adsorção, peneiramento molecular, troca iônica e acidez. Embora as zeólitas possam ser naturais ou sintéticas, as sintéticas são o foco principal de estudos devido à possibilidade de projetá-las para aplicações específicas. Para isso, é essencial compreender os fatores que influenciam o direcionamento de uma estrutura zeolítica específica, como o uso de agentes direcionadores de estrutura orgânicos, a presença de fluoreto (F⁻), e a composição e concentração dos géis de síntese.^{3,4}

A introdução de cátions orgânicos como agentes direcionadores de estrutura na síntese de zeólitas levou a um aumento expressivo no número de novas estruturas descobertas. Em particular, cátions de amina e amônio foram responsáveis pela síntese de pelo menos 186 estruturas, de um total de 265, representando aproximadamente 70% das estruturas conhecidas. Características dos cátions, como tamanho e rigidez/flexibilidade, permitem prever, até certo ponto, as características do material final, como o tamanho dos poros e cavidades, a direcionalidade dos canais e a densidade da rede. Além disso, géis mais concentrados, a presença de fluoreto e o uso de germânio como átomo T tendem a resultar em estruturas mais abertas e cristais com menos defeitos. Embora haja avanços

na compreensão dos fatores que influenciam o direcionamento das estruturas zeolíticas, a síntese de novas estruturas ou novas rotas para estruturas já existentes ainda depende consideravelmente de tentativa e erro.⁴⁻⁷

Dadas suas características únicas, as zeólitas podem ser aliadas cruciais neste momento crítico da história, em que a necessidade de conter as emissões de gases de efeito estufa é mais urgente do que nunca. Essas emissões, principalmente de CO₂, que representa cerca de 74% das emissões totais, contribuem significativamente para o aumento da temperatura média global. O Acordo de Paris, um tratado internacional firmado entre diversos países, estabelece como meta alcançar a neutralidade de carbono até o final do século, a fim de limitar o aumento da temperatura média global a 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais. Isso implica alcançar um valor líquido zero de emissões antropogênicas. A transformação de CO₂ em produtos de valor agregado é uma das abordagens que pode contribuir para a mitigação dessas emissões.⁸⁻¹⁰

Este trabalho de mestrado tem como objetivo a síntese de novas zeólitas, ou o desenvolvimento de novas rotas de síntese para zeólitas já conhecidas, empregando quatro diferentes agentes direcionadores de estrutura orgânicos baseados em cátions de amônio e imidazólio, sendo dois deles inéditos na síntese de zeólitas. A escolha de cátions volumosos visou a obtenção de zeólitas de poros grandes, sendo que os cátions de imidazólio são mais rígidos em comparação aos de amônio. Embora a relação entre a estrutura dos agentes direcionadores e a estrutura da zeólita seja complexa, sabe-se que cátions mais rígidos apresentam alta seletividade de fase. No entanto, certa flexibilidade é desejável para que o cátion consiga se acomodar bem à estrutura a ser formada, dado que é muito difícil encontrar as condições exatas em que o cátion será capaz de orientar uma estrutura. Além dos agentes direcionadores de estrutura, foram estudados diferentes parâmetros, como a composição e concentração dos géis, bem como o tempo de cristalização. Entre as zeólitas obtidas, a **MTW** e a ***STO**, juntamente com o co-catalisador ZnBr₂, bem como os sais de amônio e imidazólio isolados, foram avaliadas como catalisadores na reação de cicloadição de CO₂ com óxido de propileno para obter carbonato de propileno, buscando contribuir para a mitigação das mudanças climáticas através da transformação do CO₂ em produtos de valor agregado.

2 Revisão bibliográfica

De origem natural ou sintética, as zeólitas são materiais microporosos altamente organizados e de suma importância para a economia mundial. Isso é atribuído a capacidade arquitetônica destes materiais, ou seja, a possibilidade de projetá-los para fins específicos. Por exemplo, esses materiais possuem uma ampla gama de aplicações industriais, como adsorventes, trocadores iônicos e catalisadores para reações específicas. Atualmente, eles catalisam diversas reações industriais, particularmente nos processos de refino de petróleo, como o FCC (*Fluid Catalytic Cracking*, em inglês). As zeólitas são responsáveis por pelo menos 30% da gasolina produzida, destacando e tornando desafiador estimar o impacto total que esses materiais representam.^{1,11}

A seguir, será apresentada uma revisão da literatura sobre as zeólitas, explorando suas características, aplicações e métodos de síntese. Além disso, o texto destaca sua relevância como aliadas neste momento crítico da história, no qual se busca minimizar os impactos da urbanização no meio ambiente. Nesse contexto, também serão abordados brevemente os principais aspectos da transformação de CO₂ em produtos de valor agregado, como os carbonatos cíclicos, apresentados como uma das alternativas capazes de contribuir para a mitigação do aquecimento global.

2.1 Zeólitas – definição, histórico, estrutura e classificação

De acordo com a IZA (Associação Internacional de Zeólitas), uma zeólita é qualquer estrutura tridimensional formada por átomos que se coordenam tetraedricamente (átomos T) e se conectam através de átomos de oxigênio (TO₄). Adicionalmente, sua densidade estrutural deve ser inferior a 21 átomos coordenados tetraedricamente por 1000 Å³.³ Desta forma, os átomos T constituintes dos tetraedros podem ser elementos como silício, alumínio, fósforo, titânio, estanho, germânio, entre outros.¹²

Há quase 270 anos, no ano de 1756, o renomado mineralogista sueco Axel F. Cronstedt observou que um determinado tipo de mineral demonstrava uma característica particular de efervescência quando aquecido. Essa peculiaridade estava intrinsecamente ligada ao que ele posteriormente chamou de “zeólitas”. A própria designação “zeólita”

provem do grego, com “*zeo*” significando “ferver” e *lithos* significando “pedra”, portanto, “pedra que ferve”. Foi assim que se deu a descoberta da primeira zeólita de ocorrência natural, a estilbita, apresentada na **Figura 1**.^{13,14}



Figura 1. Estilbita, o mineral que deu origem ao termo zeólita.

Fonte: Colella.¹⁴

Esforços começaram a ser dedicados a fim de produzir zeólitas sintéticas. No ano de 1862 surge a Levynita, primeira zeólita sintetizada em laboratório por St. Claire Deville.¹⁵ Quase um século depois, no ano de 1948, Richard M. Barrer atingiu um marco significativo na produção de zeólitas ao sintetizar em laboratório o análogo da zeólita de ocorrência natural mordenita¹⁶ e uma zeólita sem equivalente natural¹⁷, estabelecendo-se assim como pioneiro na síntese de zeólitas.

Subsequente a isso, na década de 50, pesquisadores da Union Carbide Corporation, como Robert Milton e Donald Breck, introduzem o uso de reagentes de partida mais reativos, como géis de aluminossilicatos. Isso possibilitou que as sínteses fossem conduzidas em condições mais brandas, o que resultou na criação das zeólitas A¹⁸ e X.¹⁹ Na década de 60, a zeólita Y²⁰ foi desenvolvida, destacando-se pela sua notável importância industrial como catalisador nas transformações de petróleo bruto. Tais descobertas desencadearam no início do comércio de zeólitas sintéticas.²¹

Até aquele momento, a síntese de zeólitas havia sido primariamente focada na utilização de hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos nos géis de síntese. No ano de 1961, contudo, Barrer e Denny promoveram uma inovação crucial ao introduzirem

cátions orgânicos de amônio no meio reacional.²² Desde então, diversos esforços têm sido empreendidos na busca pelo desenvolvimento de novas zeólitas em laboratório.

Esse foi o início do que hoje é considerado um dos materiais mais importantes no âmbito da catálise heterogênea. Atualmente, a IZA contabiliza um impressionante total de 265 tipos de estruturas de zeólitas, resultado de um contínuo processo de pesquisa e aprimoramento.^{11,23,24}

Mas, em termos estruturais, como uma zeólita é formada e quais são suas principais características? Compreender esses aspectos trará maior clareza sobre os motivos que levaram esses materiais a ocuparem lugar de destaque atualmente.

A estrutura tridimensional de uma zeólita é composta de tetraedros TO_4 interconectados através do compartilhamento de átomos de oxigênio. Esses tetraedros TO_4 são considerados as unidades primárias de construção e, a partir da conexão entre eles, emerge um sistema de poros e cavidades com dimensões moleculares. Dado que o átomo T pode ser constituído por diferentes elementos, sendo silício e alumínio os mais comuns, a estrutura resultante pode ser neutra ou carregada negativamente. A **Figura 2** ilustra como a substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por átomos Al^{3+} provoca um desequilíbrio eletrônico na estrutura zeolítica.²⁵

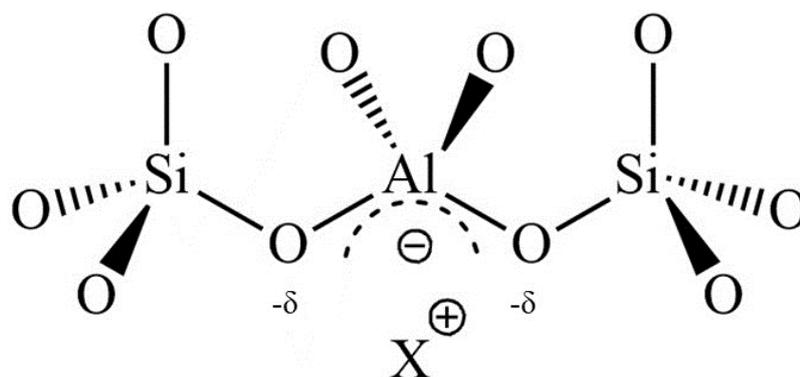


Figura 2. Representação da formação de uma carga negativa na estrutura da zeólita devido à substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} vindo a ser compensada por um cátion.

Fonte: Adaptado.¹³

O desequilíbrio criado na estrutura zeolítica mediante a substituição de um elemento tetravalente por um elemento trivalente requer a compensação por meio de um cátion, representado na **Figura 2** por X^+ , que ocupa os canais e cavidades, ou “espaços

vazios”, junto com moléculas de água. Tais cátions de compensação podem ser Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , TMA^+ e outros, que permanecem presos à estrutura por interações eletrostáticas.²⁵

A partir da interligação dos tetraedros TO_4 , formam-se as unidades secundárias de construção (SBU, do inglês *Secondary Building Units*), conforme apresentado na **Figura 3**. Essas SBUs se conectam para compor a estrutura de uma zeólita.³

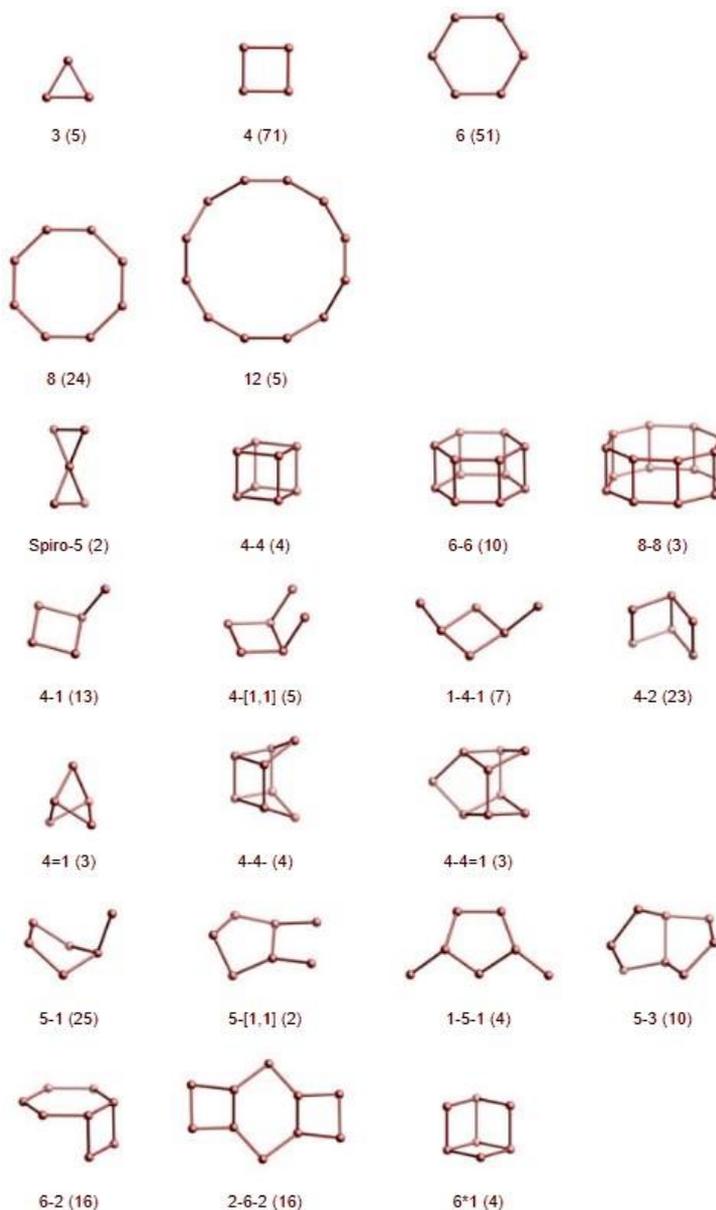


Figura 3. Unidades secundárias de construção (SBU) das zeólitas. O número abaixo de cada SBU indica o número de tetraedros TO_4 que a compõem, e o valor entre parênteses representa suas respectivas frequências de ocorrência.

Fonte: Adaptado.²³

A **Figura 4** exemplifica como diferentes estruturas zeolíticas são formadas desde a união dos tetraedros TO_4 , passando pela formação e conexão das SBUs entre si.

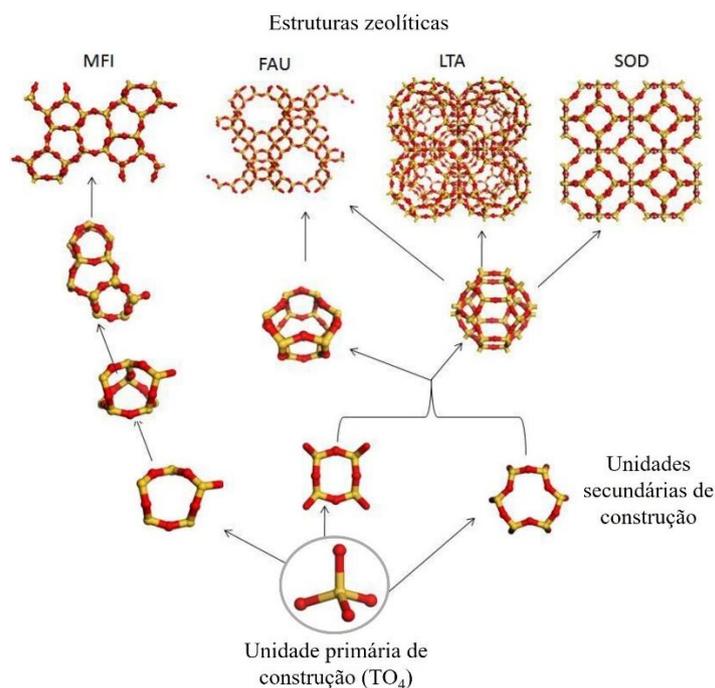


Figura 4. Representação simplificada da formação de uma estrutura zeolítica.

Fonte: Adaptado.²⁶

Em geral, a composição estrutural de uma zeólita é representada da seguinte forma:



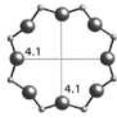
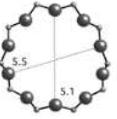
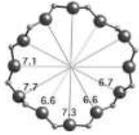
onde n é a valência do cátion M , seja ele orgânico ou inorgânico, que estabiliza a carga formada pela inserção de X_2O_3 (caso haja substituição de silício por um elemento trivalente, como Al^{3+} , B^{3+} , etc.). Lembrando também que o silício pode ser substituído por elementos de igual valência (YO_2), onde Y pode ser Ge^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} e outros. E z significa a quantidade de água em mol contida nos canais e cavidades.⁷

Segundo a regra de Loewenstein, não é possível substituir mais do que 50% dos átomos de silício por átomos de alumínio em aluminossilicatos. Isso pode ser atribuído a repulsão gerada pela formação de cargas negativas muito próximas quando dois tetraedros AlO_4 se conectam. Portanto, a relação Si/Al mínima admissível é de 1 e pode variar até o infinito (zeólita puramente silícica).²⁷ Inclusive, uma das formas de classificar as zeólitas é de acordo com o teor de alumínio da sua estrutura. As zeólitas com baixa relação Si/Al

tem valores que variam entre 1 e 5, enquanto aquelas com valores acima de 5 são consideradas de alta relação Si/Al. Sabe-se hoje que existem exceções à regra de Loewenstein, como é o caso do mineral *bicchulita*, de topologia **SOD** (sodalita), que contém mais alumínio do que silício em sua rede.²⁶

As zeólitas também podem ser classificadas com base no tamanho e na direção de seu sistema de poros. À medida que os tetraedros de silício se conectam, formam a abertura dos poros. De acordo com a quantidade de tetraedros (ou átomos T) na abertura do poro (MR, do inglês *Member Ring*), surgem as denominações e dimensões apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho do microporo e exemplos.^{28,29}

Tamanho do microporo	Número de tetraedros (átomos T)		Diâmetro (Å)	Exemplo
Pequeno	8		~4,1	LTA
Médio	10		~5,5	MFI
Grande	12		~7,0	BEA
Extragrande	>12		>~7,5	DON

Uma abordagem adicional usada na classificação das zeólitas está relacionada ao número de dimensões em que seus canais estão dispostos. Isso pode conferir às moléculas diferentes rotas de acesso ao interior das zeólitas (**Figura 5**). Zeólitas em que seus canais crescem em uma única direção são chamadas unidirecionais, exemplificadas pela zeólita ZSM-12 (*Zeolite Socony Mobil – twelve*) de topologia **MTW** (*ZSM-twelve*).³⁰ Quando seus canais se estendem em duas direções, são denominadas bidirecionais, como no caso da zeólita ITQ-27 (*Instituto de Tecnologia Química Valencia - twenty-seven*) de topologia

IWV (ITQ - *twenty-seven*).³¹ Já as zeólitas que apresentam canais em três direções são chamadas tridimensionais, como é o caso da faujasita (FAU).³²

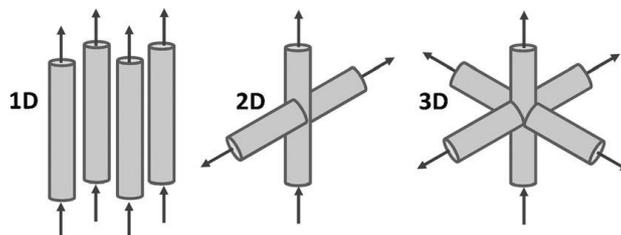


Figura 5. Representação do número de dimensões que os sistemas de poros das zeólitas podem assumir.

Fonte: Moliner.⁵

Uma vez que a predominância das reações químicas inerentes aos processos catalíticos ocorre no interior dos poros e cavidades das zeólitas, torna-se evidente a relevância de atribuir tais classificações. As dimensões, geometrias e medidas dos poros e das cavidades das zeólitas exercerão uma influência na determinação dos reagentes de partida e dos produtos desejados, em adição à composição química da zeólita.⁵

A presente situação pode ser observada por meio de investigações realizadas com o objetivo de otimizar a redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) provenientes dos escapamentos de motores a diesel. Durante um extenso período, os estudos estavam predominantemente focados nas zeólitas ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil - five*) (MFI (*Mobil-five*)) e Y (FAU). Ao longo dos anos, houve uma mudança de ênfase em direção às zeólitas SSZ-13 (*Standard Oil Synthetic Zeolite - thirteen*) ou chabazita (CHA) e beta (*BEA). Essa transição está relacionada às propriedades estruturais desses materiais, caracterizados por relações Si/Al mais elevadas, conferindo-lhes maior estabilidade hidrotérmica, uma característica necessária em decorrência do ambiente em que serão empregados. Além disso, possuem uma elevada área superficial interna, especialmente na estrutura chabazita, que apresenta poros menores propícios à entrada e saída de moléculas de pequenas dimensões, como é o caso dos gases envolvidos. Ainda, é importante destacar que esta estrutura manifesta uma notável estabilidade térmica mediante a incorporação de metais, tais como ferro e cobre.³³⁻³⁵ Esses estudos levaram ao início da comercialização dos catalisadores Cu-CHA em meados de 2008-2009 para reações de redução de NO_x em motores a diesel.³⁶

As propriedades das zeólitas estão diretamente relacionadas à sua estrutura. Para que haja uma melhor compreensão, a “*Structure Commission of the International Zeolite Association*” (IZA) atribuiu um código de três letras para definir as topologias zeolíticas. Por exemplo, a zeólita ZSM-5 pertence a topologia **MFI**. Seu nome tem origem na empresa que a sintetizou pela primeira vez (**Z**eolite **S**ocony **M**obil – *five*), e o número cinco indica que é a quinta zeólita sintetizada por eles. Da mesma forma, **FAU** vem da zeólita natural **faujasita**, que abrange as zeólitas X e Y.^{37,38}

2.2 Propriedades das zeólitas

A ampla variedade de estruturas zeolíticas e composições químicas confere a esta classe de materiais microporosos uma diversidade significativa de propriedades. As propriedades de maior relevância estão apresentadas a seguir.

2.2.1 Adsorção

Devido à sua estrutura microporosa, caracterizada pela configuração de canais e cavidades de dimensões moleculares, as zeólitas exibem elevadas áreas superficiais específicas e notável capacidade de adsorção. Além disso, é possível selecionar o acesso de moléculas ao interior de seus canais de acordo com o tamanho molecular, um fenômeno conhecido como peneiramento molecular.³⁹ Zeólitas com cargas são mais hidrofílicas, permitindo a adequação das relações Si/Al para atender à polaridade da molécula desejada para adsorção. Quanto menor essa relação, maior a hidrofílicidade da zeólita, pois sua estrutura terá um maior número de cargas, resultando em uma capacidade aprimorada para adsorver seletivamente moléculas polares. Por outro lado, zeólitas puramente silícicas, com um número reduzido de defeitos - parâmetro passível de controle durante a síntese - apresentam caráter hidrofóbico, uma vez que a sua estrutura é neutra. Dessa forma, essas zeólitas são capazes de adsorver moléculas apolares.⁴⁰

2.2.2 Troca iônica

A presença de cátions de compensação em zeólitas carregadas negativamente em decorrência da substituição de átomos de silício por alumínio, confere-lhes a capacidade

de troca iônica. Esses cátions compensadores encontram-se no interior dos poros e das cavidades das zeólitas e são bastante móveis, o que possibilita a substituição por outros cátions. A capacidade de troca iônica é maior quanto mais alumínio estiver presente na estrutura do material, e a própria estrutura pode determinar quais moléculas serão capazes de difundir através de seus canais.^{41,42}

2.2.3 Propriedades ácido-base

A formação de cargas negativas na rede das zeólitas, provenientes da substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por átomos trivalentes, como o Al^{3+} , é compensada por cátions do grupo I e II, a fim de alcançar a neutralidade da estrutura. Ao substituir esses cátions por prótons (H^+), adquire-se a propriedade de acidez de Brønsted (**Figura 6**). Os centros ácidos podem ser obtidos pela substituição direta dos cátions de compensação por prótons, utilizando um ácido diluído. A abordagem mais comum envolve a substituição dos cátions por NH_4^+ , seguida de calcinação. Esse processo resulta na eliminação de NH_3 e na formação de ligações Si-OH-Al - (sítio ácido).² Além disso, quando o cátion de compensação é o composto orgânico utilizado como agente direcionador de estrutura (OSDA, do inglês *Organic Structure-Directing Agent*) na síntese da zeólita, os sítios ácidos podem ser gerados por meio da calcinação. Nesse caso, o OSDA é removido, e prótons atuam como compensadores de carga.⁶ Se o alumínio estiver tricoordenado, tem-se acidez de Lewis, que também pode ser gerada a partir da inserção de átomos como titânio, estanho e zircônio na rede.^{2,43,44}

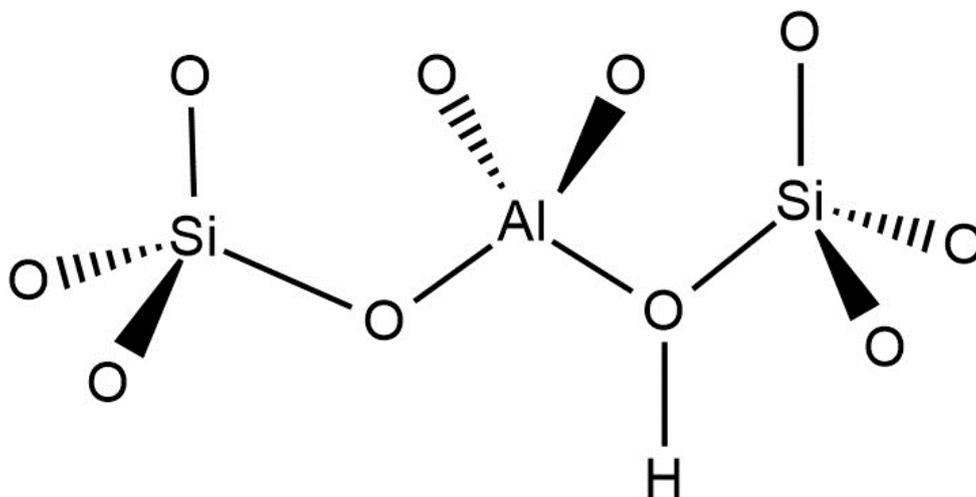


Figura 6. Representação de um sítio ácido de Brønsted.

Fonte: Adaptado.²

A força ácida está inversamente relacionada à quantidade de alumínio na estrutura. Quanto maior a quantidade de alumínio na rede, maior a quantidade de sítios ácidos. No entanto, a força ácida diminui com o aumento da quantidade de alumínio.⁴⁵ Na estrutura zeolítica, também é possível observar propriedades básicas de Lewis. Isso ocorre quando as cargas negativas da estrutura não são compensadas por prótons, mas sim por cátions inorgânicos. Nesse contexto, os oxigênios aniônicos exibem propriedades básicas de Lewis em virtude da natureza fraca da ligação iônica com o cátion. A basicidade da zeólita está positivamente correlacionada com a quantidade de alumínio presente na estrutura e com o tamanho do cátion de compensação. Em suma, quanto maior a quantidade de alumínio e o tamanho do cátion de compensação, maior será a força básica da zeólita.⁴⁶

2.3 Aplicações das zeólitas

Com mais de meio século de estudos e aprimoramento, tornou-se possível sintetizar zeólitas para as mais diversas aplicações industriais. No ano de 2023, o mercado global de zeólitas alcançou 2,2 milhões de toneladas métricas, tendo sido avaliado em USD 6,39 bilhões, destacando seu elevado impacto comercial.^{47,48} A seguir, serão apresentadas algumas aplicações de acordo com suas principais propriedades.

2.3.1 Adsorção

Há um crescente interesse na aplicação de zeólitas como adsorventes em processos de separação e purificação de gases e líquidos, devido à regularidade de seus poros, alta estabilidade térmica e capacidade de adsorção seletiva baseada no tamanho e na polaridade. Elas são empregadas em processos industriais de separação de gases, como a remoção do CO₂ do gás natural e do CO₂ do N₂ para reduzir as emissões atmosféricas. No último caso, o objetivo é capturar o CO₂ proveniente da queima de combustíveis fósseis. Além disso, as zeólitas são utilizadas na separação de hidrocarbonetos lineares e ramificados.⁴⁹

2.3.2 Troca Iônica

Na propriedade de troca iônica, a maior aplicação das zeólitas ocorre como agentes em detergentes, com o objetivo final de reduzir a dureza da água. Antes da introdução das zeólitas nos detergentes, fosfatos eram utilizados. No entanto, o principal problema residia no fato de que o uso de fosfatos provocava o fenômeno de eutrofização nas águas. A zeólita A em sua forma sódica (NaA) surgiu como um trocador iônico eficiente e seletivo para eliminar íons Ca^{2+} e Mg^{2+} das águas, reduzindo assim sua dureza. Além disso, zeólitas também são utilizadas na limpeza de resíduos radioativos.⁵⁰

2.3.3 Propriedades ácido-base

As propriedades ácido-base das zeólitas as convertem em catalisadores heterogêneos. Há décadas, elas têm sido empregadas como catalisadores ácidos na indústria de refino e petroquímica, onde, sem dúvida, encontram sua maior aplicação, com especial destaque no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Neste processo, ocorre o refino do petróleo, gerando produtos de maior valor agregado, como combustíveis, olefinas e lubrificantes, entre outros compostos de interesse.⁵¹ Além disso, as zeólitas são aplicadas na química fina,⁵² no processamento de matérias primas renováveis, como a biomassa⁵³ e na obtenção de produtos a partir da reforma do gás natural, como olefinas leves a partir do metanol, em função da busca de alternativas ao petróleo.⁵⁴

Zeólitas também são utilizadas em motores a diesel para reduzir as emissões de NO_x provenientes da queima de combustíveis fósseis. Os veículos de transporte, especialmente os veículos a diesel, são os maiores emissores de NO_x .⁵⁵ Nesse contexto, a redução das emissões ocorre por meio do processo de redução catalítica seletiva (SCR, do inglês *Selective Catalytic Reduction*) com amônia ou ureia, catalisada por Cu-CHA, uma zeólita que se mostrou bastante seletiva a formação de N_2 neste processo.^{34,49}

Não há dúvidas de que a maior aplicação das zeólitas está no campo da catálise. As características que determinam isso incluem elevadas áreas superficiais, facilidade em gerar acidez e restrições de tamanho impostas pelas aberturas de seus poros às moléculas de reagentes e produtos, assim como aos estados de transição nos canais e cavidades. A **Figura 7** ilustra como ocorre a seletividade de forma das zeólitas. Como exemplo de seletividade ao produto, observa-se que a alquilação do tolueno com metanol na ZSM-5

favorece a formação de para-xileno em detrimento das posições orto e meta, devido à rápida difusão pelos poros da zeólita.⁵⁶

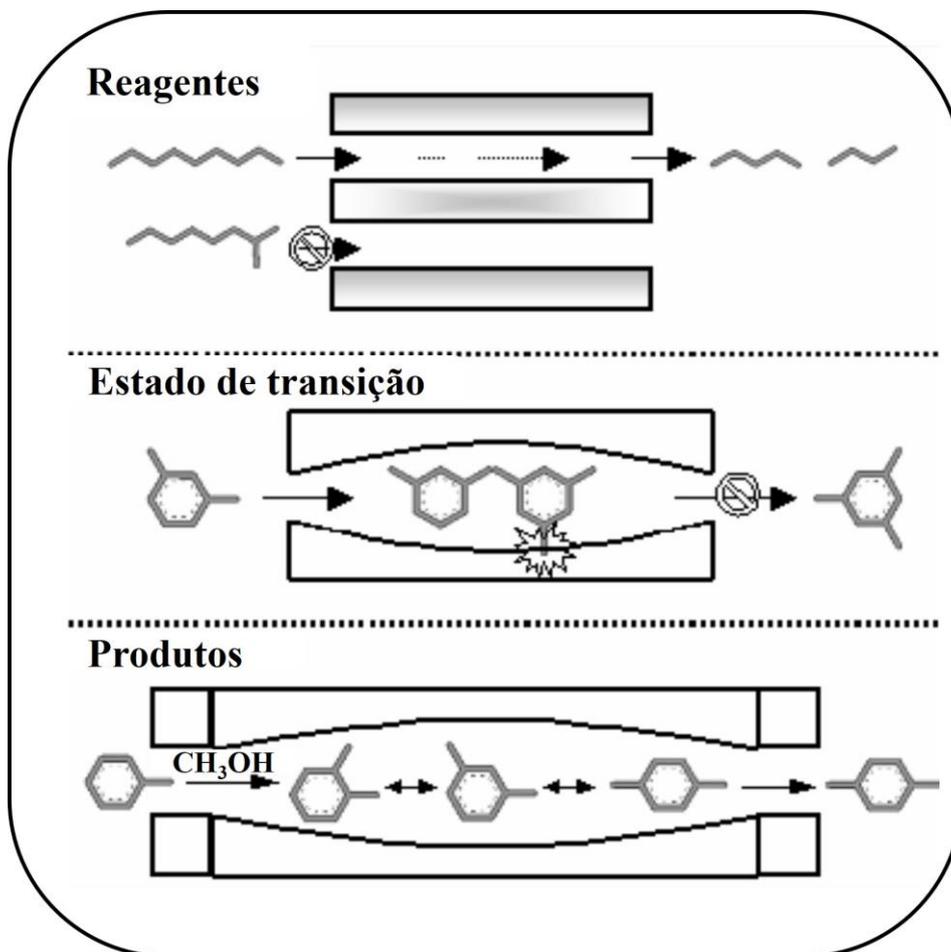


Figura 7. Representação da seletividade de forma das zeólitas aos reagentes, estados de transição e produtos.

Fonte: Adaptado.⁶

Dada a importância das zeólitas, é crucial dar continuidade aos estudos na síntese e no aprimoramento desses materiais.

2.4 Síntese de zeólitas

Comumente, as zeólitas são sintetizadas em um ambiente hidrotermal. A metodologia convencionalmente empregada consiste na combinação de água com uma fonte de heteroátomos (tais como Si, Al, B, P, Ga, etc.), um agente mineralizante - íon hidróxido (OH^-) ou fluoreto (F^-) - e um agente direcionador de estrutura (SDA, do inglês

Structure-Directing Agent) seja ele orgânico ou inorgânico. Os SDA devem apresentar solubilidade em água. No caso dos OSDAs, cátions de amônio quaternário são frequentemente utilizados. Quando o SDA é inorgânico, em geral, se utilizam cátions de metais alcalinos como Na^+ e K^+ . A mistura desses reagentes, chamada gel de síntese, é transferida para um recipiente autoclave feita de teflon onde a cristalização ocorre gradualmente ao longo do tempo a temperaturas que costumam estar abaixo de $200\text{ }^\circ\text{C}$. A cristalização de uma zeólita pode ser descrita em três etapas: indução, nucleação e crescimento cristalino.⁵⁷

O período de indução é caracterizado como a fase que marca a transição dos reagentes individuais para a formação do primeiro produto organizado. Nesta etapa, os precursores evoluem em composição, microestrutura, tamanho e morfologia devido a processos de agregação, coalescência, condensação e dissolução.⁵⁸ Para que seja possível um crescimento cristalino contínuo, é essencial que ocorra o processo de nucleação. Nessa etapa, ocorre a formação de um núcleo mínimo decorrente de pequenos aglomerados cristalinos, mas suficiente para promover o crescimento espontâneo da estrutura cristalina. Esse núcleo deve atingir um tamanho adequado para que o crescimento cristalino de uma estrutura específica possa se sustentar; caso contrário, poderá se dissolver novamente no gel de síntese.¹⁵ A **Figura 8** exemplifica como as etapas de cristalização de uma zeólita podem ocorrer.

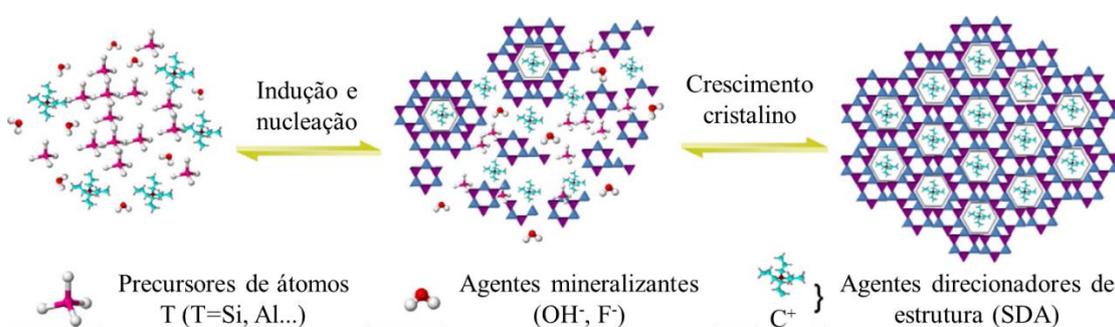


Figura 8. Ilustração das etapas de cristalização de uma zeólita.

Fonte: Adaptado.⁵⁹

São diversos os fatores que determinam qual estrutura se formará quando se trata de síntese de zeólitas. A concentração do gel de síntese, o pH e os agentes mineralizantes empregados, a natureza do agente direcionador de estrutura e a inserção de heteroátomos diferentes de silício são apenas alguns deles. Neste trabalho, serão destacados apenas os

fatores considerados nas sínteses realizadas, uma vez que é difícil determinar com precisão a composição de um gel que direcione para uma estrutura específica.

2.4.1 Agentes mineralizantes e pH

Na síntese de zeólitas, um agente mineralizante é a espécie química que, mediante hidrólise e condensação das ligações T-O-T (T = Si, Al...), permite a mobilidade dos componentes no gel de síntese. Os ânions utilizados como agentes mineralizantes são OH⁻ e F⁻. A rota mais comum é o uso de OH⁻, que possibilita a cristalização em um ambiente alcalino, com pH superior a 10.¹² A inserção de ânions F⁻ permite a condução de sínteses em pHs neutros (entre 6 e 8),⁶⁰ o que é particularmente importante quando se trabalha com agentes direcionadores de estrutura orgânicos, pois um ambiente com pH elevado, somado à alta temperatura, pode acarretar a degradação da molécula orgânica, um processo conhecido como degradação de Hoffman.⁶¹

O uso de F⁻ nos géis de síntese é de suma importância para o descobrimento de novas zeólitas. Em conjunto com o OSDA, ele oferece certo direcionamento de estrutura, sendo imprescindível nas descobertas de novas estruturas zeolíticas nas últimas décadas.⁶² Algumas características intrínsecas da síntese em meio fluorídrico e/ou dos materiais sintetizados pela rota fluorídrica se destacam:

- Os cristais apresentam poucos ou nenhum defeito de conectividade, o que contribui para formação de cristais mais perfeitos e maiores. Logo, a ausência de defeitos aumenta a hidrofobicidade e a estabilidade térmica da zeólita;

- Permite a formação de SBUs chamadas anéis duplos de quatro membros (D4R). Essas SBUs não são facilmente construídas em meio OH⁻ devido à rigidez dos tetraedros SiO₄, consequência do caráter covalente das ligações. A possibilidade de formação dessas SBUs é explicada pela interação do F⁻ e do OSDA com a estrutura da zeólita, promovendo uma polarização da ligação O-Si-O e tornando-a mais relaxada (**Figura 9**). Esse fenômeno é denominado por alguns autores de Efeito Zicovich-Wilson, em homenagem ao responsável por essa descoberta.

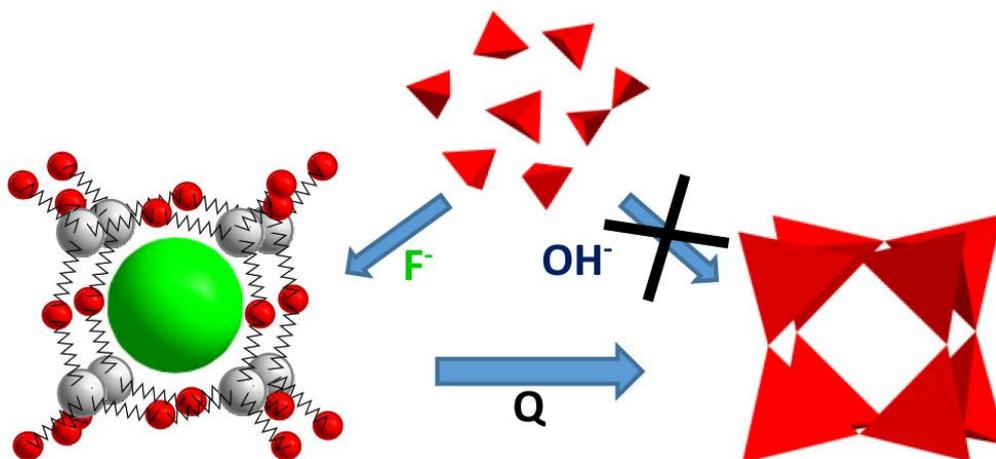


Figura 9. Formação das unidades D4R possibilitadas pela inserção de ânions fluoreto nos géis de síntese (efeito Zicovich-Wilson).

Fonte: Lu *et al.*⁴

- A presença de F^- favorece a formação de estruturas mais abertas, como será abordado com mais detalhes no item 2.4.3.^{4,60}

2.4.2 Átomos *T*

A substituição de átomos de silício por heteroátomos na rede cristalina tem um impacto significativo na formação de estruturas específicas. A inclusão de elementos como Ge, B, Ga, Zn, Be e Fe pode resultar na formação de unidades de construção distintas. Essas mudanças podem ocorrer de diversas maneiras, seja através de variações de comprimento e ângulos de ligação T-O-T para cada átomo T, ou pela introdução de átomos divalentes e trivalentes, que, devido à carga negativa resultante, podem influenciar o modo de ação do cátion orgânico.

Por exemplo, a presença de B, Ga, Be e Zn tende a estabilizar a formação de unidades de construção denominadas anéis de 3 membros. Já o Ge demonstra uma propensão para favorecer a formação de unidades D3R e D4R. Este último resultou no surgimento de um maior número de novas estruturas zeolíticas, nas quais essas unidades D4R são frequentemente observadas, combinadas ao uso de OSDAs.^{63,64}

2.4.3 Concentração do gel de síntese

A incorporação de géis de síntese altamente concentrados, caracterizados por baixas relações H_2O/SiO_2 e pela utilização de ânions fluoreto, representou um avanço na

descoberta de novas estruturas. Estudos indicam que a variação das concentrações dos géis, mantendo inalterados a composição e o OSDA pela rota do fluoreto, conduziu à formação de estruturas zeolíticas distintas, apresentando menor densidade de rede em condições de maior concentração do gel. Essa tendência também foi observada em germanatos, conforme evidenciado na **Figura 10**. Embora a razão subjacente a esse fenômeno ainda não esteja plenamente compreendida, a influência da quantidade de água nos géis de síntese, quando empregada a rota do fluoreto, destaca a necessidade de uma seleção criteriosa da relação H_2O/SiO_2 adotada durante o processo de síntese.⁴

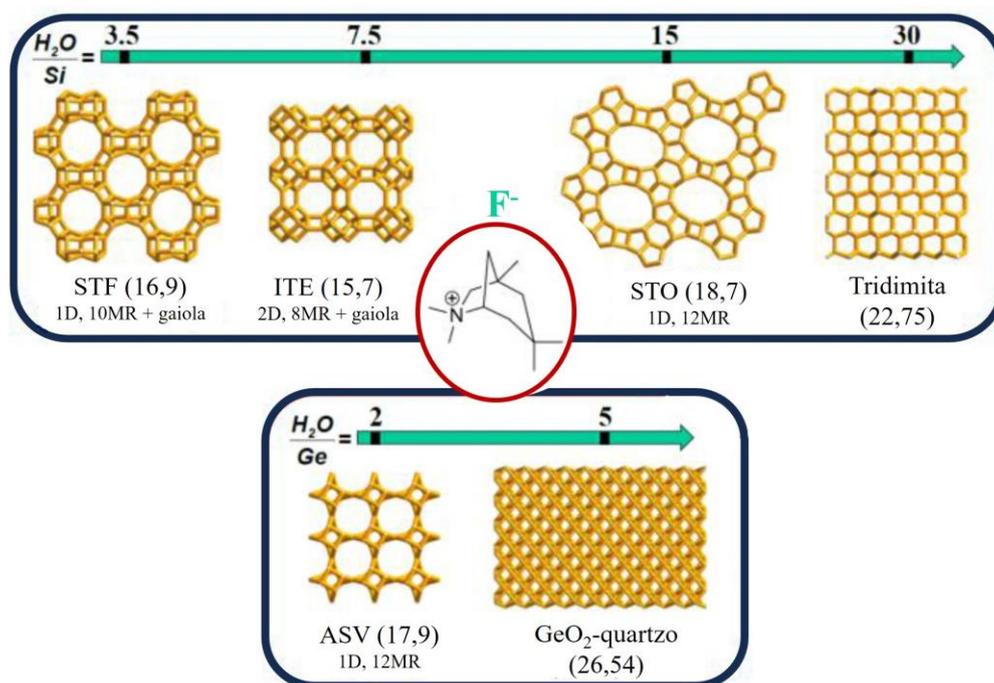


Figura 10. Síntese de zeólitas com diferentes razões H_2O/SiO_2 . Ao trabalhar com géis cada vez mais concentrados, houve o favorecimento de estruturas menos densas (menor valor de densidade de rede) mediante a ação de um mesmo OSDA em meio fluorídrico.

Fonte: Adaptado.⁴

2.4.4 Agente direcionador de estrutura orgânico

A síntese de zeólitas teve início com o uso de cátions inorgânicos, tais como os cátions alcalinos e alcalino-terrosos, como agentes direcionadores de estrutura. Entretanto, atualmente sabe-se que esses cátions exibem baixa seletividade e apresentam dificuldades na previsão da estrutura a ser formada, o que é crucial para o desenvolvimento de catalisadores. A utilização desses cátions resulta em zeólitas com baixas relações Si/Al e, conseqüentemente, estabilidade térmica limitada, exigindo

procedimentos adicionais pós-síntese.^{65,66} A inclusão de cátions orgânicos como agentes direcionadores de estrutura desempenhou um papel crucial na descoberta de novas topologias, permitindo a síntese da maioria das zeólitas em uma ampla gama de composições. O aumento progressivo no número de estruturas zeolíticas descobertas ao longo do tempo é evidenciado no gráfico da **Figura 11**, destacando a importância dos OSDAs na orientação das estruturas, especialmente os de amina e amônio.⁷

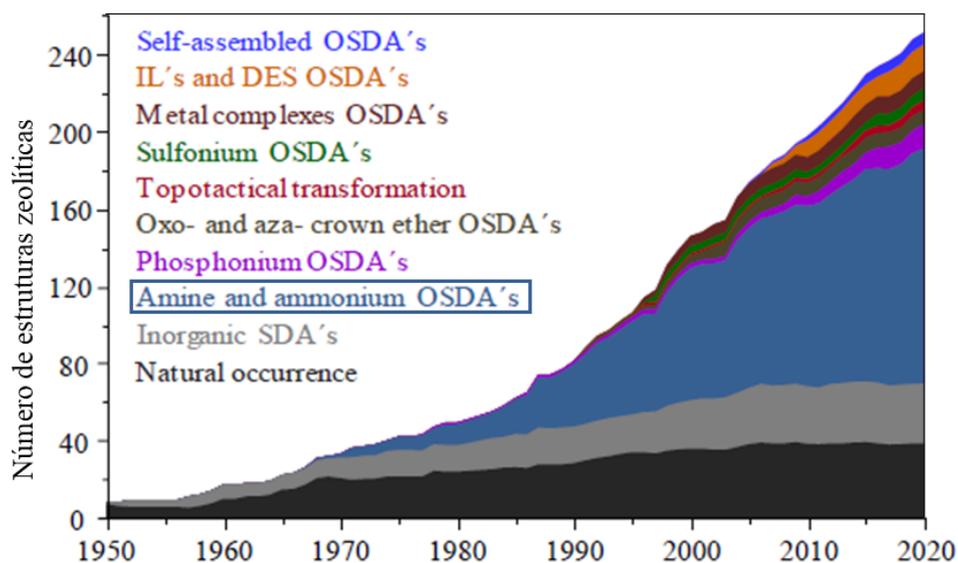


Figura 11. Representação gráfica relacionando o número de novas estruturas zeolíticas a partir da introdução de OSDAs ao longo dos anos.

Fonte: Adaptado.⁷

Os cátions orgânicos empregados na síntese podem atuar de diferentes maneiras, dependendo da interação do OSDA com o meio reacional. Essas interações incluem:

- *Template*: o efeito *template* é raramente encontrado na síntese de zeólitas, onde a zeólita adota a forma e o tamanho do SDA, assemelhando-se a um molde. Um exemplo clássico desse efeito é observado no caso da zeólita ZSM-18 (*Zeolite Socony Mobil – eighteen*) (**Figura 12**), sintetizada com o OSDA *tris*-pirrolidínio.^{15,67}

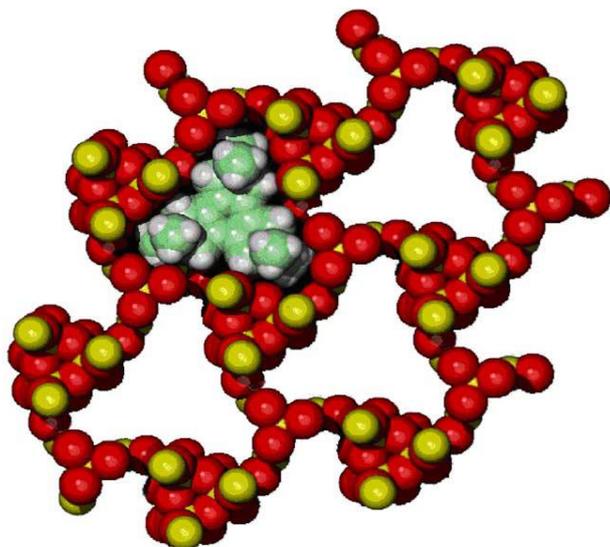


Figura 12. Representação do efeito *template* na síntese da zeólita ZSM-18.

Fonte: Cundy.¹⁵

- Preenchedores de espaços: neste modo de atuação, não há especificidade na estrutura final, mas o cátion orgânico atua de maneira a contribuir para a estabilidade estrutural.⁶⁸

- Agentes direcionadores de estrutura: esses agentes atuam seletivamente para a formação de uma estrutura zeolítica particular, a depender das condições de síntese. Eles interagem principalmente com a estrutura da zeólita por forças de van der Waals.⁶⁹

A inserção de cátions orgânicos na síntese de zeólitas, particularmente os cátions de amônio quaternário e aminas, permitiu a obtenção de zeólitas com elevadas razões de Si/Al. Isso resultou em um aumento da estabilidade térmica desses materiais, possibilitando a síntese de zeólitas com alto teor de sílica. Além disso, essa abordagem permitiu prever, em certa medida, características estruturais do material final. A **Tabela 2** apresenta a relação entre a estrutura do OSDA, a porosidade e as dimensões dos canais nas zeólitas.^{4,63}

Tabela 2. Correlação entre as características dos OSDAs com as características topológicas prováveis de serem obtidas.^{12,29}

OSDAs	Tendência
Pequenos e esféricos	Estruturas densas e fechadas com poros pequenos
Ramificados	Estruturas tridimensionais
Lineares	Estruturas monodimensionais
Grandes e rígidos	Poros e cavidades grandes

As moléculas orgânicas predominantemente utilizadas na síntese de zeólitas incluem aminas e sais de amônio quaternário. Estas moléculas, com uma relação carbono/nitrogênio entre 11 e 15 considerada ideal, demonstram moderada hidrofobicidade, sendo essa característica fundamental para uma atuação bem-sucedida no sistema e responsável pela descoberta de diversas novas topologias. Além da adequada hidrofobicidade, é importante que o OSDA exiba estabilidade nas condições de síntese, já que as temperaturas empregadas geralmente variam entre 100 e 200 °C. A rigidez da molécula proporciona alta seletividade, evitando a formação de misturas de fases, enquanto o volume tende a produzir materiais com estruturas mais abertas.^{12,70}

2.4.5 Sais de amônio e imidazólio – líquidos iônicos

Sais orgânicos, denominados líquidos iônicos, têm sido extensivamente empregados como direcionadores de estrutura na síntese hidrotermal de zeólitas. Não obstante, esses compostos também podem ser aplicados como solventes na síntese, em uma abordagem denominada síntese ionotérmica. O interesse pelos líquidos iônicos como SDA surgiu devido à sua similaridade com os OSDAs comumente utilizados na síntese de zeólitas. Esses líquidos iônicos podem ser projetados com uma ampla variedade de combinações de cátions e ânions, apresentando a polaridade adequada para participar do ambiente inerente à síntese hidrotérmica. Além disso, destacam-se por suas elevadas estabilidades térmicas, pressão de vapor praticamente insignificante e potencial de desempenho catalítico. Define-se líquidos iônicos como sais orgânicos que fundem a temperaturas abaixo de 100 °C.⁷¹

Os sais de amônio quaternário e imidazólio têm sido utilizados com sucesso na síntese hidrotérmica de zeólitas. Os sais imidazólio, devido à natureza aromática de suas moléculas, apresentam rigidez e volumes consideráveis, resultando em materiais zeolíticos com baixa densidade de rede e poros de tamanho significativo. Além disso, a flexibilidade dessas moléculas pode ser modulada por meio de substituintes. Diferentes cátions imidazólios foram explorados em estudos, revelando várias estruturas zeolíticas. Por exemplo, Vinaches e colaboradores compilaram cátions imidazólios empregados na síntese de zeólitas e as respectivas estruturas obtidas em um artigo de revisão.⁷² Archer e colaboradores exploraram 16 estruturas baseadas em imidazólios, identificando 11 estruturas zeolíticas a partir de diferentes composições, agentes mineralizantes e razões H_2O/SiO_2 . A topologia **MTW**, também obtida no presente estudo, foi frequentemente observada.⁷³ Li e colaboradores revisaram várias estruturas derivadas de uma análise de 61 cátions imidazólios em seu artigo. Novamente a estrutura **MTW** foi um dos resultados obtidos por síntese hidrotérmica para 10 cátions imidazólio distintos pela rota do fluoreto.⁷⁴ A inclusão de cátions mais flexíveis representa um desafio na previsão da estrutura resultante, uma vez que esses cátions podem adotar diferentes conformações, diminuindo a seletividade e potencialmente levando à formação de diferentes fases na mesma síntese. No entanto, a inclusão desses cátions flexíveis amplia as possibilidades de obter uma estrutura zeolítica, oferecendo uma maior margem para a disposição adequada dos elementos necessários ao crescimento cristalino.^{12,63}

Em suma, a síntese de zeólitas envolve diversos fatores com diferentes capacidades de direcionamento de estrutura. Embora a compreensão desses fatores tenha avançado, ainda não é possível prever totalmente qual estrutura será formada, tornando a descoberta de novas estruturas um processo baseado em tentativa e erro. Apesar disso, a evolução no que diz respeito a compreensão desses fatores permite, até certo ponto, uma previsão mais precisa das características do material sintetizado.⁴

2.5 Aplicação na reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos

As alterações climáticas têm sido impulsionadas pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE) decorrentes das atividades antropogênicas. A maior parcela dessas emissões provém de ambientes urbanos e industriais, devido à ampla demanda

energética e à utilização de combustíveis fósseis. Entre esses gases, o CO₂ sobressai como principal contribuidor para o aquecimento global, sendo capaz de absorver parte da radiação infravermelha refletida pela Terra após a absorção da luz solar, reemitindo-a de volta. Notadamente, as emissões de CO₂ vem aumentando constantemente ao longo das últimas décadas.^{75,76} Como referência, os gráficos **a** e **b** apresentados na **Figura 13**, derivados das medições mensais realizadas em paralelo pelo Mauna Loa Observatory, no Havaí, e pelo Scripps Institution of Oceanography, fornecem uma representação visual dessa tendência. No gráfico **a**, é possível acompanhar a evolução das emissões desde o ano de 1960 até 2023, enquanto o gráfico **b** retrata as emissões mensais (linha vermelha) e a média das emissões (linha preta) no período de janeiro de 2019 a novembro de 2023, claramente indicando o aumento contínuo do CO₂ na atmosfera.⁷⁷

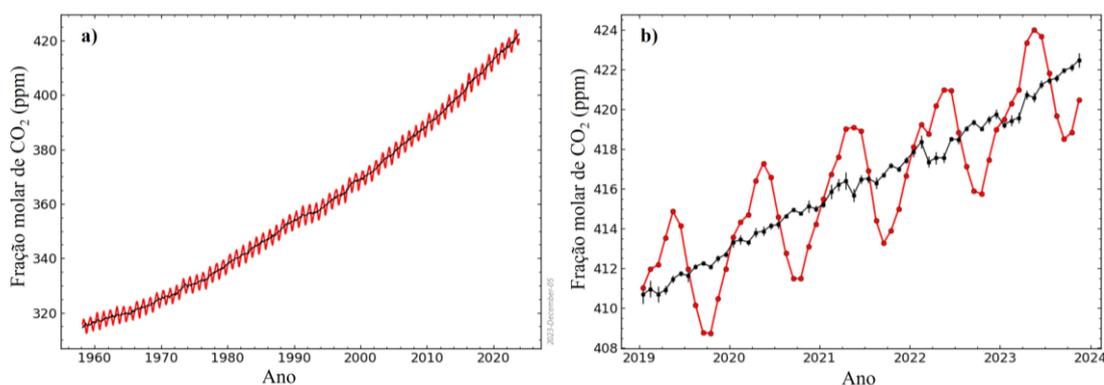


Figura 13. Representações gráficas das emissões de CO₂ ao longo dos anos: **a)** de 1960 até 2023 e **b)** acompanhamento mensal dos últimos 5 anos (2019-2023, vermelho) e média das emissões (preto).

Fonte: Adaptado.⁷⁷

Aproximadamente 74% das emissões de GEE são atribuídas ao CO₂, principalmente derivadas da queima de combustíveis fósseis para geração de eletricidade e calor, além de atividades de transporte, produção de bens e consumo, que totalizam 89% dessas emissões.⁸ Em contraste, o CO₂ é uma fonte de carbono (C1), não apresenta toxicidade significativa e encontra-se amplamente disponível. A busca pela neutralidade de carbono, um dos pilares fundamentais do Acordo de Paris, emerge como uma meta crítica a ser alcançada ao longo deste século. Essa busca tem como objetivo evitar que o aumento médio da temperatura global exceda 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais. Diversas abordagens são necessárias para viabilizar o alcance desse objetivo, dentre as

quais destaca-se a captura e utilização do CO₂ como matéria-prima para a transformação em produtos de valor agregado.^{9,10,78}

A reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos visando a obtenção de carbonatos cíclicos (**Figura 14**) emerge como uma das alternativas promissoras para mitigar o acúmulo de CO₂ na atmosfera. Destaca-se por ser uma reação com 100% de economia atômica e elimina a necessidade de fogsênio, convencionalmente utilizado em conjunto com dióis na síntese de carbonatos cíclicos. Essa reação ainda tem a inconveniente formação de ácido clorídrico como subproduto. Os carbonatos cíclicos, considerados matérias-primas verdes, têm sido utilizados de maneira eficaz como solventes polares apróticos, substituindo solventes como DMF, DMSO e acetonitrila, além de serem utilizados como eletrólitos em baterias de lítio e como precursores de policarbonatos, de produtos de química fina e farmacêuticos devido às suas propriedades como polaridade, alto ponto de ebulição, baixa toxicidade e boa biodegradabilidade.⁷⁹ Anualmente são produzidas 80.000 toneladas de carbonatos cíclicos, sendo que metade desse montante utiliza CO₂ como matéria-prima.⁴⁴ A cicloadição de CO₂ a epóxidos, portanto, representa uma rota verde, segura e direta para obtenção desses compostos. Apesar da reação de cicloadição de CO₂ com epóxidos ter alcançado uma escala industrial, o desempenho, a estabilidade e a recuperação dos catalisadores ainda estão aquém do esperado.

Devido a estabilidade química da molécula de CO₂, é necessário superar suas barreiras termodinâmica e cinética para utilizá-lo como matéria-prima. Isso requer o emprego de substratos altamente energéticos e reativos, como epóxidos, ou a aplicação de condições de reação rigorosas. Nesse contexto, a utilização de catalisadores torna-se fundamental para viabilizar as reações em condições mais brandas.⁸⁰

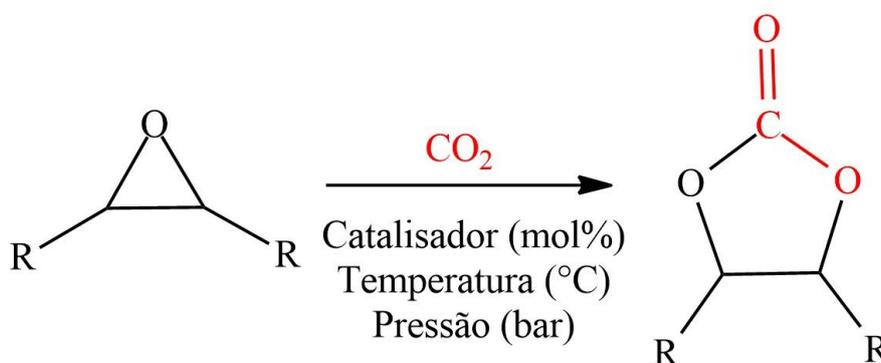


Figura 14. Reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos.

Fonte: Adaptado da literatura.⁸¹

Os sais orgânicos e líquidos iônicos destacam-se como os catalisadores mais investigados na reação de cicloadição de CO₂ em epóxidos. O mecanismo geralmente aceito para essa reação envolve um ácido de Lewis ou de Brønsted que ativa o anel do epóxido. Uma espécie nucleofílica realiza a abertura do anel pelo ataque nucleofílico ao carbono menos impedido, formando um intermediário alcóxido que reage com o CO₂, resultando na formação do carbonato cíclico (**Figura 15**). Nucleófilos como haletos (I⁻, Br⁻, Cl⁻) são frequentemente empregados, pois, além de serem bons nucleófilos, também são bons grupos de saída, regenerando o catalisador ao final do processo.⁸²

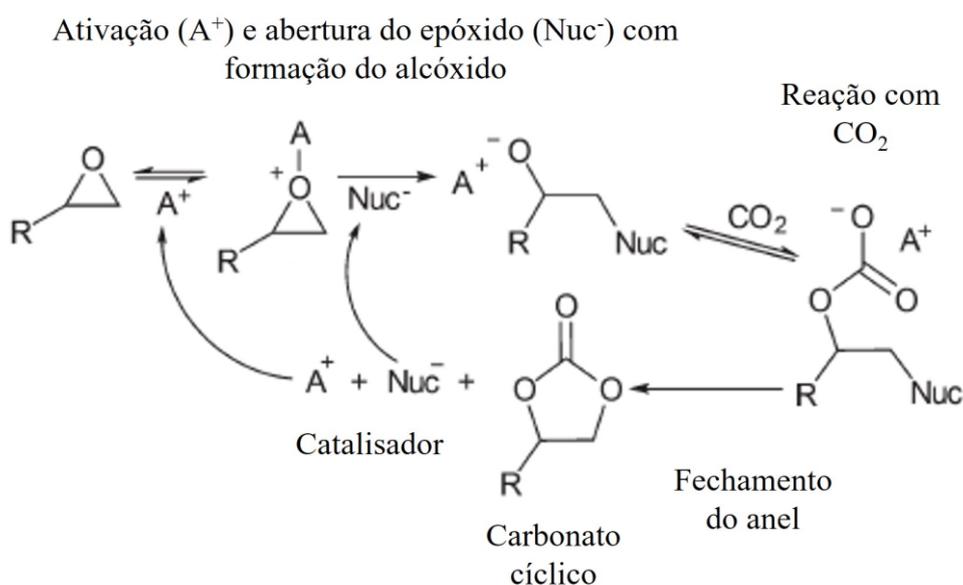


Figura 15. Mecanismo geral para reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos.

Fonte: Adaptado.⁸²

Os sais de imidazólio e de amônio quaternário têm sido amplamente investigados como catalisadores na reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos. Um desafio significativo reside no fato de que esses catalisadores, em sua maioria, são solúveis em carbonatos cíclicos, o que dificulta sua separação do produto e demanda uma quantidade considerável de energia devido às altas temperaturas de ebulição dos carbonatos cíclicos.⁸⁰ Para contornar esse problema, pesquisas têm explorado a imobilização desses compostos em sólidos, convertendo-os em catalisadores heterogêneos ou heterogeneizados.⁸³

Embora a aplicação de catalisadores zeolíticos na reação de cicloadição de CO₂ com epóxidos seja pouco estudada, alguns resultados promissores foram observados. Nos estudos conduzidos por Li *et al.*,⁸⁴ um agente direcionador de estrutura baseado em um haleto de amônio quaternário foi utilizado para sintetizar a zeólita lamelar **MFI (LMFI)**.

O haleto, presente na zeólita, atuou posteriormente como centro ativo na reação de cicloadição entre CO_2 e epóxidos, eliminando a necessidade de calcinação do OSDA. A **LMFI** contendo o OSDA foi tratada com diferentes ácidos HX (onde X representa I, Br ou Cl), para avaliar a eficiência dos diferentes haletos na reação de cicloadição conduzida a 20 bar de CO_2 e 140 °C. Especificamente, o material contendo I^- demonstrou-se promissor, alcançando 90% de conversão e 95% de seletividade. O material contendo Br^- apresentou 71% de conversão e 88% de seletividade, enquanto o material com Cl^- obteve conversão e seletividade de 49,4% e 87%, respectivamente. A zeólita calcinada não demonstrou seletividade para a formação do carbonato cíclico. Os autores sugerem que o cátion de amônio atua sinergicamente com o ânion haleto, promovendo a aproximação da molécula do epóxido ao cátion e resultando na abertura do anel pelo ataque nucleofílico do ânion I^- . A **Figura 16** ilustra a estrutura do material sintetizado e o mecanismo de reação proposto.

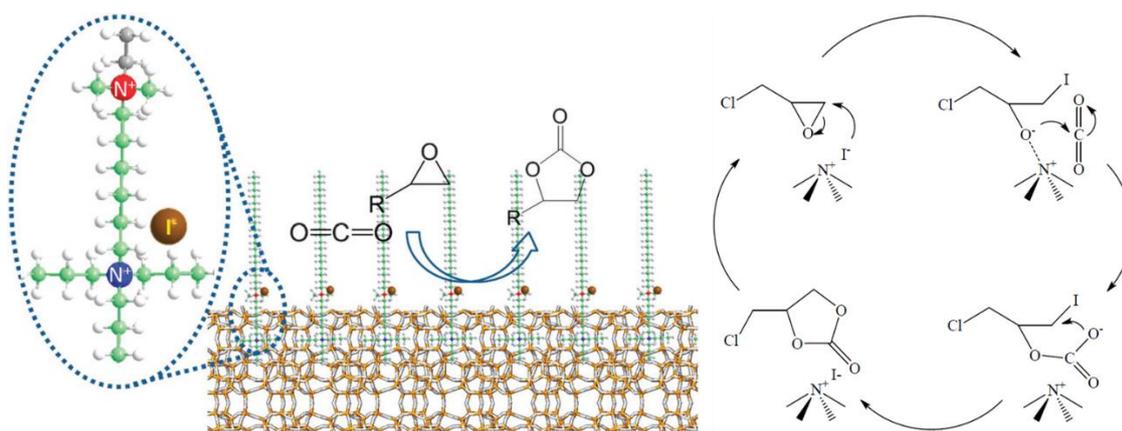


Figura 16. Reação de cicloadição de CO_2 com epóxido catalisada pela zeólita **LMFI** contendo o OSDA e ânion I^- (esquerda) e possível mecanismo de reação (direita).

Fonte: Adaptado.⁸⁴

Seguindo um princípio similar, Liu et al.⁸⁵ sintetizaram a zeólita TS-1 mesoporosa contendo titânio na estrutura, utilizando como OSDA o polidialildimetilamônio (PDDA). Após submeter a amostra a um tratamento com HCl, ela foi utilizada na reação entre CO_2 e diversos epóxidos, sob condições de 16 bar de CO_2 e 120 °C. Embora o uso de diferentes solventes constitua um ponto negativo, o material apresentou bons resultados, com conversões e seletividades (~98%) para o carbonato de cloropropeno em acetonitrila, com resultados medianos a ruins para os demais epóxidos. Os autores atribuíram a eficiência do catalisador à presença de sítios ácidos de Lewis associados ao titânio da estrutura da zeólita e sítios básicos de Lewis provenientes do OSDA. O mecanismo sugerido pelos

autores envolve a ativação do oxigênio da epícloridrina por meio da interação com o titânio da estrutura zeolítica, enquanto a fração amina do OSDA interage com o carbono da molécula de CO_2 , formando o CO_2^- , que abre a epícloridrina por ataque nucleofílico ao carbono menos impedido, seguido do fechamento intramolecular do anel do carbonato cíclico correspondente. Uma representação do mecanismo sugerido é apresentada na **Figura 17**.

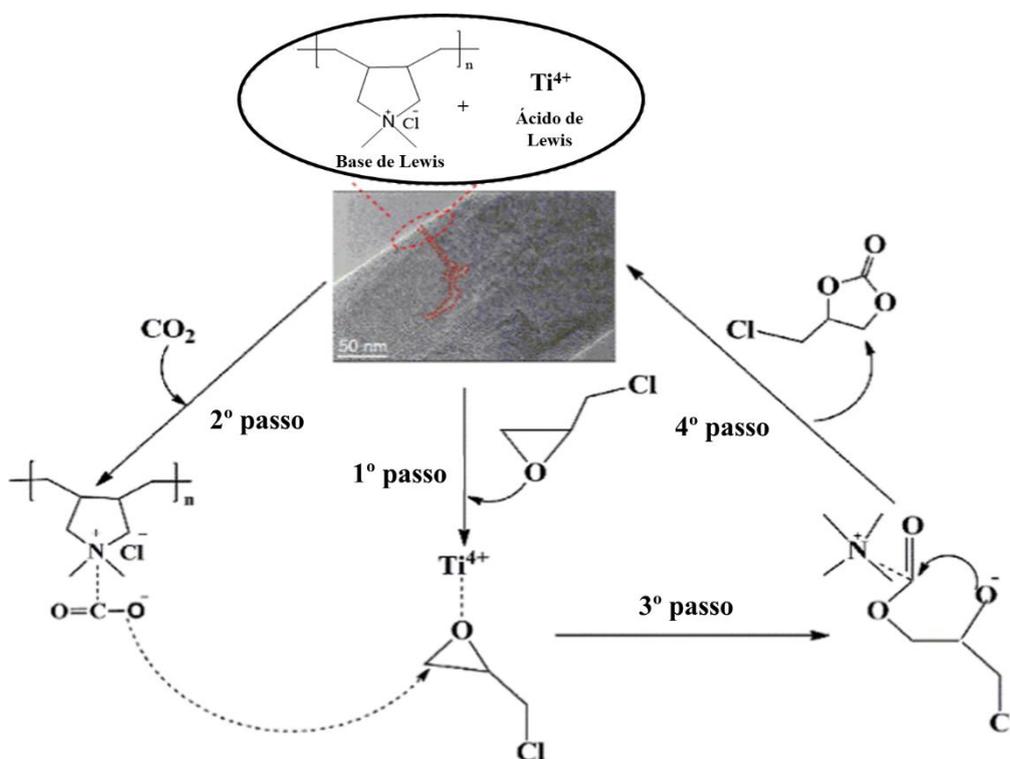


Figura 17. Possível mecanismo de reação de cicloadição de CO_2 com epícloridrina catalisada pela zeólita TS-1 mesoporosa contendo titânio, o OSDA e Cl^- .

Fonte: Adaptado.⁸⁵

Haleto de zinco são frequentemente citados na literatura como co-catalisadores eficientes em reações de cicloadição de CO_2 com epóxidos.^{86,87} Nos estudos realizados por Lee *et al.*,⁸⁶ foi avaliado, dentre outros fatores, a influência de diferentes co-catalisadores de haleto de zinco na reação de CO_2 com óxido de vinilciclohexeno e um catalisador derivado de sal imidazólio. A maior conversão foi observado na ordem $\text{ZnBr}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{ZnF}_2$. A **Figura 18** ilustra o mecanismo de ação do co-catalisador, baseado na ativação do anel do epóxido pelo sítio ácido (Zn), seguido do ataque nucleofílico pelo sítio básico, oriundo do catalisador (com $\text{X}^- = \text{Cl}^-$) ou do co-catalisador (Br^-). Embora os autores relatem que o co-catalisador possui ambos os sítios ativos, a atividade catalítica foi observada apenas quando o ZnBr_2 foi utilizado em conjunto com o sal imidazólio,

exibindo rendimentos e seletividades aprimorados em comparação ao uso isolado do catalisador.

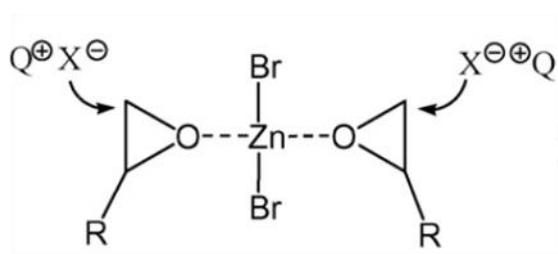


Figura 18: Possível mecanismo de reação para o co-catalisador $ZnBr_2$ na reação de cicloadição de CO_2 com epóxidos.

Fonte: Lee.⁸⁶

Com base nas considerações levantadas, as zeólitas podem ser boas aliadas no que concerne a fixação de CO_2 em carbonatos cíclicos. A combinação de suas propriedades, como ampla composição química, capacidade catalítica e suas características estruturais, podem contribuir para a mitigação das emissões de CO_2 , representando uma estratégia eficaz para agregar valor ao CO_2 e combater o aquecimento global.⁴⁴

3 Objetivos

O objetivo geral do trabalho foi sintetizar zeólitas utilizando agentes direcionadores de estrutura inovadores baseados em compostos de amônio e imidazólio dicatiônicos.

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar e caracterizar sais orgânicos de amônio e imidazólio contendo grupos fenil e bifenil como espaçadores entre os cátions;
- Correlacionar a natureza dos cátions orgânicos com a morfologia das zeólitas obtidas;
- Aplicar os sais orgânicos de amônio e imidazólio e as zeólitas obtidas em reações de conversão de CO₂ a carbonatos cíclicos.

4 Metodologia experimental

Na presente seção, são delineadas as metodologias utilizadas na síntese dos OSDAs e dos materiais obtidos, assim como das reações catalíticas. O fluxograma resumido das etapas deste trabalho de mestrado está representado na **Figura 19**.



Figura 19. Fluxograma relativo às etapas de desenvolvimento deste trabalho.

4.1 Síntese dos agentes direcionadores de estrutura

Neste estudo, foram sintetizados quatro direcionadores de estrutura dicatiônicos, sendo dois derivados de cátions imidazólio e dois derivados de cátions amônio. Dentre eles, dois são inéditos na síntese de zeólitas. Todas as sínteses dos direcionadores de estrutura apresentaram rendimentos superiores a 80%.

4.1.1 Síntese do brometo de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImFIm.Br₂

O primeiro OSDA foi sintetizado a partir da mistura de 0,16 mol de 1-metilimidazol (Sigma-Aldrich, 99%) e 0,08 mol de α,α' -dibromo-p-xileno (Sigma-Aldrich, 97%) em 50 mL de acetonitrila (Merck, 99,9%). A mistura foi mantida sob refluxo e agitação a 80 °C pelo período de 24h em atmosfera de argônio. Uma representação do sistema pode ser observada na **Figura 20**. Para melhor entendimento, este OSDA será chamado de ImFIm.Br₂, onde F refere-se ao espaçador fenil separando os dois imidazólios (Im).

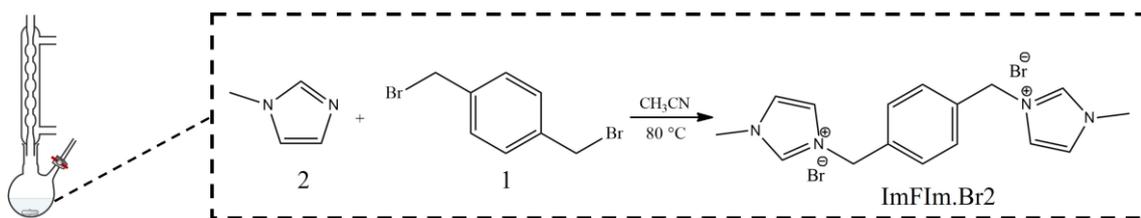


Figura 20. Representação da síntese do direcionador de estrutura brometo de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImFIm.Br2.

Decorridas as 24h de reação, o solvente foi removido sob pressão reduzida. Em seguida, o produto foi lavado 2 vezes com acetona p.a. (Dinâmica, 99,5%) sendo cada lavagem mantida em agitação por 15 min, e então seco sob pressão reduzida até alcançar uma massa constante. Todos os OSDAs sintetizados se apresentaram como sólidos brancos e passaram pelo mesmo procedimento de lavagem e secagem, dispensando repetir esta etapa do procedimento nos itens 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4.

4.1.2 Síntese do cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImBFIm.Cl2

Para a síntese do segundo OSDA, foi mantida sob refluxo a mistura de 0,20 mol de 1-metilimidazol e 0,10 mol de 4,4'-bis-(clorometil)-1,1'-bifenil (Sigma-Aldrich, 95%), a 80 °C em 50 mL de acetonitrila por um período de 24h (**Figura 21**). O cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) formado foi chamado de ImBFIm.Cl2, seguindo a mesma lógica de nomenclatura anterior, mas nesse caso, BF refere-se ao espaçador bifenil.

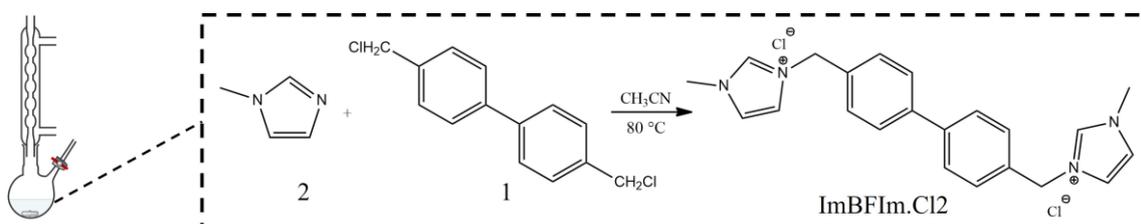


Figura 21. Representação da síntese do direcionador de estrutura cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImBFIm.Cl2.

4.1.3 Síntese do brometo de *N,N'*-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(*N,N*-dietiletanamônio) – AmFAm.Br2

O terceiro OSDA foi obtido a partir da reação entre 0,1 mol de trietilamina (Sigma-Aldrich, 99%) com 0,05 mol de α,α' -dibromo-*p*-xileno (2:1) em 50 mL de acetonitrila a 80 °C por 24h e atmosfera de argônio, formando o brometo de *N,N'*-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(*N,N*-dietiletanamônio) (**Figura 22**), chamado aqui de AmFAm.Br2, onde Am refere-se as frações derivadas de amônio da molécula.

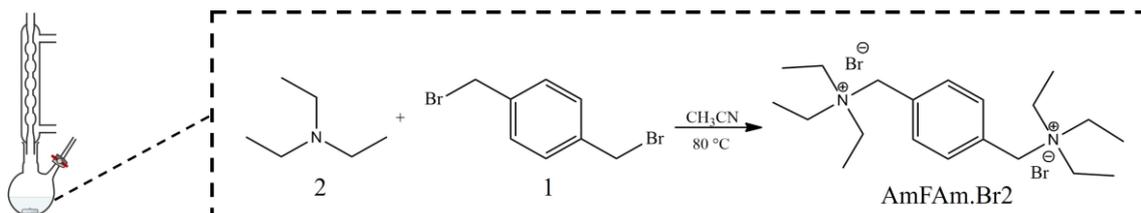


Figura 22. Representação da síntese do direcionador de estrutura brometo de *N,N'*-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(*N,N*-dietiletanamônio) – AmFAm.Br2.

4.1.4 Síntese do cloreto de *N,N'*'([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(*N,N*-dietiletanamônio) – AmBFAm.Cl2

Para o quarto OSDA foram utilizados 0,16 mol de trietilamina e 0,08 mol de 4,4'-bis-(clorometil)-1,1'-bifenil (2:1) em refluxo a 80 °C com 50 mL de acetonitrila e agitação por 24h (**Figura 23**). O *N,N'*'([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(*N,N*-dietiletanamônio) sintetizado foi denominado AmBFAm.Cl2, seguindo a mesma lógica dos demais OSDAs.

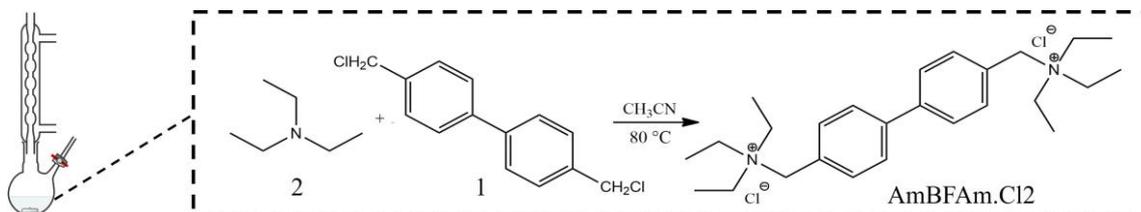


Figura 23. Representação da síntese do direcionador de estrutura cloreto de *N,N'*'([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(*N,N*-dietiletanamônio) – AmBFAm.Cl2.

4.2 Técnicas de caracterização dos agentes direcionadores de estrutura

Os agentes direcionadores de estrutura foram submetidos às técnicas de caracterização descritas a seguir, a fim de confirmar a formação dos OSDAs ImFIm.Br₂, ImBFIm.Cl₂, AmFAm.Br₂ e AmBFAm.Cl₂.

4.2.1 Ressonância magnética nuclear de ¹³C e ¹H

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C das amostras dissolvidas em D₂O contendo um capilar de CDCl₃ foram obtidos usando um espectrômetro Agilent Technologies de 500 MHz, modelo DD2 500/54AR.

4.2.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

As análises elementares foram realizadas utilizando um Analisador PerkinElmer M CHN 2400.

4.3 Troca iônica

Para a utilização dos OSDAs em sínteses conduzidas em meio fluorídrico, os cátions devem estar ligados a ânions hidróxido (OH⁻). Isso permite a operação em pHs próximos à neutralidade, uma vez que a alcalinidade será contrabalanceada pela presença de ácido fluorídrico no gel de síntese. Para alcançar essa condição, realizou-se a substituição dos ânions cloreto (Cl⁻) e brometo (Br⁻) por ânions hidróxido (OH⁻) antes da efetiva aplicação dos OSDAs na síntese. Essa etapa está representada na **Figura 24**.

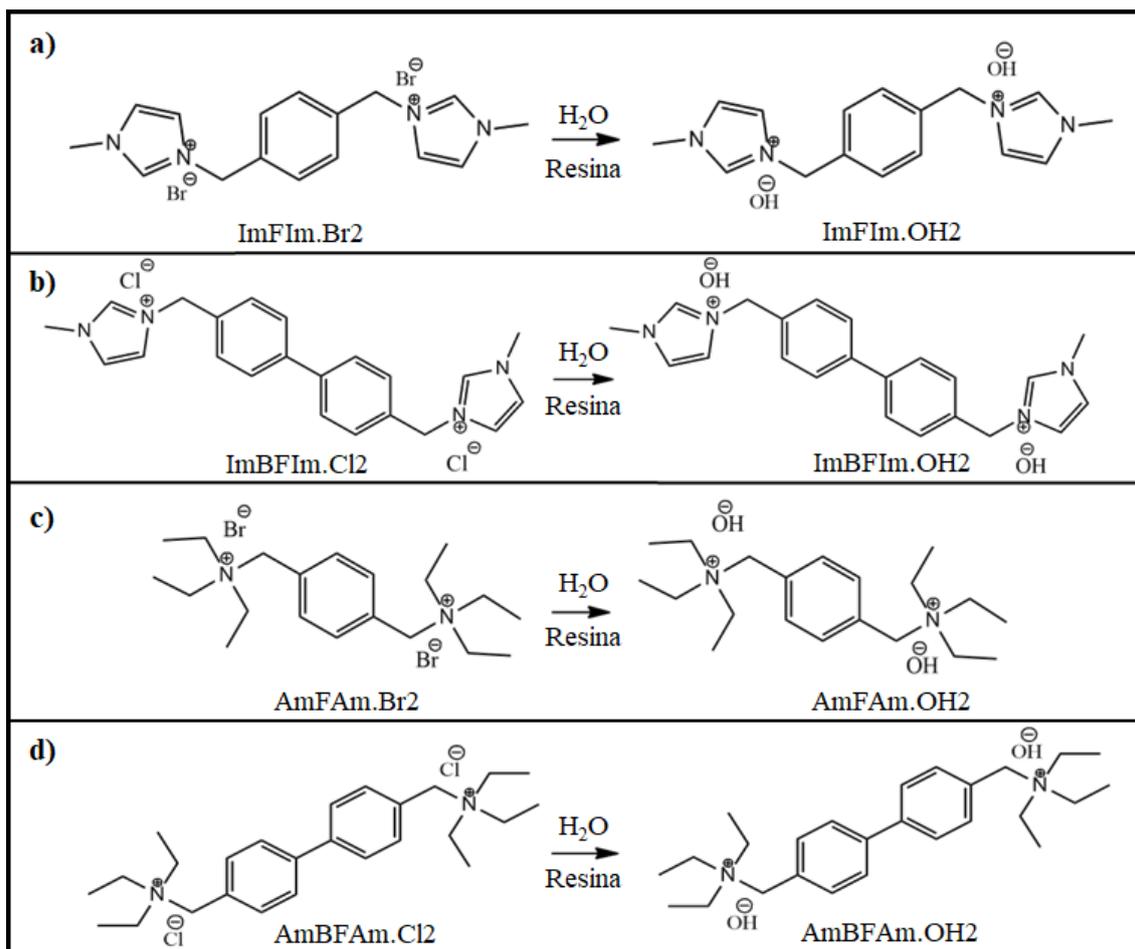


Figura 24. Representação da troca dos ânions Br⁻ e Cl⁻ por ânions OH⁻. Em **a)** para o caso do OSDA ImFIm.Br₂, em **b)** ImBFIm.Cl₂, em **c)** AmFAm.Br₂ e em **d)** AmBFAm.Cl₂.

A troca iônica foi realizada utilizando a resina de troca iônica Amberlite® IRN78 OH hydroxide form (Sigma-Aldrich). Para cada síntese realizada, aproximadamente 20 g da resina foram empregadas após uma completa lavagem com água deionizada para remoção do odor característico. Em seguida, cerca de 3 g do OSDA a ser utilizado foram solubilizados em aproximadamente 50 mL de água deionizada e transferidos para um béquer contendo a resina. Esse sistema foi mantido à temperatura ambiente com agitação magnética durante a noite, conforme demonstrado na **Figura 25**. A agitação durante esse processo não foi vigorosa devido à baixa estabilidade mecânica das esferas de resina.



Figura 25. Procedimento de troca iônica com resina Amberlite®.

Após o período estipulado, a solução foi separada da resina por filtração e a resina foi lavada com água deionizada. Com o intuito de remover o excesso de água, a solução resultante foi concentrada em rotaevaporador sob pressão reduzida a uma temperatura de 70 °C. Para avaliar o rendimento da troca iônica, procedeu-se à titulação ácido-base, utilizando ácido clorídrico 0,01 mol/L (Dinâmica, 37%) em conjunto com indicador fenolftaleína 1% (Dinâmica, 98%), antes e depois da concentração da solução. Neste trabalho, os rendimentos de troca iônica obtidos foram superiores a 80%.

4.4 Síntese de zeólitas em meio fluorídrico

Na síntese das zeólitas, o tetraetilortossilicato (TEOS - TCI, 96%) foi empregado como fonte de silício e adicionado ao béquer de plástico contendo o hidróxido do cátion utilizado como direcionador de estrutura. Essa mistura foi submetida a agitação magnética à temperatura ambiente para promover a hidrólise das ligações presentes no TEOS, formando etanol. A agitação foi mantida até que todo o etanol gerado evaporasse, assim como a quantidade adequada de água, a fim de alcançar a concentração final desejada para o gel de síntese. Este procedimento foi monitorado por meio do controle da massa da amostra.

Para as zeólitas puramente silícicas, após atingir a concentração desejada, foi adicionado o ácido fluorídrico (Química Moderna, 40%) e o gel foi homogeneizado com o auxílio de uma espátula. A composição molar final do gel de síntese foi:



onde x adota valores de 5, 10 e 15. As sínteses em meio fluorídrico não apenas testaram a capacidade de cada um dos quatro OSDAs no direcionamento da estrutura, mas também avaliaram a influência da concentração dos géis, variando a relação H_2O/SiO_2 . A **Figura 26** apresenta imagens de géis em diferentes concentrações, com relações H_2O/SiO_2 iguais a 5 (**a**) e 15 (**b**).

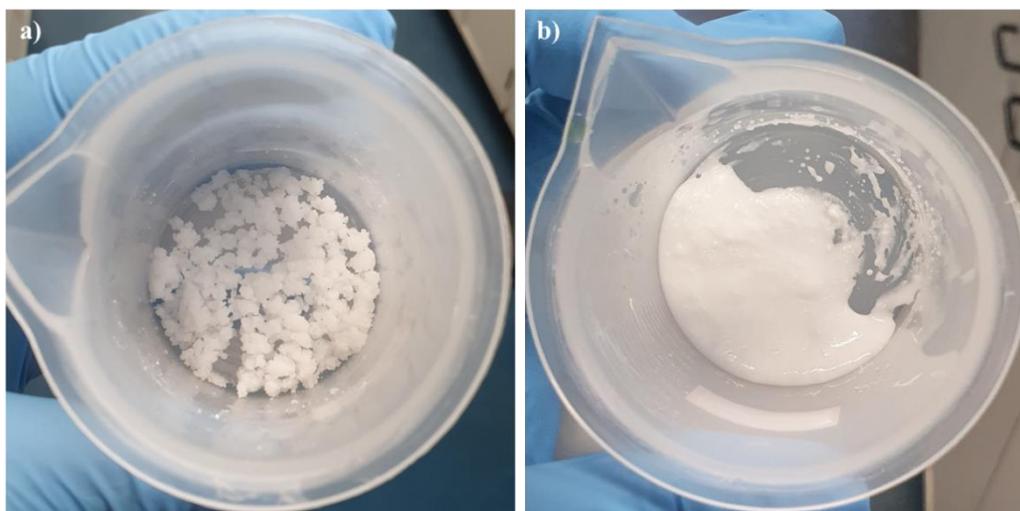


Figura 26. Géis de síntese em diferentes relações H_2O/SiO_2 . Em **a)** $H_2O/SiO_2 = 5$ e em **b)** $H_2O/SiO_2 = 15$.

Após homogeneização, os valores de pH dos géis foram medidos, registrando-se aproximadamente 6. Em seguida, os géis foram divididos e acondicionados em duas autoclaves de aço inox revestidas internamente com teflon (**Figura 27a**). Essas autoclaves foram colocadas em uma estufa com agitação a 40 rpm e mantidas a uma temperatura de 150 °C (**Figura 27b**). Uma das autoclaves foi removida após um período menor, que variou entre 7 e 9 dias, enquanto a outra permaneceu por um período maior, variando entre 10 e 15 dias.

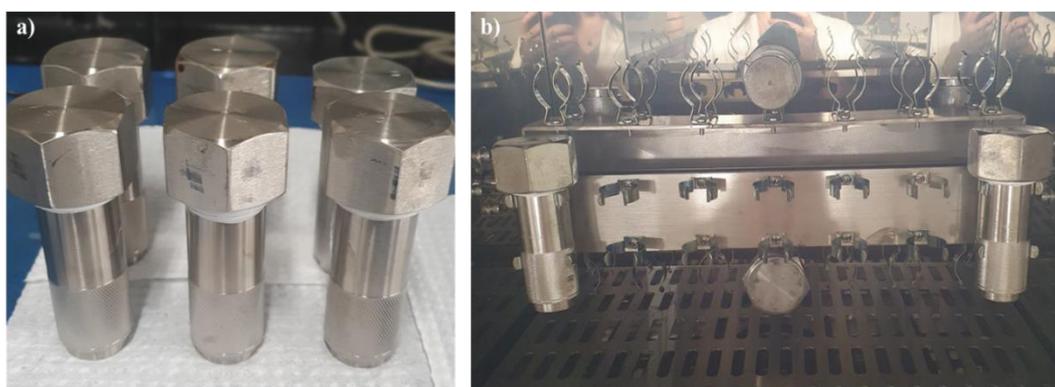


Figura 27. **a)** Autoclaves de inox revestidas internamente com teflon. **b)** Estufa de agitação contendo as autoclaves posicionadas.

Atingido o tempo estipulado para cada síntese, as autoclaves foram retiradas da estufa e submetidas ao processo de resfriamento. As amostras resultantes foram então filtradas sob pressão reduzida, seguida de lavagem com 500 mL de água deionizada a 80 °C e 20 mL de acetona para eliminação de possíveis compostos orgânicos adsorvidos nos sólidos. Posteriormente as amostras foram secas em estufa durante a noite a uma temperatura de 60 °C. Uma representação esquemática abrangente desse procedimento de síntese pode ser visualizada na **Figura 28**.

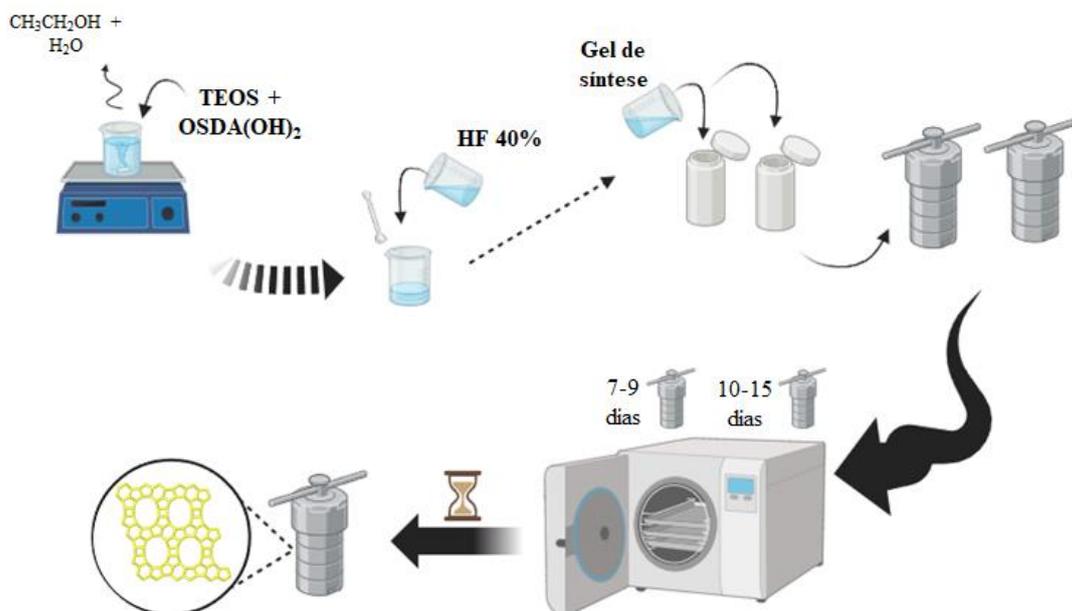


Figura 28. Representação geral do processo de síntese das zeólitas. (Criado no BioRender⁸⁸).

Foram conduzidos experimentos visando a incorporação de alumínio (Si/Al = 25), titânio (Si/Ti = 25), germânio (Si/Ge = 5), e zircônio (Si/Zr = 50) na estrutura. Os aluminossilicatos e titanossilicatos foram avaliados em todas as composições relatadas para as sínteses puramente silícicas. Isopropóxido de alumínio (Sigma-Aldrich, 98%) e butóxido de titânio IV (Sigma-Aldrich, 97%) foram utilizados como fontes de alumínio e titânio, respectivamente. As concentrações dos géis de síntese também variaram com o parâmetro x, que assume valores de 5, 10 e 15. A composição molar geral dos géis de síntese é expressa por:



onde M representa Al ou Ti.

Para as sínteses envolvendo germânio e zircônio, foram empregados óxido de germânio IV (Sigma-Aldrich, 99,99%) e solução de butóxido de zircônio IV em 1-butanol (Sigma-Aldrich, 80%), respectivamente, em uma única concentração de gel. As composições finais expressas em mol foram:



No caso da zeólita obtida pelo emprego de GeO_2 e OSDA ImBFIm.OH₂, foram realizadas tentativas de reduzir o uso de germânio, detalhadas na apresentação dos resultados. As sínteses utilizando zircônio foram avaliadas com apenas dois OSDAs.

4.5 Síntese de zeólitas em meio básico

Para a síntese de zeólitas em meio básico, os OSDAs foram utilizados sem a necessidade de troca iônica. O processo envolveu a diluição de 1,3 g de hidróxido de sódio (Dinâmica, 98%) em 10 mL de água destilada, seguido da adição de 0,17 g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich, $\leq 0,05\%$ Fe de impureza) e 10,4 g de TEOS à solução. A mistura foi mantida sob agitação mecânica até a completa evaporação do etanol formado a partir da hidrólise das ligações do TEOS. Em seguida, 1,3 g do OSDA foi diluído na quantidade restante de água (8 mL) suficiente para obedecer a relação final desejada. Após a medição do pH (12-13), o gel de síntese foi dividido em duas autoclaves de aço inox revestidas internamente com teflon. Uma autoclave foi mantida em estufa com agitação, enquanto a outra foi deixada em estático a 150 °C por períodos que variaram entre 4 e 8 dias. Ao término desse período, as autoclaves foram retiradas da estufa, lavadas com água e acetona, filtradas e secas em estufa a 60 °C durante a noite. A relação molar dos reagentes para cada síntese, utilizando os diferentes OSDAs foi:



Um fluxograma geral da síntese em meio básico pode ser observado na **Figura 29**. Além disso, algumas sínteses foram realizadas substituindo o aluminato de sódio por isopropóxido de alumínio, mas somente em condições estáticas. Tais modificações serão detalhadamente explanadas na apresentação dos resultados.

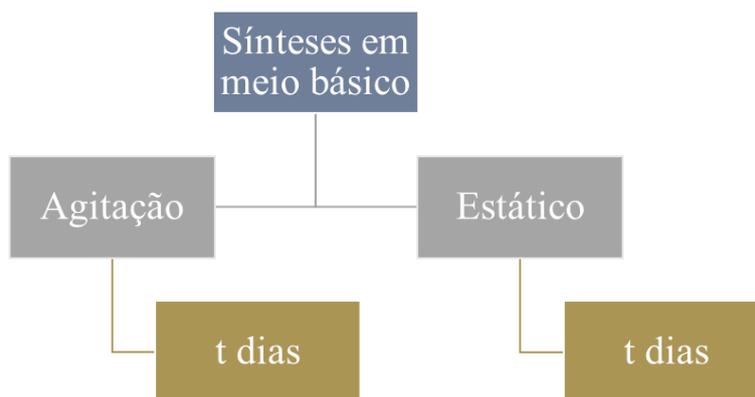


Figura 29. Fluxograma geral das sínteses realizadas em meio básico, onde t varia entre 4 e 9 dias.

4.6 Técnicas de caracterização das zeólitas

Os materiais obtidos foram submetidos a uma série de técnicas de caracterização as quais serão especificadas a seguir. A maioria das técnicas de caracterização empregadas foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS. As técnicas de caracterização realizadas em colaboração com outros centros serão nomeadas abaixo.

4.6.1 Difração de raios X (DRX)

Os materiais obtidos pelo emprego dos OSDAs foram submetidos inicialmente a técnica de difração de raios X (DRX) a fim de verificar se houve ou não a formação de uma estrutura cristalina. Nos casos em que as sínteses foram bem-sucedidas, seguiu-se com o uso de diversas outras técnicas a fim de entender melhor as estruturas formadas.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex II Desktop usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de raios X de 30 kV e corrente de 15 mA. Os difratogramas de raios X obtidos foram comparados com difratogramas de referência obtidos da base de dados CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre).

4.6.2 Análises de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂)

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas a – 196°C em um equipamento Micromeritics TriStar II 3020 V1.03. Antes da aquisição das isotermas as amostras foram evacuadas a 120 °C *overnight*. As áreas específicas foram calculadas utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

4.6.3 Análise de adsorção de CO₂

As análises por adsorção de CO₂ a 25 °C foram realizadas em um intervalo de pressão entre 5 e 7500 mmHg em equipamento Micromeritics ASAP 2050 do Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.6.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ¹³C, ²⁹Si, ¹⁹F, ²⁷Al

As análises de ressonância magnética nuclear no estado sólido foram realizadas em um equipamento Bruker Avance III HD 400 MHz no Instituto de Tecnología Química, Valência (Espanha).

4.6.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho TA Instruments, modelo Q50, sob atmosfera de ar comprimido (vazão de gás de 40 mL/min). O número de cátions por célula unitária (E = empacotamento) foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$E = \frac{\frac{\% \text{ orgânico}}{\text{PM (OSDA)}}}{\frac{\% \text{ sólido}}{\text{PM (c.u.)}}}$$

onde % orgânico foi obtido pela TGA subtraindo o percentual de orgânico perdido em temperaturas superiores a 250 °C, PM (OSDA) refere-se ao peso molecular do cátion agente direcionador de estrutura, % sólido é o percentual final remanescente do sólido e PM (c.u.) refere-se ao peso molecular da célula unitária.

4.6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas foram obtidas em um equipamento Thermo Fisher Scientific Inspect F50 do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas – SP (proposta 20222244). As amostras foram depositadas em fita dupla face condutora de carbono e as imagens foram adquiridas com detector de elétrons secundários.

Algumas análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA 4, utilizando detector de elétrons secundários (SE) com energia de 5 keV. no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. As amostras foram recobertas com fina película condutora de ouro, utilizando vaporizador Denton Vacuum, Desk V.

4.6.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET foram adquiridas em um equipamento FEI Tecnai G2 T20. Previamente, as amostras foram depositadas em grades de cobre revestidas por película de carbono de malha 300 (Lacey Carbon). Tais análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

4.7 Reações de cicloadição de CO₂ a óxido de propileno

As reações preliminares de cicloadição de CO₂ (Grau 5.0) foram realizadas utilizando óxido de propileno (Sigma-Aldrich, 99%) como substrato, em um reator Parr Instruments com capacidade de 100 mL, equipado com termopar e manta de aquecimento, conforme apresentado na **Figura 30**.



Figura 30. Reator Parr com capacidade de 100 mL no qual foram conduzidas as reações de cicloadição de CO₂ a óxido de propileno.

Os testes catalíticos empregando as zeólitas foram conduzidos utilizando 0,0143 mol de óxido de propileno, 1 mol% de catalisador, 0,5 mol% de co-catalisador brometo de zinco (ZnBr₂, Sigma-Aldrich). Tanto o catalisador quanto o co-catalisador foram previamente submetidos à secagem sob pressão reduzida a 100 °C por 1h e transferidos para o reator, que foi pressurizado com 30 bar de CO₂. As reações foram realizadas por 24h, com agitação mecânica a 500 rpm e temperatura de 120 °C.⁸⁵

Após o tempo de reação, o reator foi resfriado em um banho de etanol com nitrogênio líquido e despressurizado. O catalisador foi separado do meio reacional por meio de filtração simples, lavado com acetona e seco em estufa a 60 °C durante a noite. O líquido filtrado foi coletado e a acetona da lavagem evaporada sob pressão reduzida. A partir da massa final, o rendimento da reação foi calculado. Além disso, um teste branco foi realizado apenas com ZnBr₂ para verificar sua atividade catalítica.

Os OSDAs nas formas brometo e cloreto também foram empregados como catalisadores na reação de cicloadição de CO₂ a óxido de propileno. O procedimento seguiu essencialmente a mesma abordagem utilizada para as zeólitas, com a diferença de que as reações foram conduzidas em maior escala, utilizando 0,143 mol de óxido de propileno, e dispensando o uso de co-catalisador. Os OSDAs ImFIm.Br₂, ImBFIm.Cl₂ e AmFAM.Br₂ foram separados do meio reacional por filtração simples, enquanto o OSDA AmBFAM.Cl₂ foi isolado por destilação simples. A seletividade para a formação de carbonato de propileno foi calculada por meio de uma curva de calibração em um

cromatógrafo a gás Shimadzu CG-2010 equipado com um detector FID e uma coluna capilar DB-5 (5% fenil, 95% dimetil polisiloxano) utilizando acetofenona como padrão interno e acetonitrila como solvente.

5 Resultados e discussão

Nesta seção, serão expostos e analisados os resultados provenientes da aplicação de diferentes técnicas de caracterização aos OSDAs e às zeólitas. Além disso, serão discutidos os resultados dos testes catalíticos. Primeiramente, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese dos OSDAs nas formas halogenadas.

5.1 Caracterização dos agentes direcionadores de estrutura

Os OSDAs sintetizados neste trabalho foram submetidos a análise de RMN em fase líquida de ^1H e ^{13}C para confirmar a identidade dos compostos formados. Posteriormente, eles foram submetidos a análise elementar de CHN.

5.1.1 Síntese do brometo de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImFIm.Br2

Na **Figura 31**, são apresentados os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos em água deuterada (D_2O) (Sigma-Aldrich, 99,9% átomos de D) e capilar de clorofórmio deuterado (CDCl_3) (Sigma-Aldrich, 99,8% átomos de D) para o primeiro OSDA sintetizado, denominado ImFIm.Br2. Os deslocamentos químicos observados em ambos os espectros estão em concordância com os dados da literatura.⁸⁹

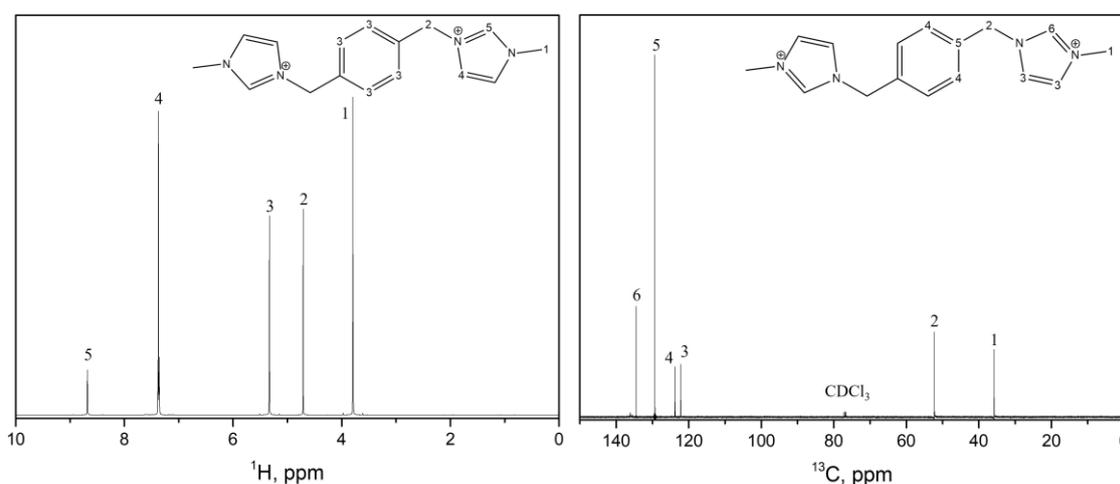


Figura 31. Espectros de RMN de ^1H em D_2O (esquerda) e ^{13}C em CDCl_3 (direita) do OSDA ImFIm.Br2.

Os resultados da análise elementar de CHN estão apresentados na **Tabela 3**, que mostra os valores obtidos para a molécula, assim como os valores teóricos esperados demonstrados entre parênteses e a razão molar C/N calculada. Os resultados confirmam a eficácia da síntese do OSDA ImFIm.Br2.

Tabela 3. Resultados da análise química elementar de CHN para o OSDA ImFIm.Br2 e razão molar C/N calculada.

OSDA	%C	%H	%N	C/N
ImFIm.Br2	44,6 (44,9)	4,4 (4,7)	13,1 (13,1)	4,0 (4,0)

5.1.2 Síntese do cloreto de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) – ImBFIm.Cl2

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para o OSDA ImBFIm.Cl2 estão apresentados na **Figura 32**, e confirmam a identidade do produto de interesse.⁹⁰

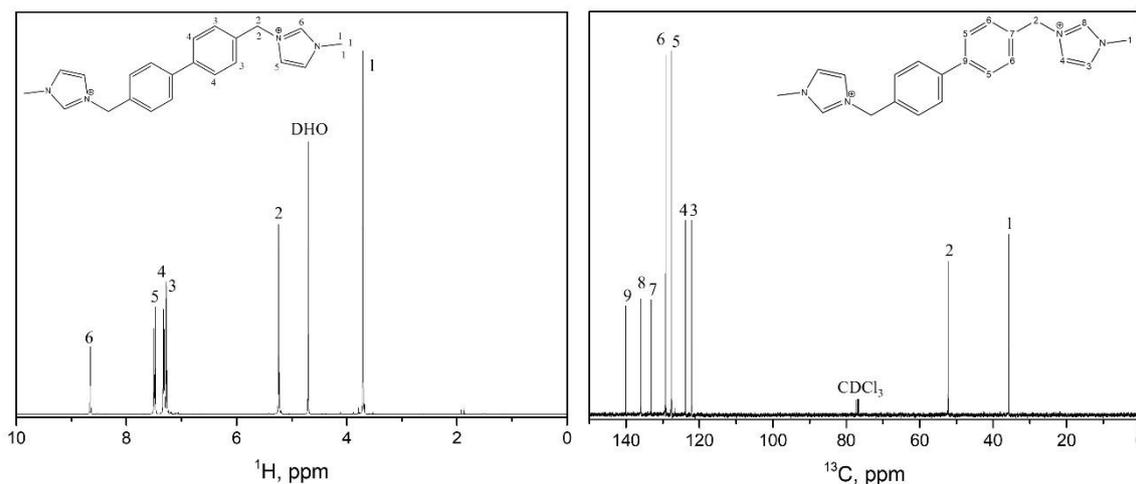


Figura 32. Espectros de RMN de ^1H em D_2O (esquerda) e ^{13}C em CDCl_3 (direita) do OSDA ImBFIm.Cl2.

A **Tabela 4** exibe os resultados da análise elementar de CHN, incluindo a relação molar C/N obtida. A relação C/N observada confirma a relação teórica esperada, apresentada entre parênteses, fornecendo um resultado complementar à análise de RMN.

Tabela 4. Resultados da análise química elementar de CHN para o OSDA ImBFIm.Cl2 e razão molar C/N calculada.

OSDA	%C	%H	%N	C/N
ImBFIm.Cl2	60,9 (63,6)	6,2 (5,8)	13,2 (13,5)	5,4 (5,5)

5.1.3 Síntese do brometo de *N,N'*-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(*N,N*-dietiletanamônio) – AmFAm.Br2

O OSDA AmFAm.Br2 foi analisado por RMN de ^1H e ^{13}C , e os respectivos espectros estão apresentados na **Figura 33**, confirmando a sua formação. Os resultados obtidos na análise elementar de CHN, apresentados na **Tabela 5**, corroboram a confirmação da identidade do OSDA.

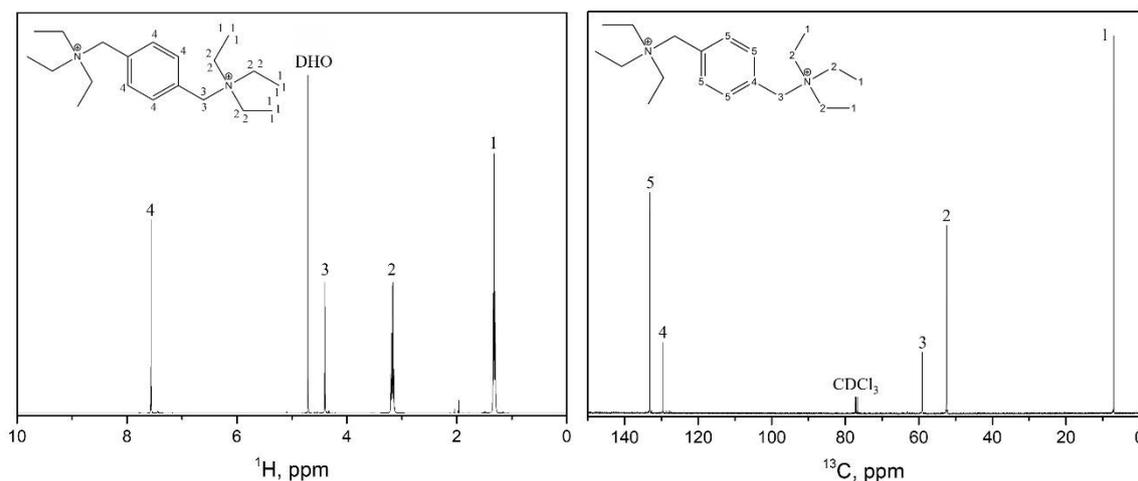


Figura 33. Espectros de RMN de ^1H em D_2O (esquerda) e ^{13}C em CDCl_3 (direita) do OSDA AmFAm.Br2.

Tabela 5. Resultados da análise química elementar de CHN para o OSDA AmFAm.Br2 e razão molar C/N calculada.

OSDA	%C	%H	%N	C/N
AmFAm.Br2	50,1 (51,5)	8,0 (8,2)	5,8 (6,0)	10,1 (10,0)

5.1.4 Síntese do cloreto de *N,N'*([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(*N,N*-dietiletanamônio) – AmBFAm.Cl2

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do OSDA AmBFAm.Cl2 estão apresentados na **Figura 34** e correspondem aos deslocamentos químicos esperados. Os resultados da análise elementar de CHN, apresentados na **Tabela 6**, apontam para a eficácia da síntese do produto alvo.

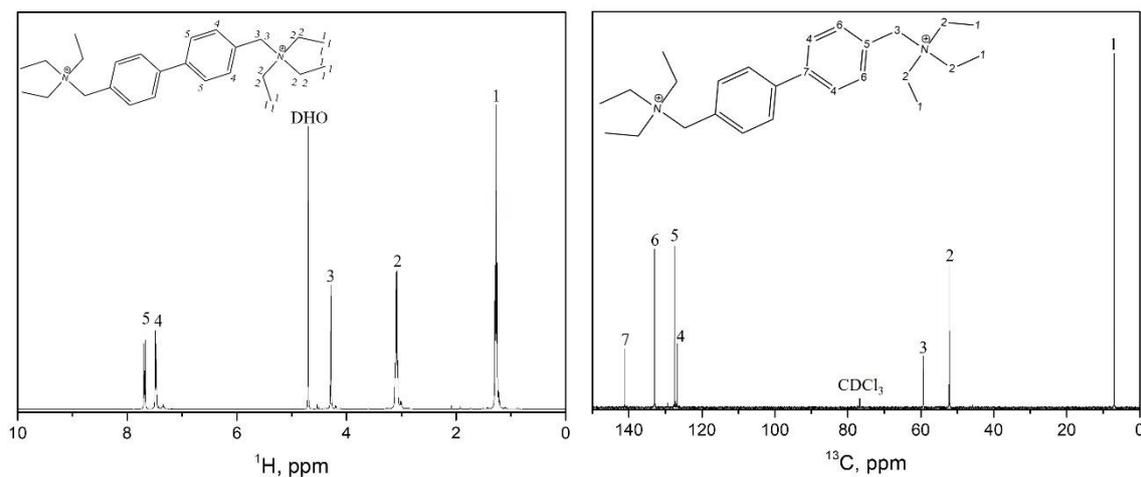


Figura 34. Espectros de RMN de ^1H em D_2O (esquerda) e ^{13}C em CDCl_3 (direita) do OSDA AmBFAm.Cl2.

Tabela 6. Resultados da análise química elementar de CHN para o OSDA AmBFAm.Cl2 e razão molar C/N calculada.

OSDA	%C	%H	%N	C/N
AmBFAm.Cl2	66,2 (68,9)	9,0 (9,3)	6,0 (6,2)	13,0 (13,0)

5.2 Resultados das sínteses realizadas em meio fluorídrico

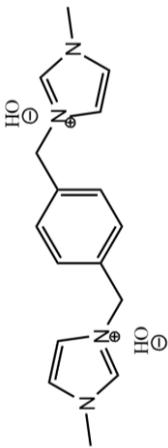
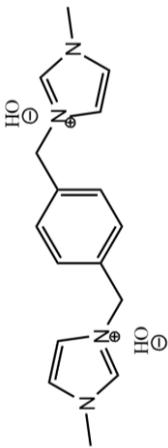
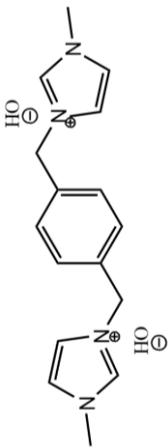
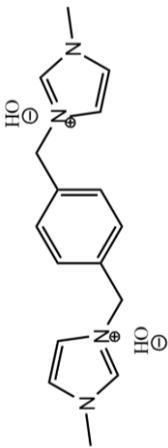
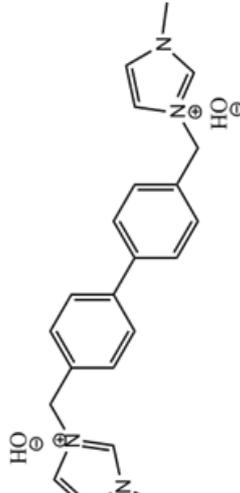
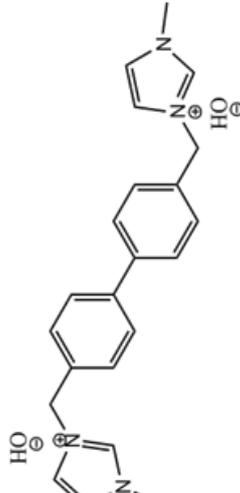
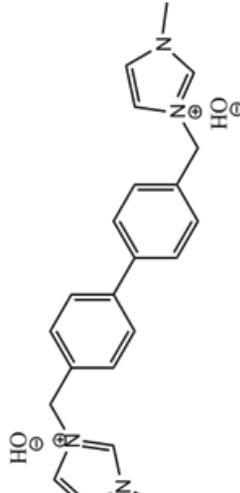
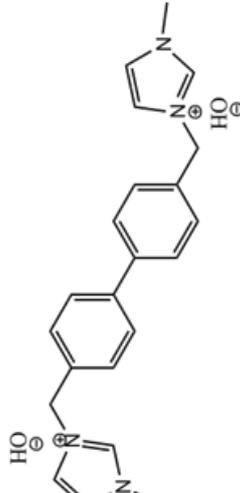
Os géis de síntese foram preparados seguindo a relação molar:



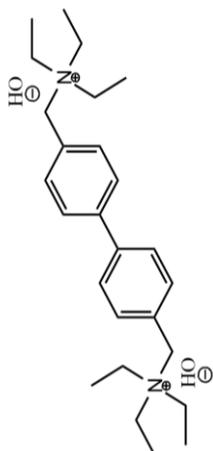
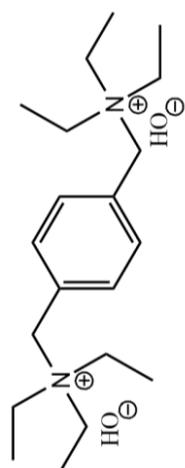
onde x assume os valores seguintes: 0,04 para X = Al ou Ti, 0,2 para X = Ge e 0,02 para X = Zr. Também foram preparados géis puramente silícicos. Vale lembrar que, nos casos em que GeO_2 e ZrO_2 estavam presentes, não foi possível realizar a mesma varredura no que se refere a concentração ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$) como foi realizada nos demais casos.

As sínteses foram conduzidas a 150°C , e cada gel foi dividido em duas amostras a fim de avaliar diferentes tempos de síntese, que variaram entre 7 e 13 dias, salvo algumas exceções. Os resultados obtidos estão resumidos na **Tabela 7**.

Tabela 7. Resultados das sínteses realizadas em meio fluorídrico com os quatro OSDAs variando a composição - puramente silícicas, aluminossilicatos e titanossilicatos - e a relação H₂O/SiO₂.

Composição	OSDA	H ₂ O/SiO ₂	Tempo (dias)	Fase	
SiO ₂	ImFIm.OH2		5	7	Amorfo
			11	MTW	
			10	7	Amorfo
			11 [¥]	Amorfo	
Si/Al = 25	ImFIm.OH2		15	15 [¥]	Amorfo
			5	7	Amorfo
			13	Amorfo	
			10	7	Amorfo
	ImFIm.OH2		13	Amorfo	
			15	7	Amorfo
			13	Amorfo	
			7	Amorfo	
SiO ₂ /TiO ₂ = 25	ImFIm.OH2		5	7	Amorfo
			13	Amorfo	
			10	13 [†]	Amorfo
			15	13 [†]	Amorfo
SiO ₂	ImBFIm.OH2		5	7	Amorfo
			13 [¥]	Amorfo	
			10	7	Amorfo
			11 [¥]	Amorfo	
	ImBFIm.OH2		15	15 [¥]	Amorfo
			5	7	Amorfo
			11	Amorfo	
			10	7	Amorfo
Si/Al = 25	ImBFIm.OH2		11 [¥]	Amorfo	
			15	7	Amorfo
			11	Amorfo	
			7 [†]	Amorfo	
SiO ₂ /TiO ₂ = 25	ImBFIm.OH2		13 [†]	Amorfo	
			5	13 [†]	Amorfo

Composição	OSDA	H ₂ O/SiO ₂	Tempo (dias)	Fase
		10	8	Amorfo
			10	Amorfo
		15	8	Amorfo
			10	Amorfo
		5	7	Amorfo
			11	*STO
		10	7	*STO
SiO ₂	AmFam.OH ₂		11 [‡]	Amorfo
		15	7	*STO
			15 [‡]	Amorfo
		5	8	Amorfo
			13	Amorfo
Si/Al = 25		10	8	Amorfo
			13	Amorfo
		15	8	Amorfo
			13	*STO
		5	7	Amorfo
			13	Amorfo
SiO ₂ /TiO ₂ = 25		10	13 [†]	Amorfo
		15	9	Amorfo
			13	Amorfo
		5	7	Amorfo
			13 [‡]	Amorfo
SiO ₂	AmBFam.OH ₂		15 [‡]	Amorfo
		10	7	Amorfo
		15	12	Amorfo
		5	11	Amorfo
Si/Al = 25		10	11	Amorfo
		15	7	Amorfo
			12	Amorfo
SiO ₂ /TiO ₂ = 25		5	7 [†]	Amorfo
			13 [†]	Amorfo



Composição	OSDA	H ₂ O/SiO ₂	Tempo (dias)	Fase
		10	8	Amorfo
			10	Amorfo
		15	8	Amorfo
			10	Amorfo

‡ significa que ocorreram alguns problemas na síntese, majoritariamente queda de energia em finais de semana e feriados seguido de alguns casos de vazamento de algumas autoclaves novas que apresentaram problemas no primeiro uso.

† significa que os géis de síntese podem ter sofrido contaminação devido ao compartilhamento de vidrarias e equipamentos. Isso foi observado pela mudança de coloração dos OSDAs após o uso do rotaevaporador.

Conforme detalhado na **Tabela 7**, de um total de 64 testes realizados, apenas cinco composições resultaram na formação de materiais zeolíticos. Além disso, 17 ensaios (correspondendo a 27% do total) enfrentaram inconvenientes, tais como quedas de energia durante os períodos de síntese mais longos e vazamentos nas autoclaves, o que impossibilitou a repetição desses experimentos em tempo hábil. No entanto, esses ensaios foram devidamente caracterizados para verificar se houve ou não a formação de estrutura cristalina.

As composições bem-sucedidas resultaram exclusivamente em zeólitas puramente silícicas. A utilização do OSDA ImFIm.OH₂ com uma relação H₂O/SiO₂ igual a 5 e um período de síntese de 11 dias, levou à obtenção da fase **MTW**. Quando se empregou o OSDA AmFam.OH₂, foram obtidos materiais cristalinos nas seguintes condições:

- Relação H₂O/Si = 5 (11 dias)
- Relação H₂O/Si = 10 (7 dias)
- Relação H₂O/Si = 15 (13 dias)

Essas condições resultaram na obtenção da zeólita SSZ-31 (**Zeolite Socony Mobil – thirty-one**), com topologia ***STO** (**SSZ - thirty-one**). Adicionalmente, a SSZ-31 também foi obtida ao adicionar uma fonte de alumínio ao gel de síntese, com relação H₂O/SiO₂ = 15 em um período de 13 dias, embora o alumínio não tenha sido incorporado na estrutura.

Nos ensaios que resultaram em **MTW** e ***STO**, foram realizadas tentativas de substituir átomos de silício por átomos de zircônio na estrutura zeolítica, adicionando zircônio aos géis de síntese em uma razão SiO₂/ZrO₂ igual a 50. Contudo, essa inserção não foi efetiva.

5.2.1 Caracterizações da zeólita ZSM-12 (MTW) obtida pelo emprego do OSDA ImFIm.OH2

Os padrões de difração de raios X das amostras puramente silícicas preparadas com o OSDA ImFIm.OH2 em diferentes concentrações de géis estão apresentados na **Figura 35**. O difratograma para uma relação H₂O/Si igual a 5 revela que o sólido formado corresponde à zeólita ZSM-12 com topologia **MTW**. Quando a relação H₂O/Si foi aumentada para 10, o sólido formado é predominantemente amorfo, apresentando apenas algumas reflexões relativas à formação inicial da fase **MTW**, observados no intervalo de 20 a 25° (2θ). Para uma razão H₂O/Si de 15, observou-se apenas sólidos completamente amorfos.

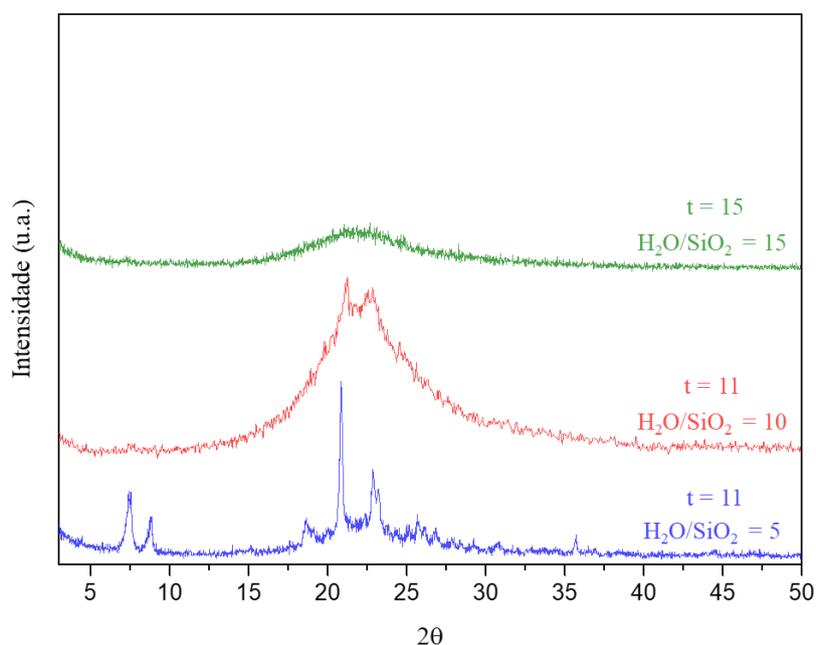


Figura 35. Difratogramas de raios X das sínteses puramente silícicas realizadas empregando o cátion ImFIm.OH2 como OSDA, em razões H₂O/SiO₂ = 5 (azul), 10 (vermelho) e 15 (verde).

A zeólita **MTW** possui poros grandes formados por anéis de 12 membros, com um sistema de canais que se expandem em uma única direção, conforme ilustrado na **Figura 36**.²³ O OSDA ImFIm.OH2, composto por dois anéis imidazólicos interconectados por um grupo fenil, não surpreende ao orientar a formação de uma zeólita com poros grandes e canais unidirecionais devido à sua dimensão e rigidez conformacional, propiciando a acomodação do cátion nos canais da zeólita.

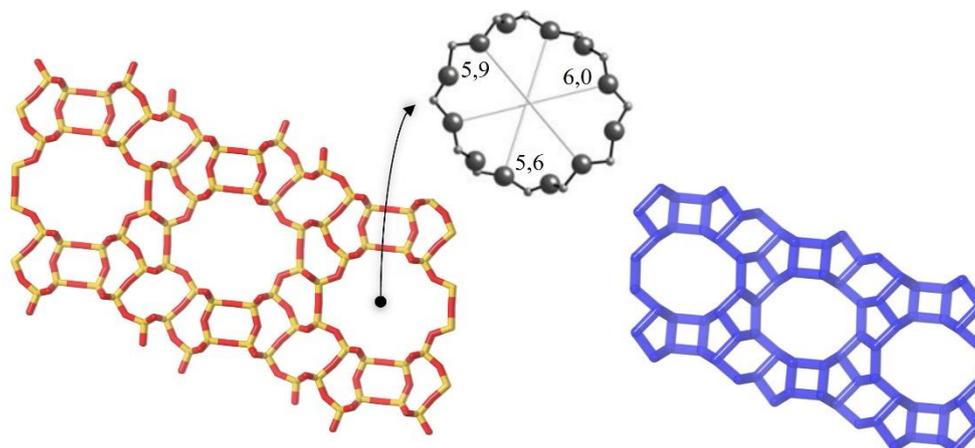


Figura 36. Zeólita **MTW** com seu sistema de poros grandes (12MR) e canais unidirecionais.

Fonte: Adaptado.²³

Considerada uma estrutura padrão (*default structure*), a zeólita **MTW** é conhecida por cristalizar com uma variedade de cátions imidazólio. É reconhecido que cátions de natureza volumosa e rígida, caracterizados por uma forma bem definida, exibem uma tendência a exercer um efeito direcionador específico. Contudo, em virtude da presença de fases altamente estáveis, uma variedade de cátions demonstra cristalizar a **MTW**. Nesse contexto, o agente direcionador age de maneira a ocupar os espaços vazios na estrutura, dispensando essa especificidade, conferindo-lhe, assim, um caráter de estrutura padrão. A literatura sugere que, quando o OSDA não consegue estabelecer uma orientação estrutural específica, uma estrutura padrão capaz de acomodá-lo em seus canais pode ser formada.^{91,92}

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, exibidas na **Figura 37**, mostram a morfologia característica da zeólita **MTW**, manifestando-se na forma de bastões alongados.^{26,93} Além disso, a presença de material amorfo é observada e corroborada pelo difratograma de raios X apresentado na **Figura 35**, que mostra uma leve elevação na linha de base no intervalo de 15-30° (2 θ). Esses resultados sugerem que um tempo de síntese superior a 11 dias a 150 °C pode ser necessário para alcançar uma cristalização completa.

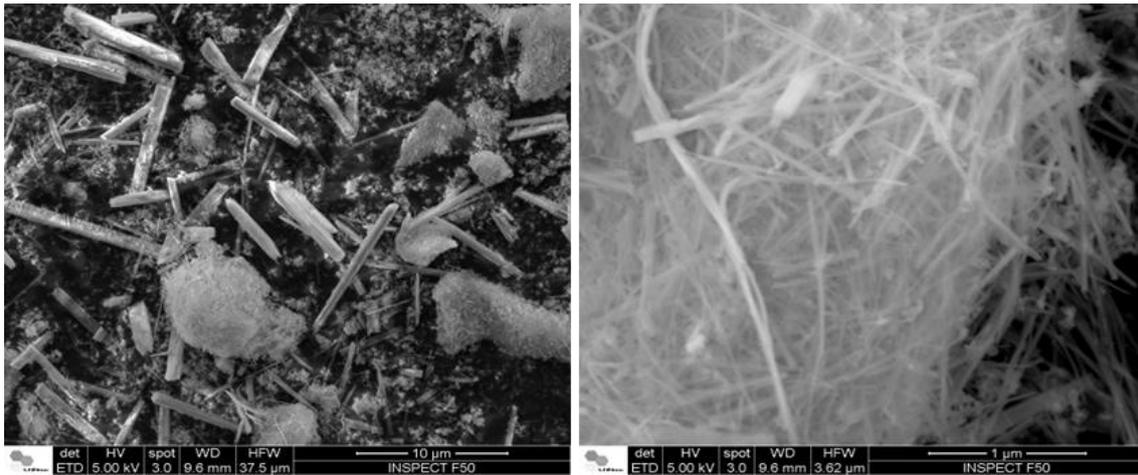


Figura 37. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita **MTW** obtida com OSDA ImFIm.OH2.

A **Figura 38** apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão da zeólita **MTW**. Na subfigura **a)**, é evidenciado o alto grau de ordenamento e a morfologia de bastões alongados. As subfiguras **b)** e **c)** mostram o crescimento unidirecional dos canais da zeólita, enquanto em **d)** é possível visualizar a abertura dos poros.

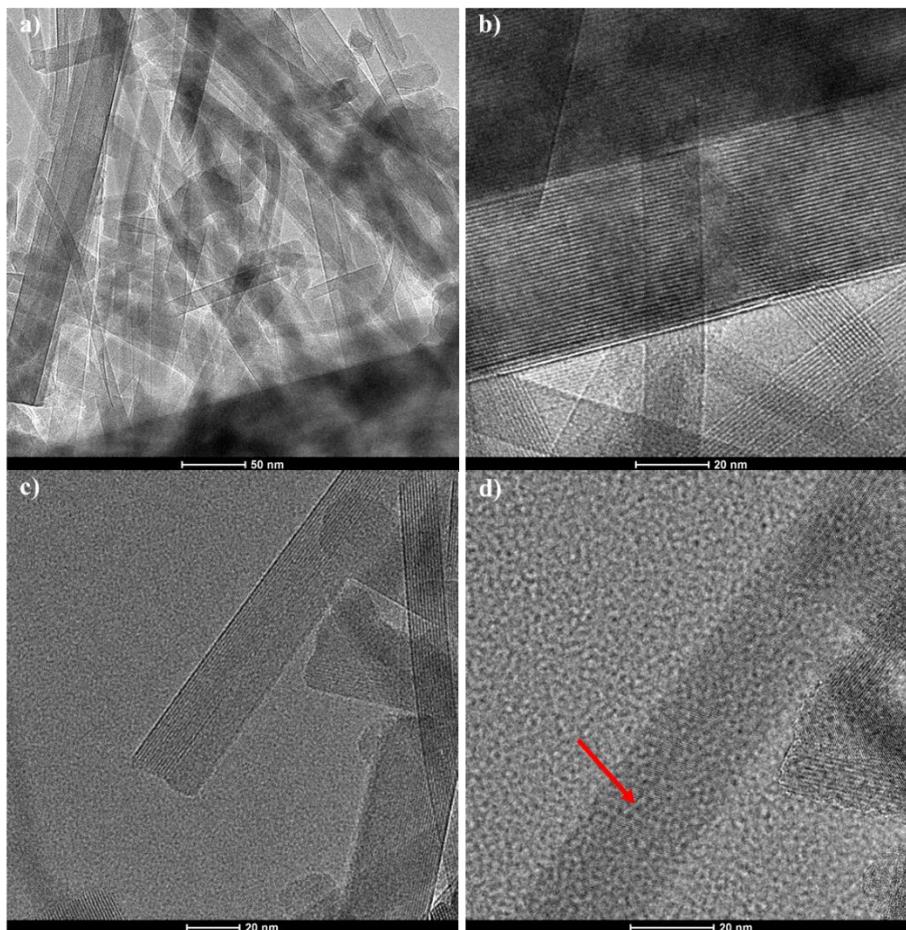


Figura 38. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **MTW**.

A amostra foi submetida a análise de adsorção de N_2 , e a isoterma obtida, apresentada na **Figura 39**, revelou uma combinação de características dos tipos I e IV. Isso é um indicativo de materiais microporosos com mesoporosidade interpartícula.⁹⁴ A área específica (S_{BET}) calculada foi de $48,5 \text{ m}^2/\text{g}$, um valor relativamente baixo para materiais zeolíticos. No entanto, esse resultado era esperado devido à presença do OSDA nos poros da estrutura cristalina da **MTW**, resultando no bloqueio do acesso das moléculas de N_2 .

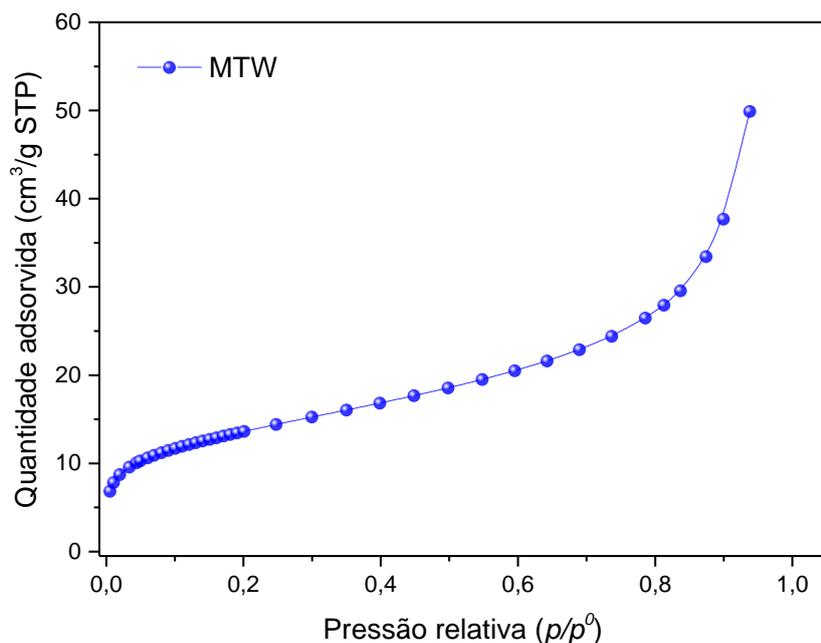


Figura 39. Isotherma de adsorção de N_2 da zeólita **MTW** contendo o OSDA ImFIIm.OH2.

A **Figura 40** apresenta a isoterma de adsorção de CO_2 da zeólita **MTW** contendo o cátion direcionador em seus canais. É possível verificar que ocorre adsorção de CO_2 no material, entretanto sua capacidade de adsorção é reduzida quando comparado a adsorção em zeólitas **MTW** calcinadas. Por exemplo, estudos anteriores como o de Wen *et al.*, relataram uma capacidade de adsorção de $0,8 \text{ mmol/g}$ a 1 bar de CO_2 para zeólitas **MTW** calcinadas contendo Mg,⁹⁵ enquanto neste trabalho, a máxima capacidade de adsorção de CO_2 atingida foi de $\sim 0,18 \text{ mmol/g}$ a 10 bar de pressão do gás. Esse resultado endossa os obtidos por adsorção de N_2 no que diz respeito a obstrução dos canais da **MTW** pelos cátions orgânicos ocluídos.

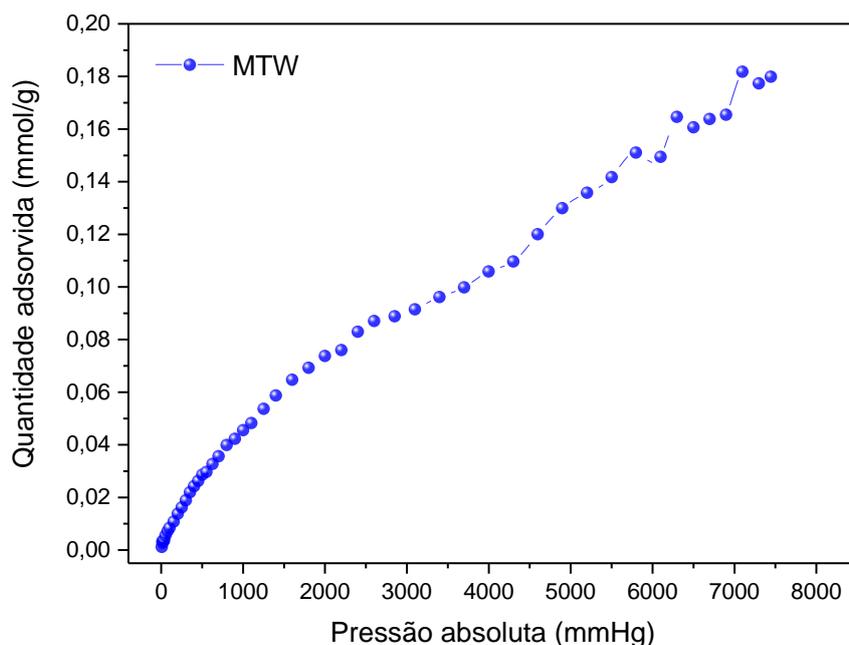


Figura 40. Isoterma de adsorção de CO₂ da zeólita **MTW** contendo o OSDA ImFIm.OH₂.

A amostra em questão foi submetida à técnica de termogravimetria com o objetivo de investigar os eventos relacionados à perda de massa. Entretanto, os resultados obtidos revelaram uma discrepância em relação ao padrão esperado, tornando-se necessário repetir a análise em uma etapa subsequente.

A integridade do cátion direcionador na estrutura da zeólita **MTW** foi investigada por RMN de ¹³C no estado sólido, conforme apresentado na **Figura 41**, em conjunto com o espectro de ¹³C do OSDA ImFIm.Br₂. Os deslocamentos químicos de ¹³C observados para a zeólita **MTW** coincidem com os do OSDA ImFIm.Br₂, indicando que o cátion permanece intacto nos canais da zeólita.

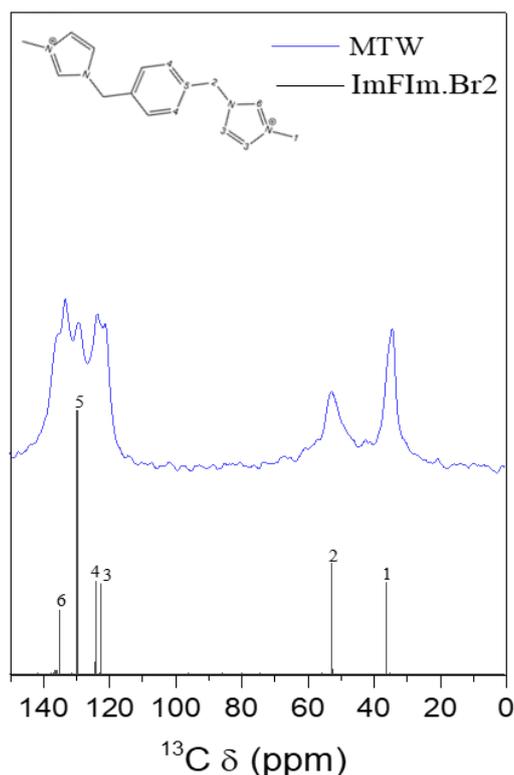


Figura 41. Espectros de RMN de ^{13}C da zeólita **MTW** obtida com OSDA ImFIm.OH2.

A análise elementar de CHN da zeólita **MTW**, apresentada na **Tabela 8**, reforça o observado por RMN ^{13}C . Embora a razão C/N obtida seja ligeiramente maior do que a razão C/N do cátion direcionador (conforme indicado entre parênteses), é possível sugerir que o cátion permanece predominantemente intacto nos poros do material. A diferença observada indica uma possível decomposição parcial do OSDA durante o processo de síntese.

Tabela 8. Análise elementar de CHN da zeólita **MTW** e razão molar C/N calculada.

Amostra	%C	%H	%N	C/N
MTW	4,9	0,8	1,2	4,8 (4,0*)

* Razão C/N teórica do cátion direcionador.

O ambiente químico dos átomos de Si na zeólita **MTW** foi estudado por RMN de ^{29}Si , exibido na **Figura 42**. É possível observar três deslocamentos químicos principais no intervalo de -100 a -120 ppm, os quais são característicos de sinais Q^4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$] em entornos completamente silícicos. Também é possível observar um ombro de baixa intensidade em -98 ppm, o qual corresponde a espécies Q^3 , ou seja, Si em ambientes $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ ou $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}^-]$, evidenciando uma parcela pequena de defeitos de conectividade na **MTW**.

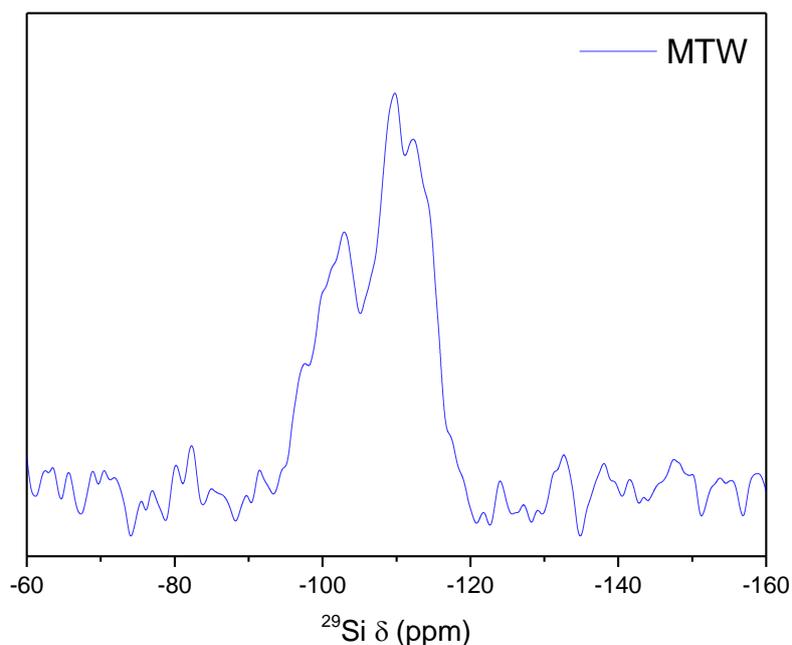


Figura 42. Espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita **MTW** obtida com o OSDA ImFIm.OH2.

O ambiente químico dos átomos de flúor na zeólita **MTW** foi estudado por RMN de ^{19}F e o espectro obtido está apresentado na **Figura 43**. É possível observar um sinal intenso em -77 ppm^{96} característico de flúor ocluído em cavidades de zeólitas puramente silícicas. Outros sinais, como aqueles que se encontram em cerca de -130 ppm , são conhecidos por serem impurezas, provavelmente relacionados a Si hexacoordenado que aparece no intervalo de -90 a -160 ppm^{97} .

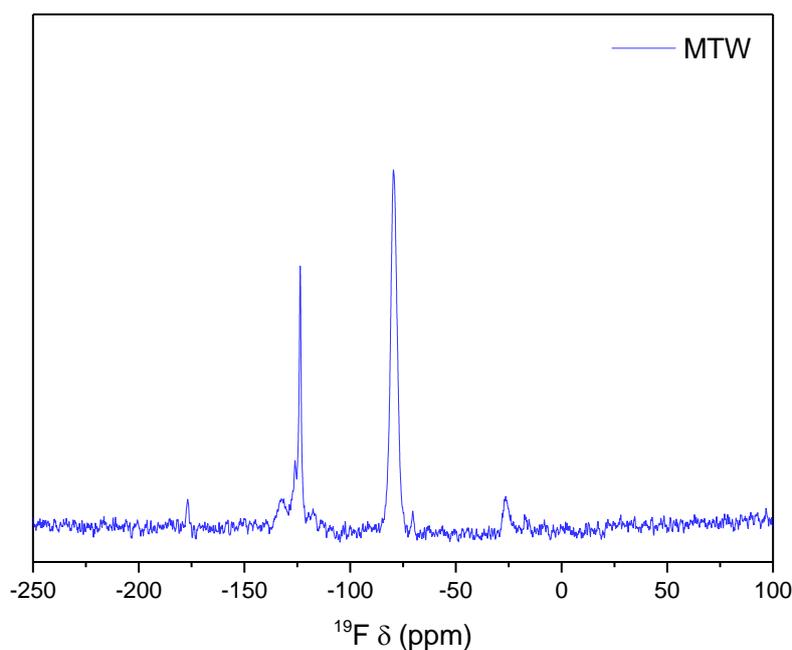


Figura 43. Espectro de RMN ^{19}F da zeólita **MTW** obtida com o OSDA ImFIm.OH2.

5.2.2 Caracterizações da zeólita SSZ-31 (*STO) obtida pelo emprego do OSDA AmFam.OH2

Os padrões de difração de raios X das sínteses obtidas utilizando o cátion direcionador AmFam.OH2 são apresentados na **Figura 44**. Os difratogramas revelam a formação da zeólita com topologia *STO, com a composição que apresentou maior cristalinidade obtida com uma razão $H_2O/Si = 10$ e um tempo de síntese de 7 dias (**Figura 44a**). Essa amostra foi utilizada em todas as caracterizações subsequentes.

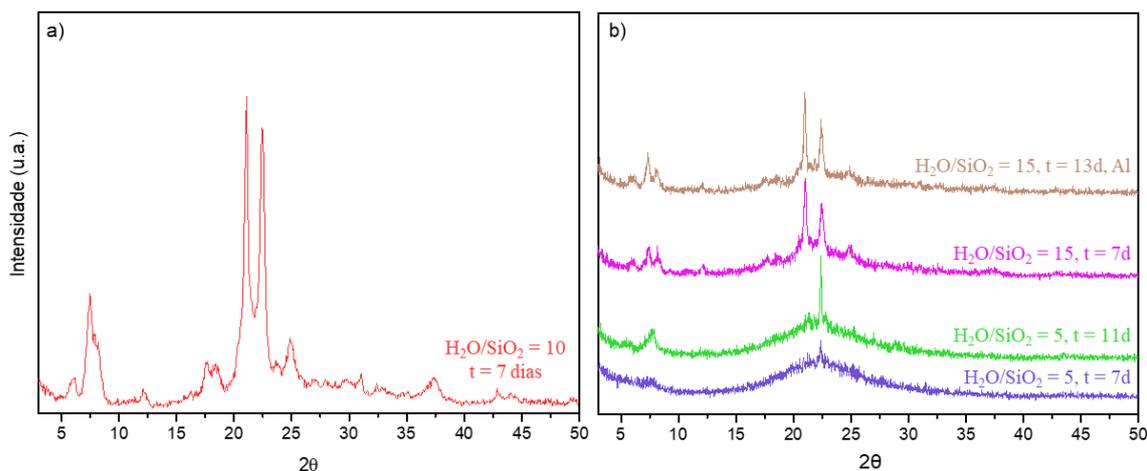


Figura 44. Difratogramas de raios X das sínteses puramente silícicas realizadas empregando o cátion do AmFam.OH2 como OSDA. Em **a)** razões $H_2O/SiO_2 = 10$ e $t = 7$ dias. Em **b)** razões $H_2O/SiO_2 = 5$ e $t = 7$ dias (azul), $H_2O/SiO_2 = 5$ e $t = 11$ dias (verde), $H_2O/SiO_2 = 15$ e $t = 7$ dias (rosa) e $H_2O/SiO_2 = 15$, $t = 13$ dias e razão $Si/Al = 25$ (marrom).

Para a mesma composição de gel, um tempo de síntese prolongado para 11 dias, resultou em um material amorfo. Essa não cristalização pode estar associada a uma queda de energia ocorrida em algum momento entre o 8° e o 10° dia de síntese, podendo ter ocasionado a dissolução da zeólita. Além disso, a divisão de géis tão concentrados em duas autoclaves pode não ser a melhor estratégia, pois torna difícil garantir a homogeneidade da amostra, resultando em incertezas quanto às reais composições de cada gel.

Nas amostras com razões H_2O/Si de 5 e 15 (**Figura 44b**), as reflexões características da zeólita *STO não são claramente visíveis, indicando uma menor cristalinidade comparada à síntese realizada com $H_2O/Si = 10$. Além disso, pode-se observar que as reflexões entre 5 e 10° (2θ) no difratograma da **Figura 44a** se encontram sobrepostas, enquanto em outras amostras elas se apresentam separadas. Isso é um forte indício da presença de diferentes polimorfos da fase *STO. Na **Figura 44b** também pode

ser verificado que o padrão de reflexões obtido para a síntese contendo alumínio em sua composição correspondem a *STO, mas a inserção de alumínio na estrutura zeolítica não foi efetiva, o que foi posteriormente comprovado por RMN de ^{27}Al .

A zeólita SSZ-31, com topologia *STO, é conhecida por pertencer ao grupo das zeólitas desordenadas, também chamado de intercrescimento, e geralmente se apresenta na forma de pelo menos quatro polimorfos. Apresenta poros formados por anéis de 12 membros e um sistema de canais unidirecionais, conforme ilustrado na **Figura 45**.⁹⁸

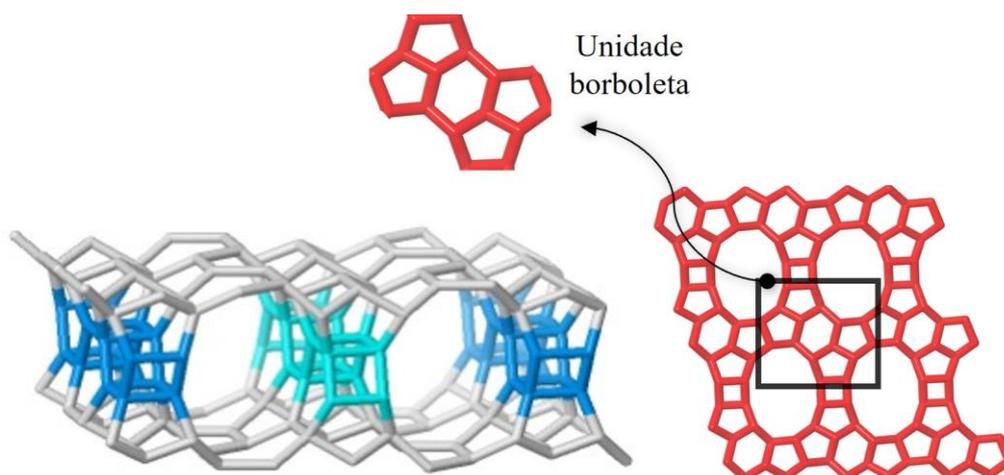


Figura 45. Zeólita *STO com seu sistema de poros grandes (12MR) e canais unidirecionais.

Fonte: Adaptado.²³

O cátion direcionador do AmFAM.OH2 foi previamente empregado na síntese da zeólita SSZ-43 (*Standard Oil Synthetic Zeolite - forty-five*), conforme relatado por Zones *et al.*, em composições de borossilicato e aluminossilicato. A SSZ-43 é uma zeólita que apresenta forte competição com a fase *STO em resposta à ação de outros OSDAs. Ambas as zeólitas, SSZ-43 e *STO, são formadas pela conectividade de unidades estruturais denominadas “borboletas” (conforme ilustrado na **Figura 45**). Além disso, tanto a SSZ-43 quanto a *STO competem com a zeólita SSZ-35 (*Standard Oil Synthetic Zeolite - thirty-five*), que possui topologia STF (SSZ-35 (*thirty-five*)). No estudo conduzido por Zones, o OSDA AmFAM.OH2 demonstrou uma forte seletividade pela zeólita SSZ-43 em meio básico (OH^-). No entanto, no presente trabalho, observou-se que o AmFAM.OH2 mostrou-se altamente seletivo para a fase *STO quando utilizado em meio fluorídrico. Este resultado ressalta a importância da composição do gel na determinação da fase zeolítica a ser obtida, evidenciando que a escolha do ambiente de

síntese, além do cátion direcionador, pode influenciar significativamente a formação da fase desejada.⁹⁹

A imagem da zeólita, obtida por microscopia eletrônica de varredura e apresentada na **Figura 46**, revela a morfologia de placas retangulares e cristais alongados característicos da fase *STO.¹⁰⁰

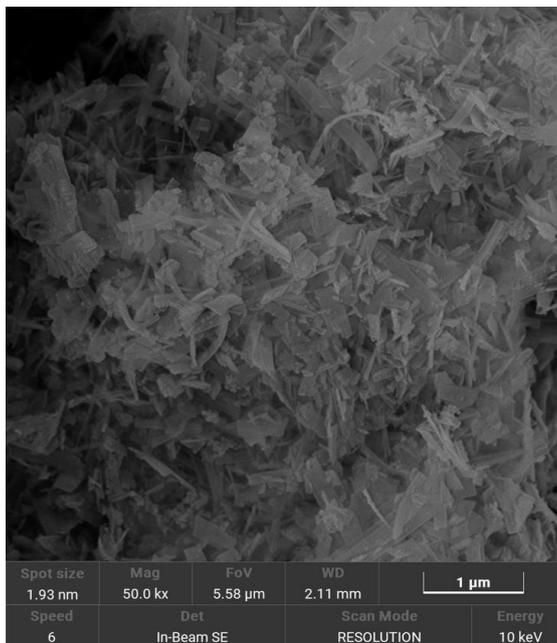


Figura 46. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da zeólita *STO obtida com OSDA AmFam.OH2.

A **Figura 47** exibe a isoterma de adsorção de N_2 associada a zeólita *STO, manifestando uma combinação de isotermas dos tipos I e IV, indicativa de materiais microporosos com mesoporos interpartículas.⁹⁴ A área específica (S_{BET}) calculada foi de $69,1 \text{ m}^2/\text{g}$, uma medida considerada baixa mas coerente com as expectativas devido à presença do cátion direcionador nos poros do material.

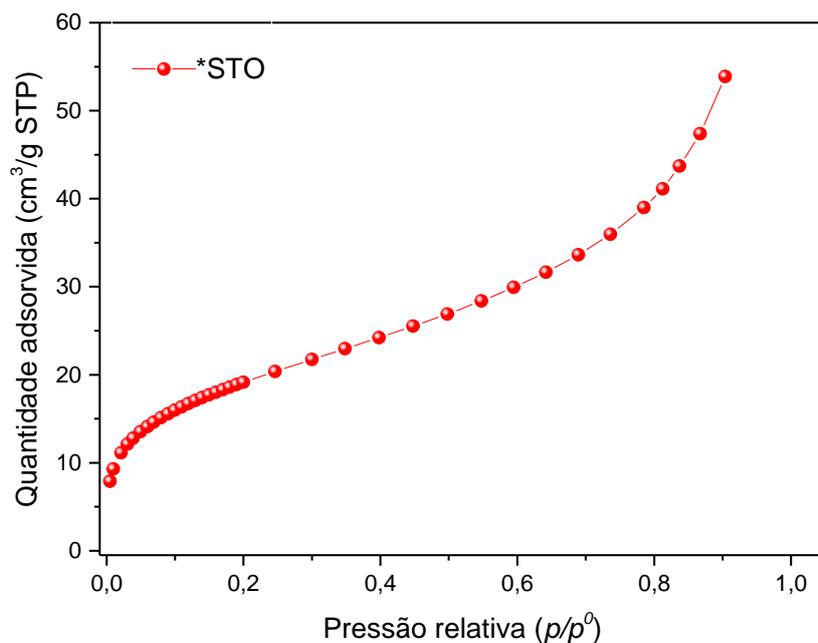


Figura 47. Isoterma de adsorção de N_2 da zeólita ***STO** contendo o OSDA AmFam.OH2.

A **Figura 48** exibe a isoterma de adsorção de CO_2 para a zeólita ***STO** contendo o OSDA AmFam.OH2. A zeólita apresentou uma adsorção de CO_2 de $\sim 0,75$ mmol/g, a qual é superior ao valor obtido para a zeólita **MTW**, refletindo às diferenças de espaço interno das estruturas porosas. A área específica (S_{BET}) da ***STO** se mostrou superior à da **MTW**, o que endossa os resultados de adsorção de CO_2 .

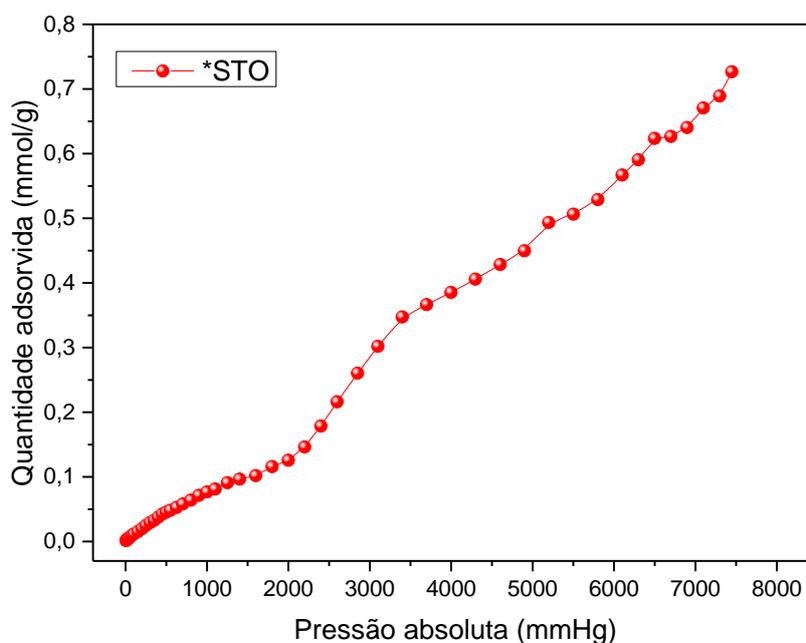


Figura 48. Isoterma de adsorção de CO_2 da zeólita ***STO** contendo o OSDA AmFam.OH2.

A análise termogravimétrica da zeólita *STO, apresentada na **Figura 49**, revela os eventos de perda de massa associados a dessorção da água adsorvida nos poros da zeólita e decomposição do conteúdo orgânico ocluído. Três eventos de perda de massa são observados entre 200 e 800 °C, os quais são referentes às diferentes etapas de decomposição do OSDA. Como a zeólita *STO é composta tipicamente por misturas de polimorfos, não é possível descartar que a decomposição do OSDA em diferentes polimorfos ocorra em temperaturas distintas. O empacotamento calculado correspondeu a um total de 3 cátions por célula unitária.

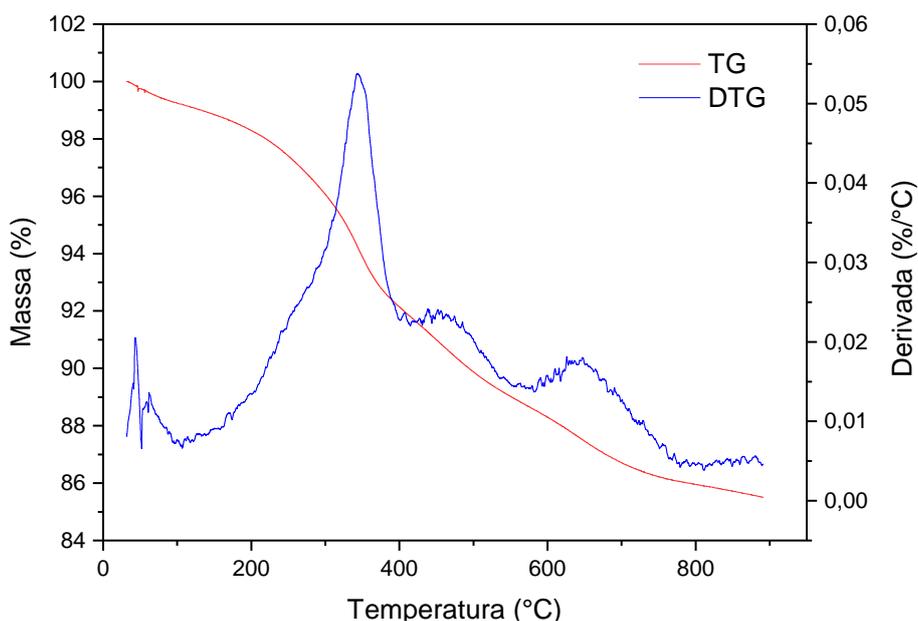


Figura 49. Análise termogravimétrica da zeólita *STO contendo o OSDA AmFam.OH2.

O espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido, apresentado na **Figura 50**, apresenta os deslocamentos químicos obtidos para a zeólita *STO e coincidem com os deslocamentos obtidos para o OSDA AmFam.Br2. Este resultado confirma a integridade do OSDA AmFam.OH2 no interior da estrutura zeolítica.

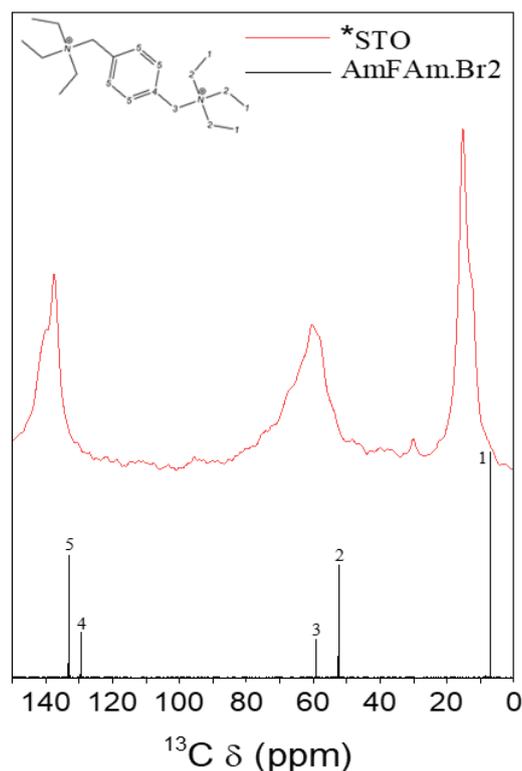


Figura 50. Espectros de RMN de ^{13}C da zeólita *STO obtida com o OSDA AmFAM.OH2 e do OSDA AmFAM.Br2.

Os resultados obtidos a partir da análise elementar CHN estão apresentados na **Tabela 9**. Pode-se observar que a relação C/N calculada para a zeólita *STO está próxima ao valor teórico (apresentado entre parênteses na tabela), indicando que o OSDA se encontra majoritariamente intacto dentro da zeólita, reforçando os resultados de RMN de ^{13}C e a baixa área específica.

Tabela 9. Análise elementar de CHN da zeólita *STO e razão molar C/N calculada.

Amostra	%C	%H	%N	C/N
*STO	9,2	1,5	1,0	10,4 (10,0 ^a)

^aRazão C/N teórica do cátion direcionador.

O espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita *STO é apresentado na **Figura 51**. Em geral, zeólitas de alto teor de sílica apresentam um número muito baixo de defeitos de conectividade quando sintetizadas em meio fluorídrico. Isso pode ser confirmado a partir dos deslocamentos químicos de ^{29}Si obtidos para a zeólita *STO. Em casos de zeólitas pura sílica, silício tetracoordenado $\text{Si}[\text{OSi}]_4$, ou Q^4 , é encontrado em deslocamentos que variam de -105 a -120 ppm. Uma discreta ressonância pode ser verificada em torno de -101 a -103 ppm, indicando a presença de grupos Q^3 referentes a espécies de silício

envolto a defeitos de conectividade, ou seja, $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{OH}]$ ou $\text{Si}[(\text{OSi})_3\text{O}^-]$. Não se observa a presença de silício pentacoordenado na região de -120 a -150 ppm.

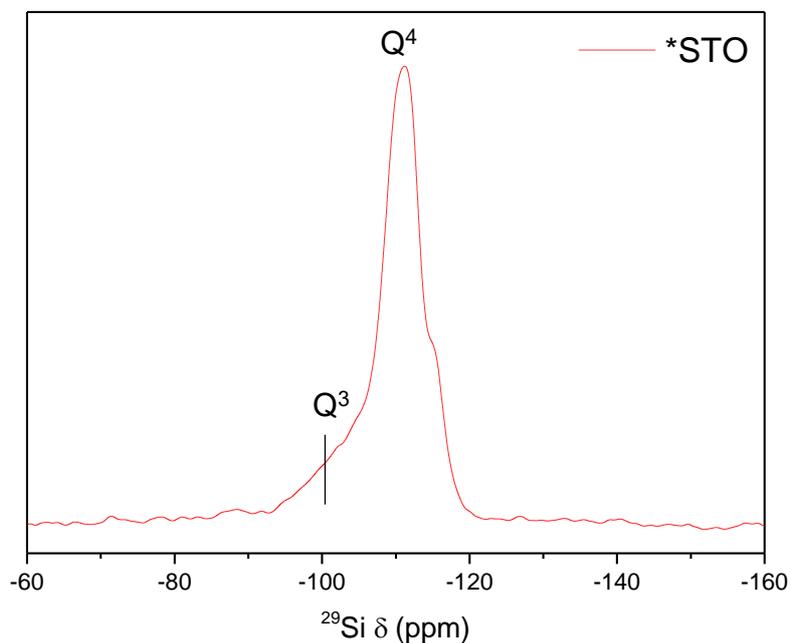


Figura 51. Espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita ***STO** obtida com o OSDA AmFam.OH2.

Finalmente, o espectro de RMN de ^{19}F , apresentado na **Figura 52**, revela o ambiente químico dos ânions F^- na zeólita ***STO**. Dois sinais principais são observados: um de maior intensidade em -66 ppm seguido de outro de menor intensidade, que são característicos de fluoreto ocluído em cavidades puramente silícicas. Ainda, observam-se outros sinais em torno de -120 a -134 ppm, que são conhecidos por serem impurezas, provavelmente Si hexacoordenado e/ou F^- livre que aparecem no intervalo de -90 a -160 ppm.⁹⁸

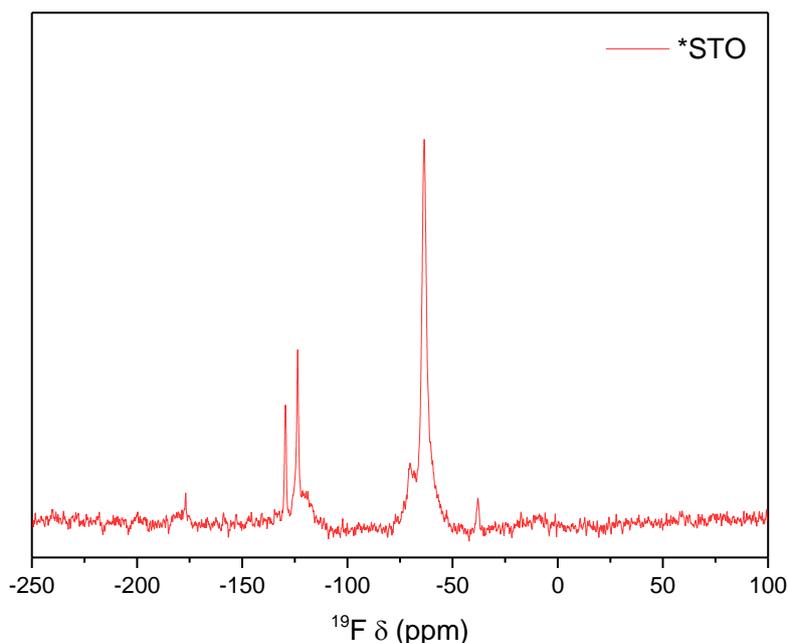


Figura 52. Espectro de RMN de ^{19}F da zeólita *STO obtida com o OSDA AmFam.OH2.

5.2.3 Caracterizações dos germanossilicatos

Os resultados obtidos para as sínteses conduzidas empregando GeO_2 estão detalhados na **Tabela 10**. Todos os OSDAs utilizados foram eficazes em orientar a formação de estruturas zeolíticas específicas, com razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ iguais a 5 e tempos de síntese de 11 dias. Em particular, a zeólita **BEC (Beta polimorfo C)**, sintetizada com o OSDA ImBFIm.OH2, foi replicada empreendendo quantidades progressivamente reduzidas de GeO_2 para determinar em que medida a formação da zeólita **BEC** poderia ser mantida. Todas estas informações estão contidas na **Tabela 10**.

Tabela 10. Resultados das sínteses de germanossilicatos em meio fluorídrico.

OSDA	$\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Tempo (dias)	Fase
ImFIm.OH2	5	5	11	UWY
	5			BEC
ImBFIm.OH2	10	5	11	BEC
	20			MTW
	35			MTW
AmFam.OH2	5	5	11	STAG-1

OSDA	SiO ₂ /GeO ₂	H ₂ O/SiO ₂	Tempo (dias)	Fase
AmBFam.OH2	5	5	11	BEC

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos mediante o emprego dos OSDAs **ImFIm.OH2** e **AmFam.OH2** estão apresentados na **Figura 53**. Os padrões de difração obtidos correspondem à zeólita **UWY** (*Mulhouse-twenty*) e ao germanossilicato **STAG-1** (*St. Andrews Germanate-1*), respectivamente.

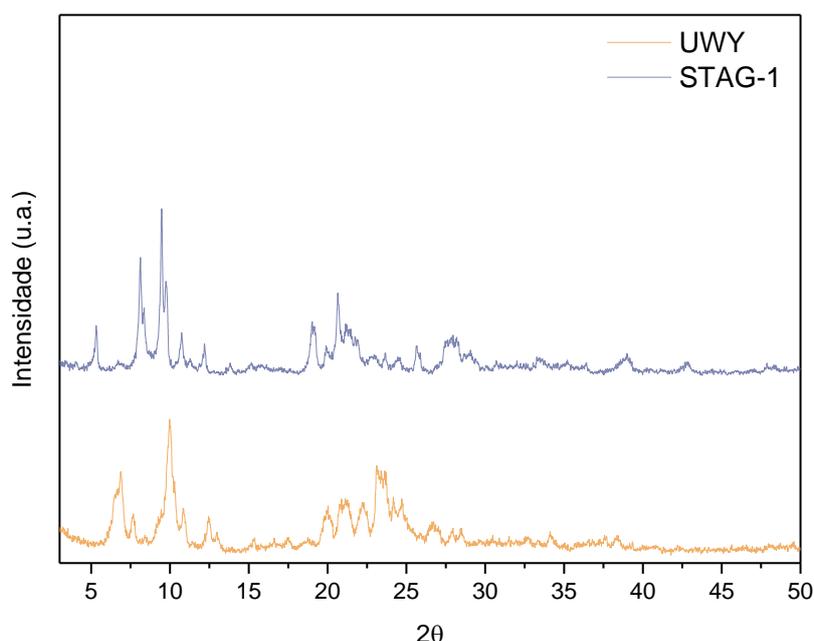


Figura 53. Difratogramas de raios X das sínteses conduzidas com razões SiO₂/GeO₂ = 5 empregando o cátion do ImFIm.OH2 (laranja) e AmFam.OH2 (azul) como OSDAs.

Conforme mencionado anteriormente, a incorporação de germânio nos géis de síntese em meio fluorídrico demonstra uma propensão à formação de unidades de construção D4R. Ambos os materiais sintetizados revelam a presença dessas unidades. A zeólita IM-20 (*Institut Français du Pétrole and University of Mulhouse - twenty*), de topologia **UWY**, apresenta uma estrutura tridimensional composta por canais retos e intercruzados, e poros formados por anéis de 12 e 10 membros, conforme ilustrado na **Figura 54**. Essa zeólita foi previamente sintetizada por Paillaud e colaboradores, utilizando um cátion imidazólio de menor dimensão, o 1-butil-3-metilimidazólio, e uma relação Si/Ge de 1,5.¹⁰¹ A expectativa era obter uma zeólita de poros grandes, dada a dimensão do OSDA ImFIm.OH2. Em contraste, o germanossilicato STAG-1 apresenta uma estrutura bidimensional de canais composta quase exclusivamente por unidades D4R, exibindo uma estrutura interrompida. Essa configuração confere ao STAG-1 uma

baixa densidade de rede, apresentando também baixa estabilidade térmica, associada à tendência das unidades D4R formadas por germânio a se desintegrarem na presença de água.¹⁰²

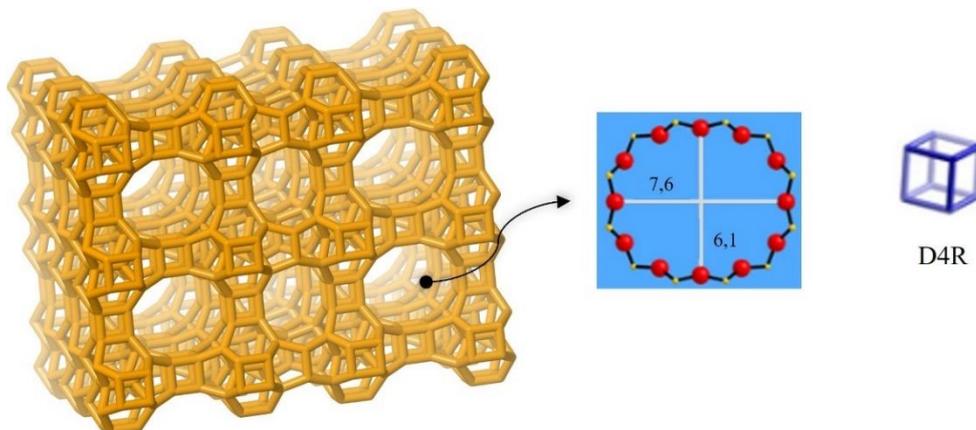


Figura 54. Zeólita UWY com seu sistema de canais tridimensional e unidades de construção D4R.

Fonte: Adaptado.²³

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, e as imagens estão apresentadas na **Figura 55**. A imagem da zeólita IM-20 revela a morfologia característica da topologia UWY (esquerda).¹⁰³ Devido à escassez de publicações relacionadas a síntese do STAG-1, não foi possível identificar claramente a morfologia típica deste material. No entanto, as imagens de MEV sugerem que o material é formado de lâminas empacotadas que unidas dão lugar a um leque.

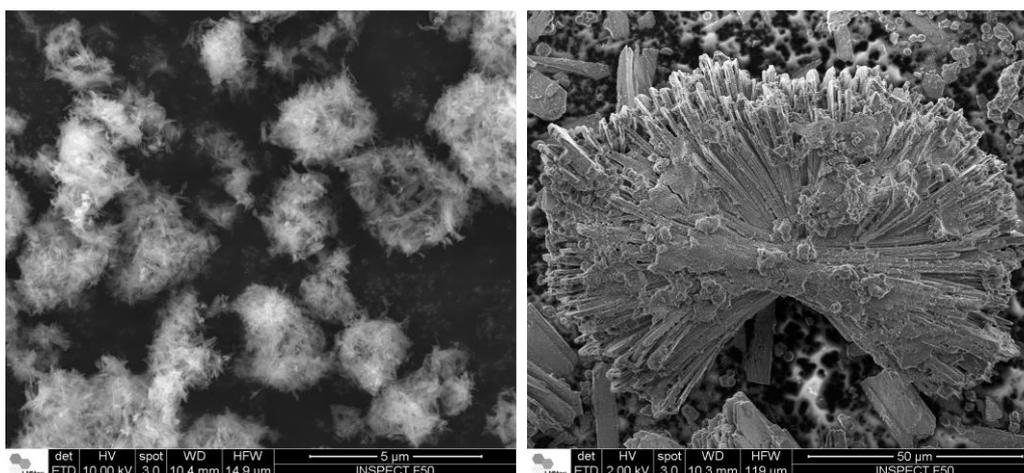


Figura 55. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita UWY (esquerda) e do germanossilicato STAG-1 (direita) obtidos com os OSDAs ImFIm.OH2 e AmFam.OH2, respectivamente.

Com o objetivo de avaliar a composição desses dois materiais, as amostras foram submetidas à técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O mapeamento químico da zeólita UWY, pode ser observado na **Figura 56**. Não foi observada aglomeração dos elementos empregados na síntese, sugerindo uma distribuição homogênea no material.

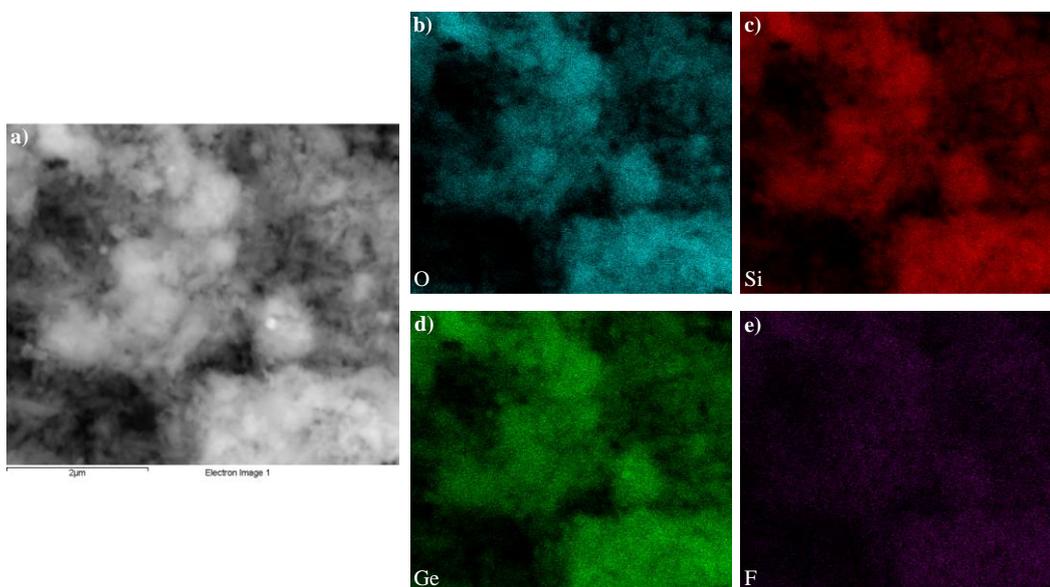


Figura 56: Imagens de MEV-EDS da zeólita UWY.

A **Figura 57** apresenta o mapeamento químico do germanossilicato STAG-1, obtido através da técnica de MEV-EDS. Também foi possível observar uma distribuição uniforme dos elementos, sem formação de aglomerados.

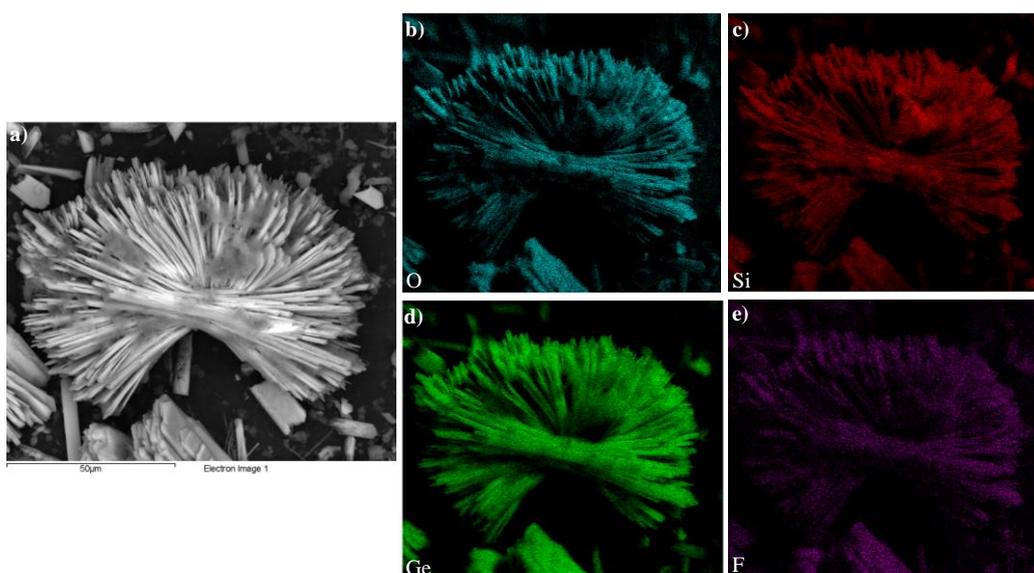


Figura 57: Imagens de MEV-EDS do germanossilicato STAG-1.

A zeólita **UWY** foi submetida à análise de adsorção/dessorção de N_2 , e a isoterma resultante, apresentada na **Figura 58**, apresentou comportamento característico dos tipos I e IV, indicativo de materiais microporosos com mesoporos interpartículas. A área específica (S_{BET}) calculada foi de $76,2 \text{ m}^2/\text{g}$, e o valor reduzido pode ser atribuído ao bloqueio do acesso da molécula de N_2 ao interior da zeólita pelos cátions direcionadores presentes nos seus canais.

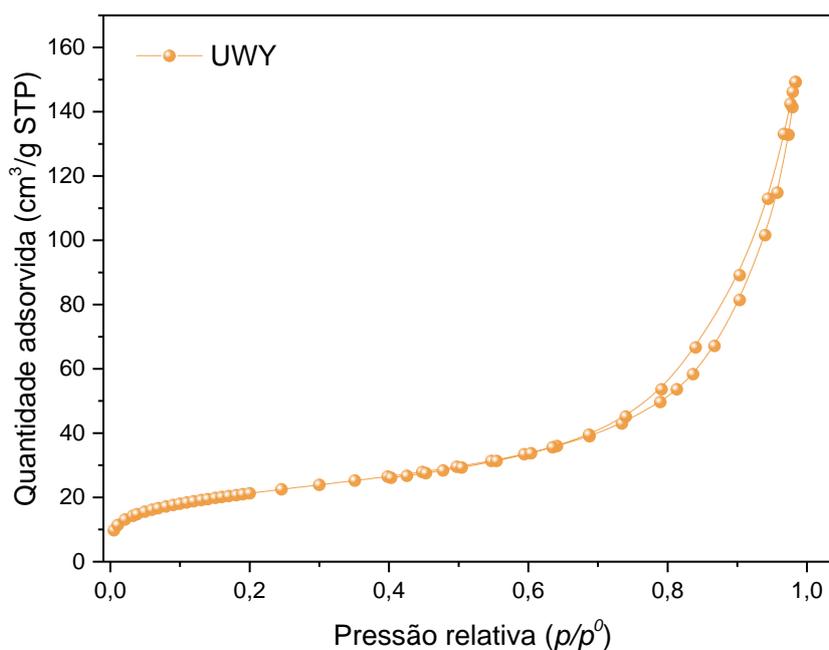


Figura 58. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita **UWY** contendo o OSDA ImFIm.OH2.

Os resultados de termogravimetria das amostras **UWY** e **STAG-1** (**Figura 59**) revelam a presença de uma baixa quantidade de água nos materiais zeolíticos, além de perfis de decomposição do agente direcionador de estrutura em duas e três etapas. A completa decomposição dos cátions orgânicos ocorre em temperaturas superiores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. O empacotamento calculado para a zeólita **UWY** foi de ~ 3 cátions por célula unitária.

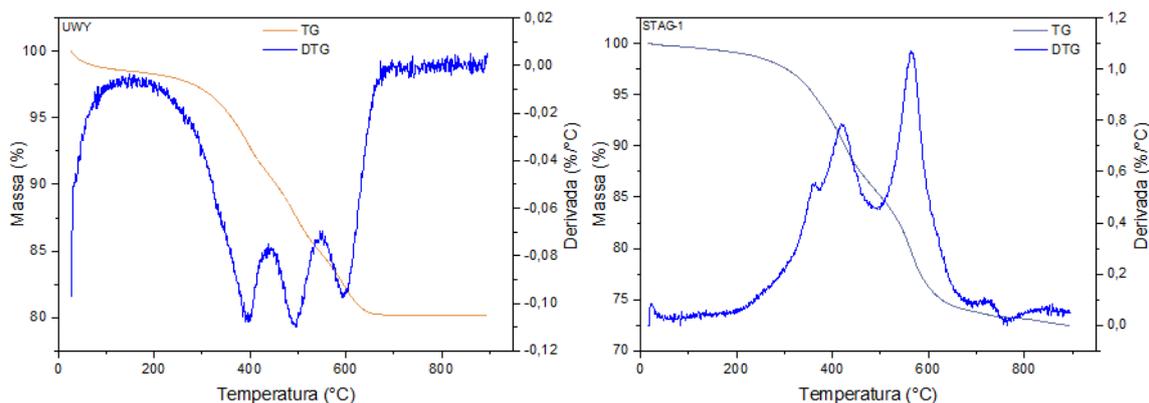


Figura 59. Análise termogravimétrica da **UWY** (esquerda) e **STAG-1** (direita) contendo, respectivamente, os OSDAs **ImFIm.OH2** e **AmFAm.OH2**.

A análise elementar de CHN da zeólita **UWY**, apresentada na **Tabela 11**, revelou que a razão C/N obtida está muito próxima da teórica, indicando que o OSDA **ImFIm.OH2** permanece majoritariamente intacto dentro dos canais da zeólita.

Tabela 11. Análise elementar de CHN da zeólita **UWY** e razão molar C/N calculada.

Amostra	%C	%H	%N	C/N
UWY	11,9	0,8	3,1	4,5 (4,0*)

* Razão C/N teórica do cátion direcionador.

Os difratogramas de raios X das sínteses dos germanossilicatos obtidos com os cátions do **ImBFIm.OH2** e do **AmBFAm.OH2** são apresentadas na **Figura 60**. No difratograma superior, observa-se que os OSDAs **ImBFIm.OH2** (em rosa) e **AmBFAm.OH2** (em verde) demonstraram a capacidade de orientar a formação da estrutura da zeólita **BEC** em razões $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2 = 5$.

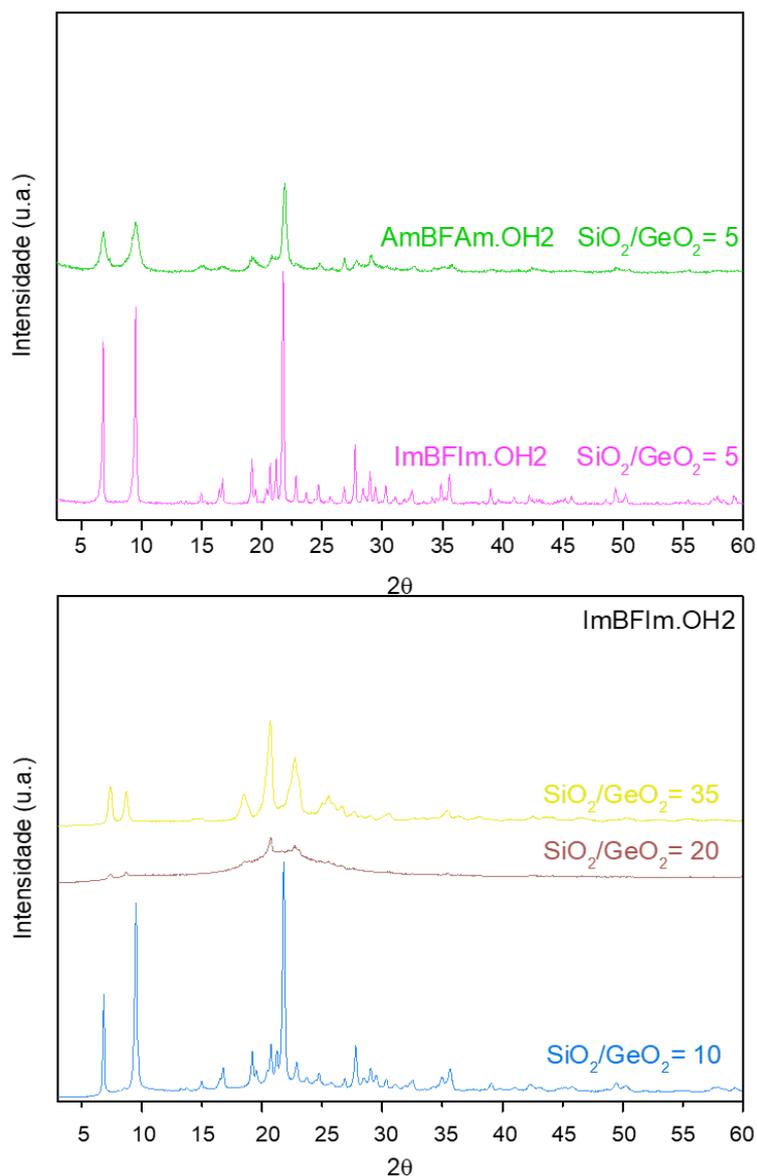


Figura 60. Difratoogramas de raios X das sínteses realizadas empregando o cátion ImBFIm.OH2 e AmBFAm.OH2 em razões SiO₂/GeO₂ = 5 (superior) e com o OSDA ImBFIm.OH2 em razões SiO₂/GeO₂ = 10, 20 e 35 (inferior).

A **BEC** é identificada como o polimorfo C da zeólita beta. A zeólita beta (***BEA**), por sua vez, é composta por dois polimorfos, A e B, geralmente na proporção de 60:40. O diferencial do polimorfo C, que o torna interessante em relação a beta, reside na configuração linear de seus canais tridimensionais formados por anéis de 12 membros (ver **Figura 61**), enquanto na beta, um dos canais assume uma conformação senoidal, o que pode ser um fator limitante para difusão de moléculas maiores. Além disso, destaca-se que o polimorfo C pode ser sintetizado de forma pura, ao passo que os polimorfos A e B são tipicamente encontrados como misturas. Adicionalmente, o polimorfo C também apresenta as SBUs do tipo D4R, ausentes nos polimorfos A e B.¹⁰⁴

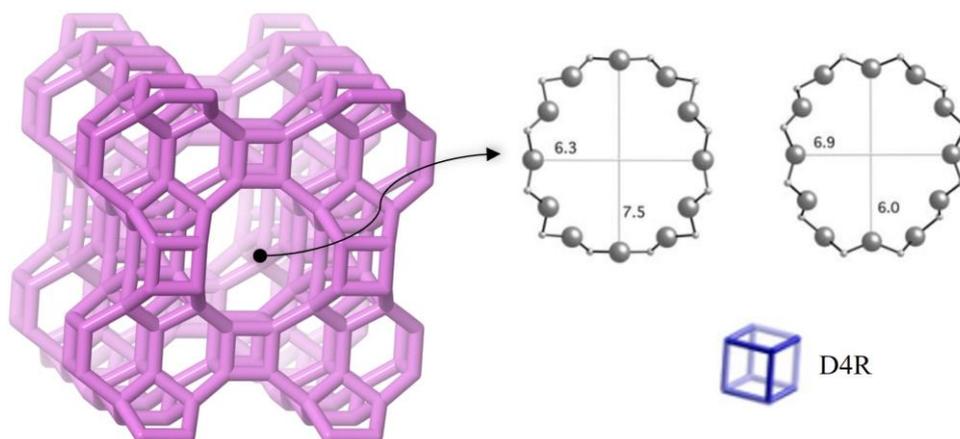


Figura 61. Zeólita BEC (polimorfo C da zeólita beta) com seu sistema de poros grandes (12MR) e canais tridimensionais contendo unidades D4R em sua estrutura.

Fonte: Adaptado.²³

Considerando que a síntese da zeólita **BEC** conduzida com o OSDA ImBFIm.OH2 demonstrou maior cristalinidade, foram conduzidos experimentos reduzindo progressivamente a fração de GeO₂ utilizada a fim de avaliar o efeito direcionador de estrutura do germânio em meio fluorídrico. Conforme evidenciado no difratograma inferior da **Figura 60**, a zeólita **BEC** pode ser formada com razões SiO₂/GeO₂ de até 10 nesse contexto específico. Ao aumentar essa relação para 20, o material resultante se apresenta predominantemente amorfo, exibindo apenas as reflexões iniciais da zeólita **MTW** no intervalo de 20 a 25 (2θ). Para razões SiO₂/GeO₂ iguais a 35, são observadas as reflexões correspondentes à fase **MTW**.

Os resultados das sínteses de germanossilicatos indicam a notável capacidade direcionadora do uso de germânio em meio fluorídrico na orientação das unidades D4R. Em todas as sínteses em que foram adotadas razões SiO₂/GeO₂ iguais a 5, foram formadas fases zeolíticas cujas unidades D4R se fazem presentes, juntamente com estruturas mais abertas, caracterizadas pela presença de canais tridimensionais. À medida que a quantidade de GeO₂ no gel de síntese foi sendo subtraída, a zeólita **BEC** deixou de ser formada, direcionando o crescimento cristalino para a formação da zeólita **MTW**. Entretanto, é possível afirmar que neste caso o germânio é importante para a formação da estrutura da **MTW**, uma vez que, na ausência dele, o resultado foi de um sólido amorfo. Este é um caso em que a combinação de germânio com flúor demonstra um poder direcionador superior em comparação a molécula orgânica. Todos os experimentos realizados com os OSDAs ImBFIm.OH2 e AmBFAm.OH2, exceto aqueles com germânio, culminaram em sólidos amorfos.

Os cátions direcionadores ImBFIm.OH2 e AmBFAM.OH2 representam uma inovação no processo de síntese de zeólitas. O acervo literário revela que apenas o cátion do AmBFAM.OH2 foi utilizado anteriormente na síntese de um titanossilicato amorfo com aplicação em reações de oxidação.¹⁰⁵ Além disso, é relevante destacar que o OSDA mencionado na literatura, que possibilita a síntese da zeólita **BEC** com alto teor de sílica exige um procedimento prolongado, envolvendo vários dias de síntese e múltiplas etapas, realizadas em condições bastante específicas, como o uso de benzeno e exposição à irradiação ultravioleta.¹⁰⁶ Em contraste, os cátions mencionados neste estudo são de fácil preparação, sugerindo, portanto, um potencial promissor para a síntese da zeólita **BEC** com elevado teor de sílica.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita **BEC** sintetizada com o cátion do ImBFIm.OH2, estão apresentadas na **Figura 62**. A morfologia em formato de cruz, característica da zeólita **BEC**, é visível. Além disso, pode ser observado que as condições empregadas resultaram em cristais de tamanho grande.

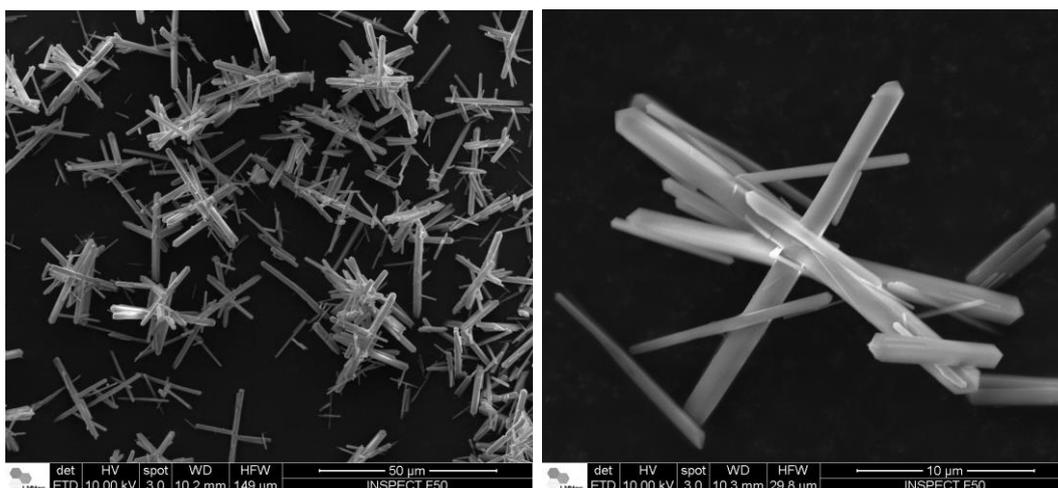


Figura 62. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita **BEC** obtida com o OSDA ImBFIm.OH2.

Por outro lado, as imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita **BEC** sintetizada com o cátion direcionador do AmBFAM.OH2, apresentadas na **Figura 63**, revelam cristais na escala nanométrica, dificultando a identificação precisa da morfologia do material e sugerindo a existência de uma quantidade significativa de defeitos. Esta observação é corroborada pelo difratograma de raios X da amostra (ver **Figura 60**), onde as reflexões aparecem consideravelmente alargadas em comparação com a zeólita **BEC** sintetizada com o OSDA ImBFIm.OH2. A largura das reflexões difratadas está

inversamente relacionada ao tamanho dos cristais. Assim sendo, cristais menores apresentam reflexões mais alargadas em contraste com cristais maiores.

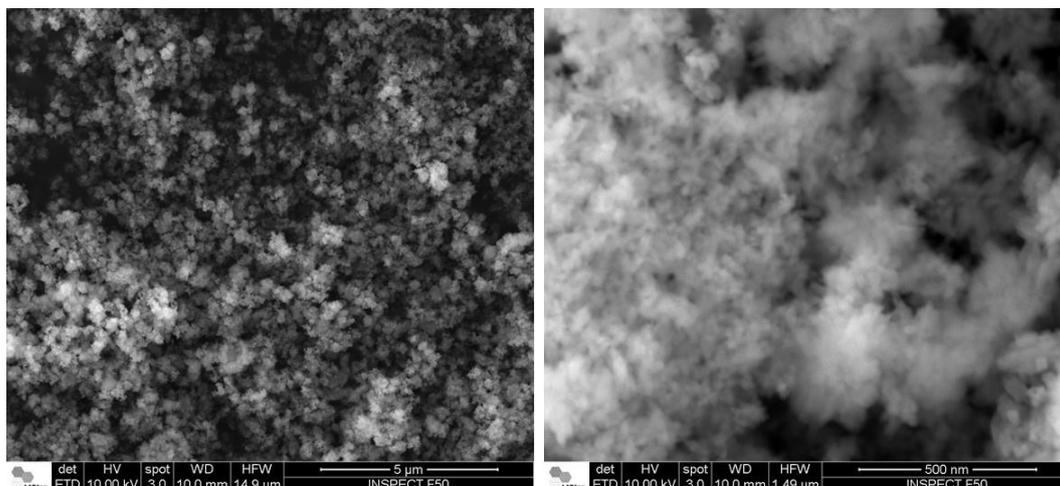


Figura 63. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita **BEC** obtida com o OSDA AmBFam.OH2.

A **Figura 64** apresenta o mapeamento químico da zeólita **BEC** sintetizada com o OSDA AmBFam.OH2, obtido por MEV-EDS. A análise indica a ausência de aglomerados dos elementos empregados na síntese, sugerindo uma distribuição homogênea na zeólita.

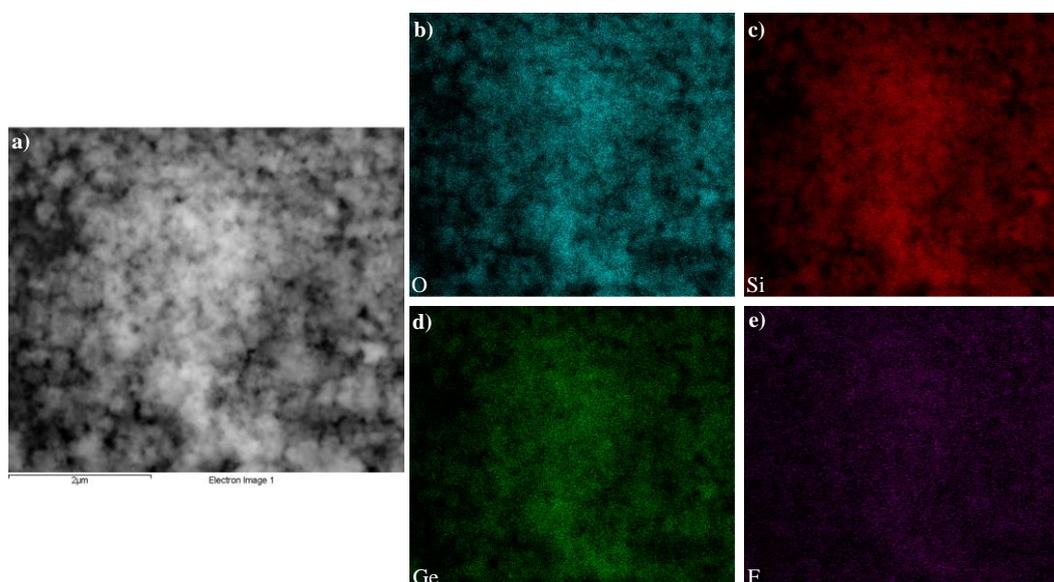


Figura 64: Imagens de MEV-EDS da zeólita **BEC** obtida com o OSDA AmBFam.OH2.

A **Figura 65** apresenta a isoterma resultante da análise de adsorção/dessorção de N_2 da zeólita **BEC** sintetizada com o OSDA AmBFam.OH2. A isoterma revela uma

combinação de características dos padrões de adsorção dos tipos I e IV, indicando a presença de microporos, bem como mesoporos nos espaços interpartículas. A área superficial específica da zeólita (S_{BET}) é de 80,2 m²/g, e o valor reduzido é atribuído à presença do cátion direcionador ocluído nos poros do material.

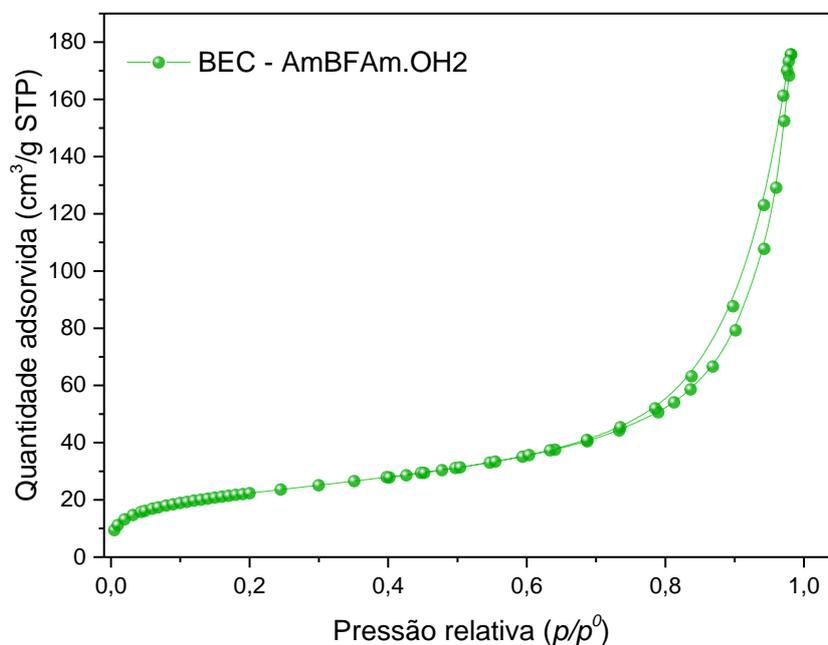


Figura 65. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita **BEC** contendo o OSDA AmBFAM.OH₂.

Os resultados de termogravimetria das amostras de **BEC** obtidas com diferentes OSDAs (**Figura 66**) revelam uma baixa quantidade de água nos materiais obtidos, além de perfis de decomposição do agente direcionador de estrutura em três e duas etapas, sendo que a completa decomposição dos cátions orgânicos ocorre em temperaturas superiores a 600 °C. Embora a estrutura seja a mesma, perfis de decomposição completamente distintos são observados devido aos diferentes OSDAs utilizados em cada caso. Os empacotamentos calculados para as zeólitas **BEC** foram de aproximadamente 1 molécula por célula unitária.

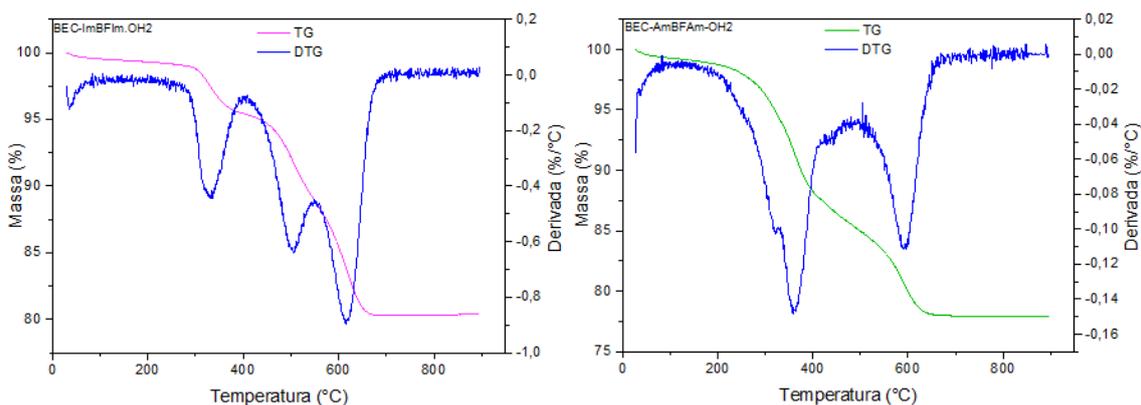


Figura 66. Análises termogravimétricas da zeólita **BEC** contendo, respectivamente, os OSDAs **ImBFIm.OH2** (esquerda) e **AmBFAM.OH2** (direita).

Ambas as amostras de zeólita **BEC** foram submetidas à análise elementar de CHN, cujos resultados estão apresentados na **Tabela 12**. Os dados sugerem que os cátions direcionadores estão predominantemente intactos nos poros, com um desvio que indica uma degradação parcial do cátion orgânico, observada de forma mais significativa na zeólita **BEC** sintetizada com o cátion direcionador **AmBFAM.OH2**.

Tabela 12: Análise elementar de CHN das zeólitas **BEC-ImBFIm.OH2** e **BEC-AmBFAM.OH2** e razão molar C/N calculada.

Amostra	%C	%H	%N	C/N
BEC-ImBFIm.OH2	13,2	0,6	2,7	5,6 (5,5*)
BEC-AmBFAM.OH2	14,4	1,3	1,2	14,0 (13,0*)

* Razão C/N teórica do cátion direcionador.

5.3 Resultados das sínteses realizadas em meio básico

As sínteses realizadas em meio básico obedeceram a seguinte razão molar:



Neste contexto, o aluminato de sódio foi utilizado como fonte de alumínio. Os géis preparados foram distribuídos entre duas autoclaves de aço inox com revestimento interno de teflon. Uma das autoclaves foi mantida em estufa com agitação constante a 40 rpm, enquanto a outra permaneceu estática, ambas a uma temperatura de 150 °C, durante períodos de síntese que variaram entre 4 e 8 dias. Os resultados experimentais estão resumidos na **Tabela 13**.

Tabela 13: Resultados das sínteses realizadas em meio básico utilizando aluminato de sódio como fonte de alumínio.

OSDA	Estufa	Tempo (dias)	Fase
ImFIm.Br2	Agitação	4	Magadiita
	Estático		
ImBFIm.Cl2	Agitação	5	Magadiita
	Estático		
AmFAm.Br2	Agitação	4	AFX + GIS
	Estático		AFX
	Estático ⁽²⁾		CHA
	Estático		GIS + ANA + GME
AmBFAm.Cl2	Agitação	5	GIS
	Estático		GIS + ANA

⁽²⁾ reprodução da síntese.

Os difratogramas de raios X das sínteses em meio básico realizadas com o uso de aluminato de sódio como fonte de alumínio são apresentados na **Figura 67**.

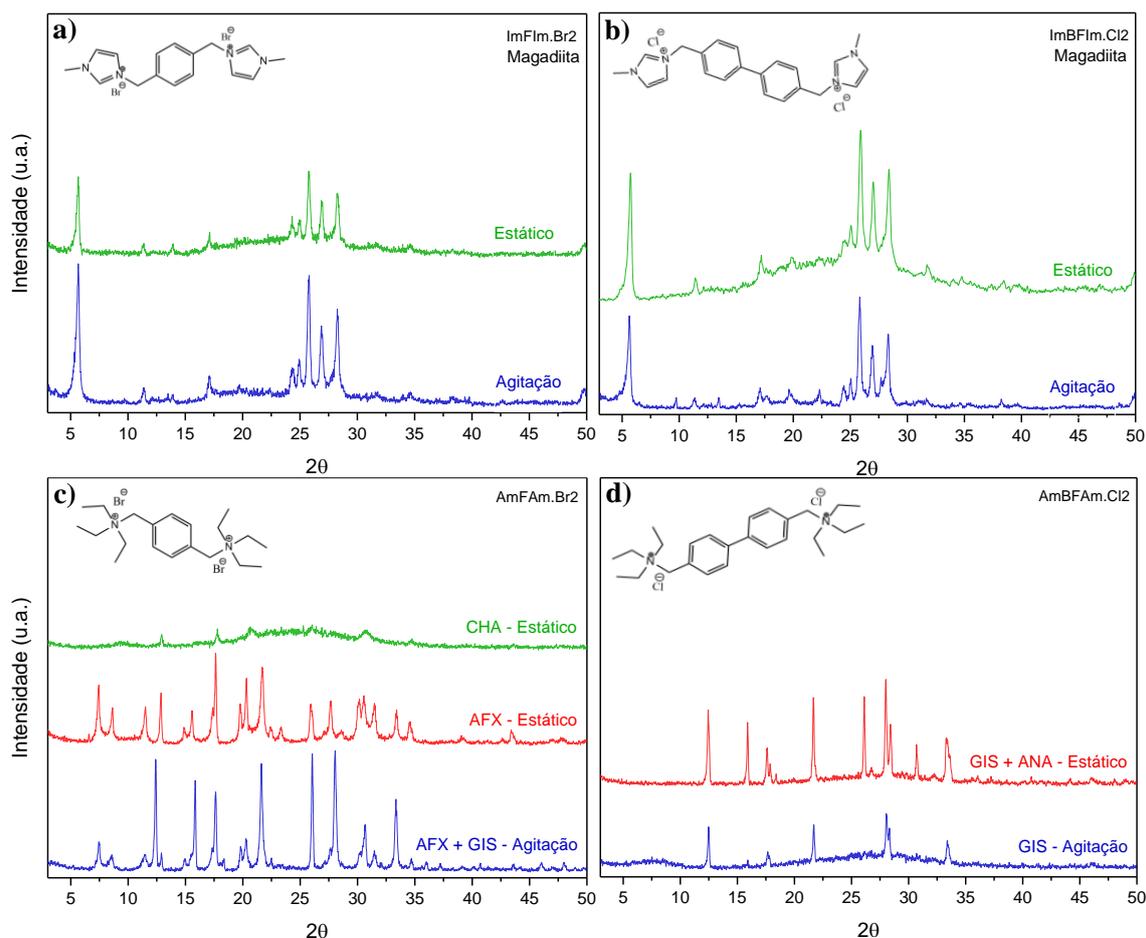


Figura 67. Difratoogramas de raios X das sínteses realizadas em meio básico empregando aluminato de sódio como fonte de alumínio e os OSDAs **a)** ImFIm.Br2, **b)** ImBFIm.Cl2, **c)** AmFAm.Br2 e **d)** AmBFAm.Cl2.

De acordo com os difratogramas, os géis de síntese contendo os OSDAs ImFIm.Br2 e ImBFIm.Cl2 orientaram a estrutura da magadiita tanto em condições de agitação quanto em estático. A magadiita é um silicato lamelar de estrutura bidimensional com elevada relação Si/Al. Sua estrutura é composta por camadas de silicato cristalino separadas entre si por cátions hidratados, como Na^+ (ver **Figura 68**).

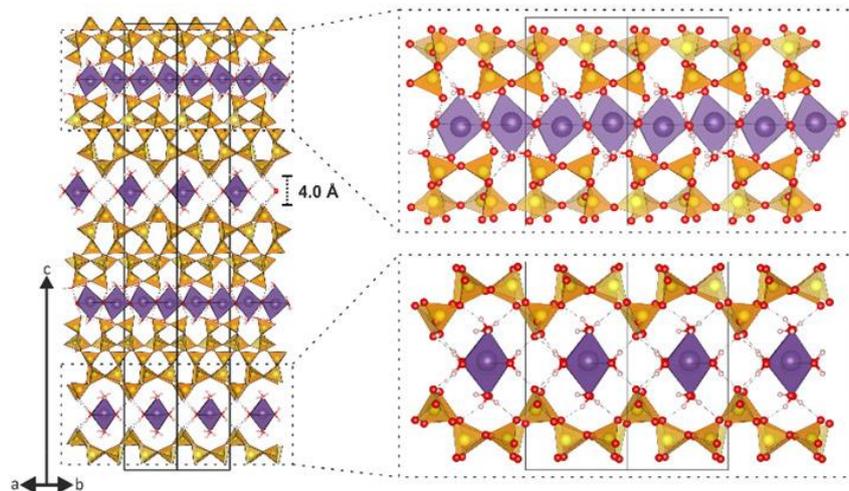


Figura 68: Representação da estrutura cristalina da Na-magadiita.

Fonte: Krysiak.¹⁰⁷

A morfologia do material obtido foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, cujas micrografias são apresentadas na **Figura 69**. Observa-se uma forma característica de placas que se aglomeram em partículas globulares, semelhante a lâminas dobradas.¹⁰⁷

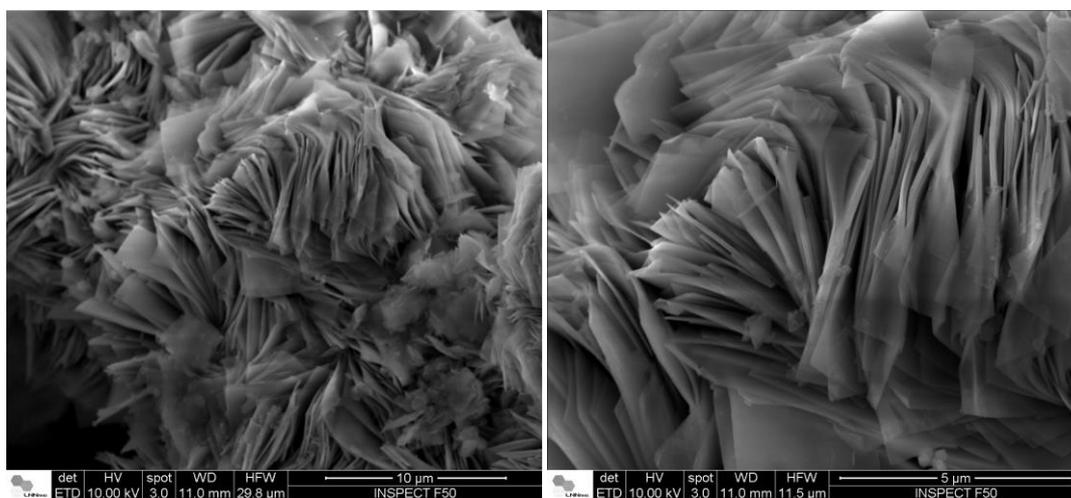


Figura 69. Microscopia eletrônica de varredura da magadiita obtida com o OSDA ImBFIm.Cl2.

No difratograma c) da **Figura 67**, é possível notar que o cátion AmFam.Br2 direcionou a estrutura da zeólita **AFX** (SAPO-*fifty-six* (*Silico-Aluminophosphate-fifty-six*)) na síntese realizada em condições estáticas. Entretanto, a mesma composição resultou em uma mistura de fases entre **AFX** e **GIS** (gismondina) quando a síntese foi realizada em estufa com agitação. A condição que resultou em **AFX** pura foi replicada, mas a fase obtida foi **CHA** com quantidades significativas de material amorfo. A zeólita

AFX, com seus poros pequenos (8MR) e canais tridirecionais, desperta interesse no campo da catálise devido à sua similaridade estrutural com a **CHA**, uma zeólita bem consolidada no mercado. Tanto **AFX** quanto **CHA**, além da zeólita **SFW** (*SSZ-fifty-two* (*Standard Oil Synthetic Zeolite - fifty-two*)), pertencem às famílias ABC-6 e “d6r-only”, cujos padrões estruturais resultam em grandes gaiolas e, conseqüentemente, em áreas internas elevadas acessadas por poros pequenos, como ilustrado na **Figura 70**.^{108,109}

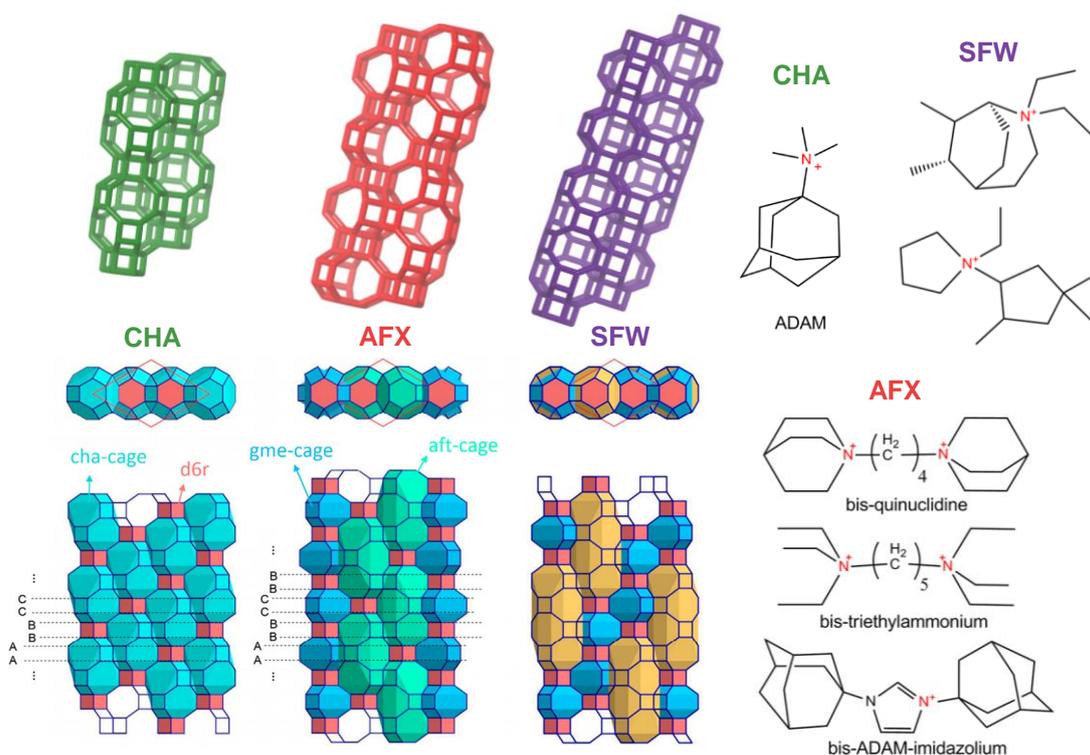


Figura 70. Estrutura das zeólitas **CHA**, **AFX** e **SFW** evidenciando as suas grandes gaiolas e alguns dos cátions já relatados como direcionadores de estrutura.

Fonte: Adaptado.^{23,108}

Alguns cátions de amônio e imidazólio relatados na literatura como OSDAs na síntese dessas estruturas são ilustrados na **Figura 70**. É notável observar que tanto cátions com rigidez estrutural quanto aqueles com maior flexibilidade têm sido capazes de orientar a formação da fase **AFX**. No entanto, o trabalho de Zones, citado anteriormente para a síntese da ***STO**, utilizou o mesmo OSDA empregado neste estudo em meio OH^- e com razões variáveis de Si/Al entre 50 e 300, resultando na zeólita **SSZ-43**. É importante ressaltar que foram utilizadas fontes de sílica e alumina diferentes das utilizadas aqui, bem como condições de síntese distintas, evidenciando mais uma vez a influência da química do gel e das condições de síntese na orientação da estrutura cristalina.⁹⁹

A morfologia associada à fase **AFX** foi confirmada pela imagem de microscopia eletrônica de varredura apresentada na **Figura 71**.

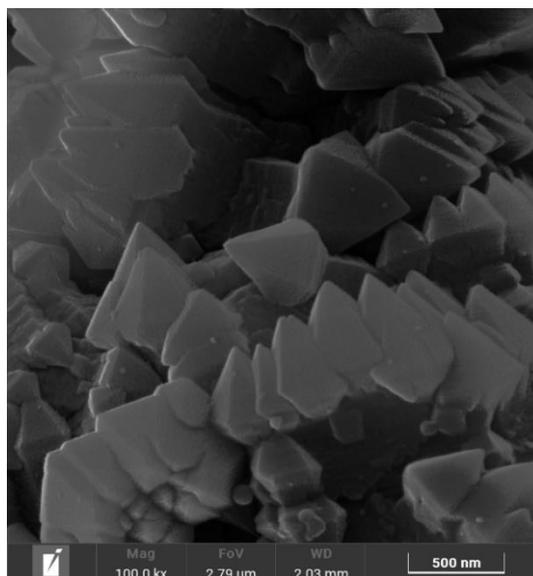


Figura 71. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da zeólita **AFX** obtida com OSDA AmFam.Br2.

A zeólita **AFX** foi submetida a análises de adsorção/dessorção de N_2 e de CO_2 , análise termogravimétrica, RMN de ^{13}C e análise elementar de CHN. A isoterma de adsorção de N_2 resultante (**Figura 72**) exibe características mistas dos tipos I e IV, indicativas de uma estrutura microporosa com mesoporos interparticulares. A área superficial específica (S_{BET}) calculada foi de $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$, um valor significativamente baixo, conforme esperado para um material microporoso com poros de pequena dimensão que contém o cátion direcionador em seus canais. O mesmo pode ser observado na análise de adsorção de CO_2 .

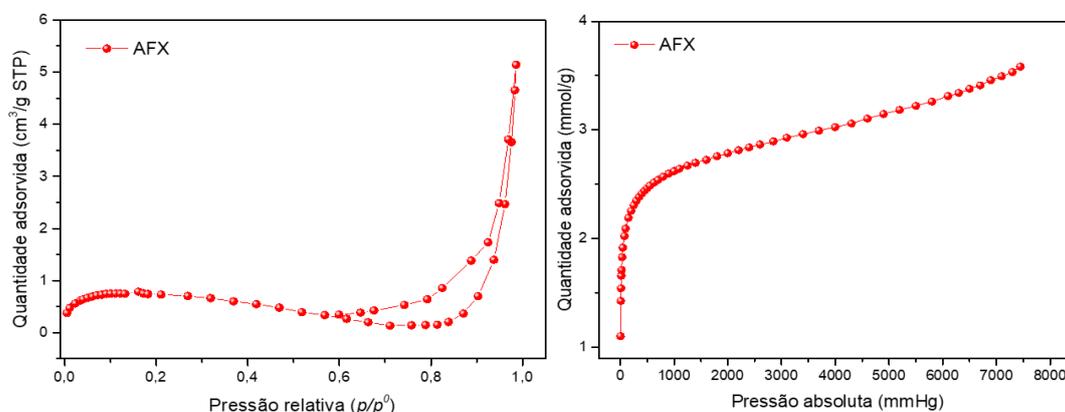


Figura 72. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 (esquerda) e de adsorção de CO_2 (direita) da zeólita **AFX** contendo o OSDA AmFam.Br2.

Os resultados de termogravimetria da amostra de **AFX** encontram-se na **Figura 73**. É possível observar uma grande quantidade de água presente no material, a qual é completamente desorvida somente após 250 °C. O evento de decomposição do OSDA variou de aproximadamente entre 400-800 °C e é composto por dois eventos facilmente visualizados na DTG. Essa alta temperatura de decomposição pode estar relacionada com o fato de a **AFX** ser uma zeólita de poro pequeno e os produtos de decomposição da molécula orgânica tem difusão limitada para fora da estrutura zeolítica.

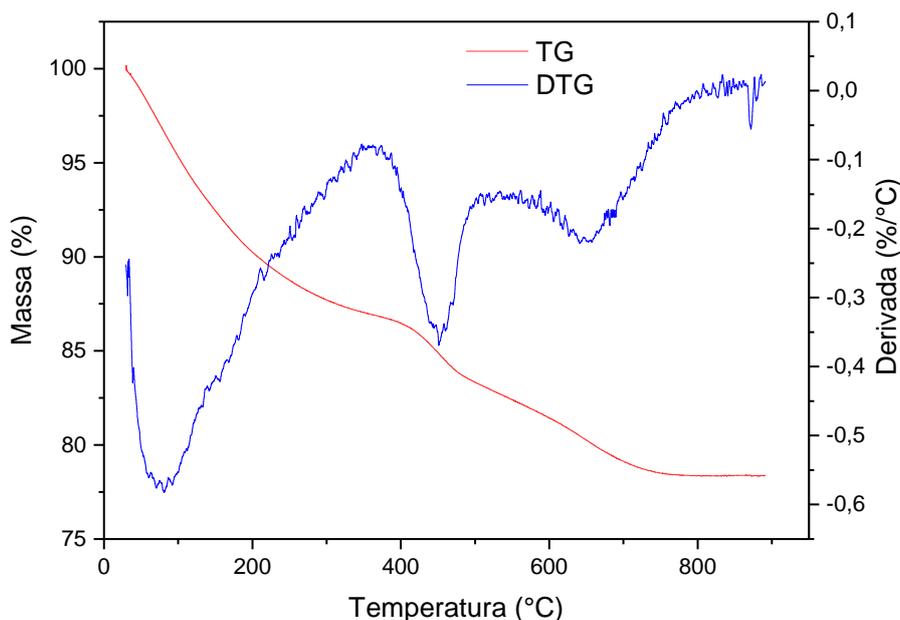


Figura 73. Análise termogravimétrica da zeólita **AFX** contendo o OSDA AmFam.Br2.

Os deslocamentos químicos obtidos por RMN de ^{13}C (**Figura 74**) da zeólita **AFX** coincidem com os deslocamentos obtidos do cátion do AmFam.Br2, sugerindo que o OSDA permanece íntegro nos canais da zeólita. A relação C/N obtida pela análise elementar de CHN é de 10,17, próxima ao valor teórico de 10, apoiando a integridade do cátion nos poros.

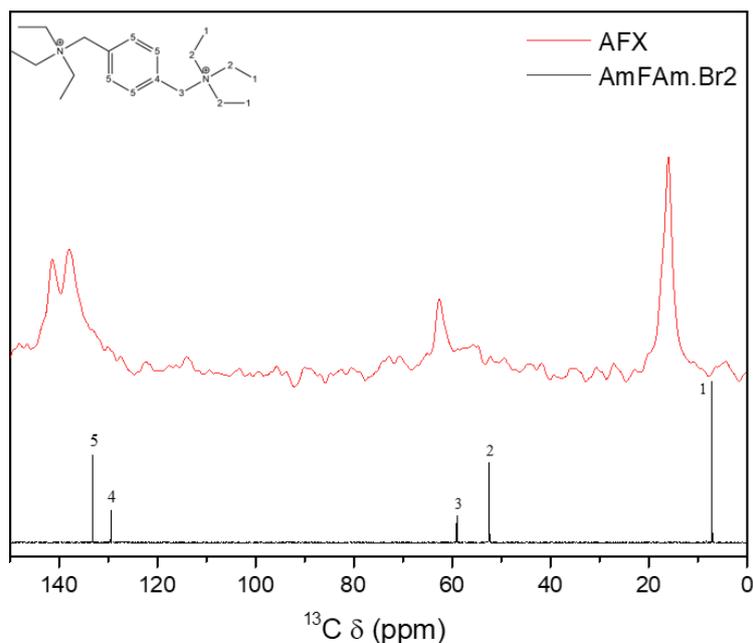


Figura 74. Espectro de RMN ^{13}C da zeólita **AFX** obtida com o OSDA AmFam.Br2 e do OSDA AmFam.Br2.

Os ambientes químicos dos átomos de Si e Al da zeólita **AFX** foram avaliados por RMN de ^{29}Si e de ^{27}Al e os espectros estão apresentados na **Figura 75**. No espectro de RMN de ^{29}Si (esquerda) é possível observar os deslocamentos químicos $\text{Q}^4(0\text{Al})$ ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), $\text{Q}^4(1\text{Al})$ ($\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$), e $\text{Q}^4(2\text{Al})$ ($\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$) que apareceram em -110 , -105 , e -99 ppm, respectivamente, os quais já foram observados por Tsunoji *et al.*¹¹⁰ para a zeólita **AFX**. O espectro de RMN de ^{27}Al (direita) apresentou um único deslocamento químico em 57 ppm, característico de Al estrutural tetracoordenado ($\text{Al}(\text{OSi})_4$).

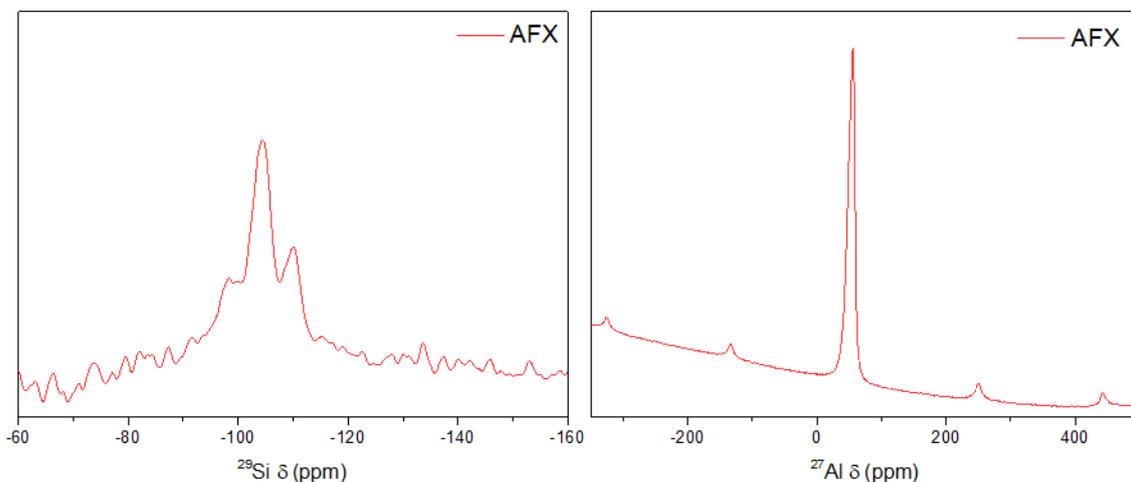


Figura 75. Espectros de RMN de ^{29}Si (esquerda) e de ^{27}Al (direita) da zeólita **AFX**.

Não é surpreendente que a tentativa de replicar a síntese da zeólita **AFX** tenha resultado na formação da zeólita **CHA**, devido à similaridade estrutural entre elas. Ambas pertencem a família ABC-6 e à $d6r$, caracterizadas por arranjos hexagonais planos de 6MR não conectados, onde cada plano pode ocupar as posições A, B ou C e se repetir, e por possuírem anéis duplos de seis membros ($d6r$) (ver **Figura 70**). Além disso, ambas são zeólitas de poros pequenos (8MR) e canais tridimensionais.

Estes resultados indicam que a flexibilidade do OSDA AmFAM.Br2 pode reduzir sua seletividade em virtude das diferentes possibilidades conformacionais que ele pode assumir no ambiente químico da síntese. Outro fator relevante para a formação de fases distintas é a possível heterogeneidade do gel durante a primeira síntese, onde a divisão do gel em duas partes pode ter levado a composições reais diferentes das previstas, afetando assim o direcionamento estrutural. Como observado, a fração sintetizada em estufa com agitação resultou em uma mistura entre **AFX** e **GIS**. A literatura indica que a zeólita **AFX** cristaliza em condições muito restritas e frequentemente se apresenta com impurezas de outras fases, como observado na síntese com agitação. Enquanto isso, a zeólita **GIS**, conhecida pela densidade estrutural média, poros pequenos (8MR) e canais tridimensionais, com frequência é identificada como impureza em sínteses, uma vez que a sua formação é bastante comum em géis de aluminossilicatos ricos em sódio e alcalinos, a temperaturas a partir de 100 °C.¹¹¹ Vale destacar que a zeólita **AFX** cristaliza em uma faixa limitada de razão Si/Al, variando entre 3,7 e 17, enquanto a zeólita **CHA** pode ser sintetizada com razões Si/Al infinitas ou até mesmo completamente siliciosas,^{23,108} enquanto a zeólita **GIS** cristaliza em baixa razão Si/Al, igual a 1.²³

O ambiente químico da zeólita **CHA** foi estudado por RMN de ^{27}Al (**Figura 76**), onde foi observado um deslocamento químico em 57 ppm, característico de Al tetracoordenado a OSi na estrutura da zeólita.

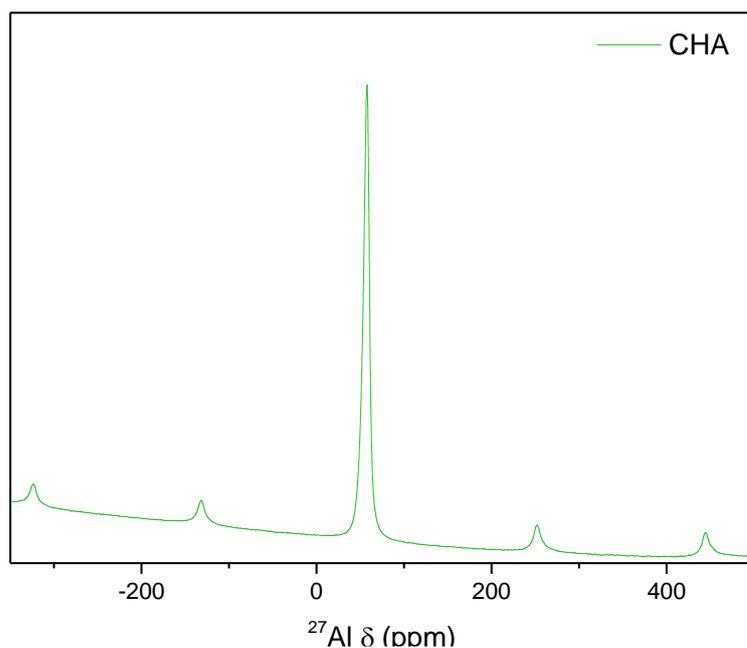


Figura 76. Espectros de RMN de ^{27}Al da zeólita **CHA**.

O difratograma **d)** apresentado na **Figura 67** mostra que o emprego do OSDA AmBFAm.Cl2 orientou a estrutura da zeólita **GIS** na amostra que permaneceu em agitação, e na amostra que permaneceu estática, uma mistura de fases entre **GIS** e **ANA** (**analcima**). A analcima, assim como uma **GIS**, é uma zeólita de poros pequenos (8MR) e tridimensional, mas considerada de alta densidade de rede. Ambas as fases zeolíticas são sintetizadas em uma ampla faixa de condições e em baixas razões Si/Al, indicando que o OSDA não desempenha um papel específico no direcionamento de estrutura.^{108,111} De encontro a essa ideia está o fato de que ambas as zeólitas foram obtidas em diversas sínteses, até mesmo quando a fonte de alumínio empregada foi trocada, como será observado a seguir.

As mesmas composições de géis foram replicadas, utilizando isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio. As sínteses foram realizadas exclusivamente em condições estáticas a 150 °C, com períodos de duração variando entre 5 e 9 dias. Os resultados obtidos estão resumidos na **Tabela 14**.

Tabela 14. Resultados das sínteses realizadas em meio básico utilizando isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio.

OSDA	Estufa	Tempo (dias)	Fase
ImFIm.Br2	Estático	9	Amorfo
ImBFIm.Cl2	Estático	5	Amorfo
	Estático	8	GIS + ANA
AmFAm.Br2	Estático	9	GIS + ANA +
			GME
AmBFAm.Cl2	Estático	5	CHA/SFW
		8	ANA

Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios X, e os difratogramas resultantes estão apresentados na **Figura 77**. Observa-se que o OSDA ImFIm.Br2 não demonstrou capacidade de orientar a formação de qualquer estrutura nas condições experimentais aplicadas (**Figura 77a**). O OSDA ImBFIm.Cl2, quando empregado em uma síntese de 5 dias, resultou em um sólido predominantemente amorfo, com algumas reflexões indicativas de uma formação inicial de estrutura cristalina. Quando a síntese foi reproduzida com um aumento no tempo para 8 dias, o padrão de difração (**Figura 77b**) revelou reflexões características de duas fases distintas: **ANA** e **GIS**.

Ao empregar o OSDA AmFAm.Br2 (**Figura 77c**), foi novamente observada uma mistura, desta vez de três fases: **ANA**, **GIS** e **GME** (**gmelinita**). A **GME** é uma zeólita tridimensional que consiste em um sistema de poros de diferentes tamanhos, onde uma abertura de poro é grande e as outras duas são de poros pequenos. A literatura indica que tanto **GIS** quanto **GME** são fases comumente encontradas em géis abundantes em sódio na ausência de OSDAs, o que sugere que o OSDA pode não estar presente nos canais dos materiais formados. Além disso, **ANA** e **GIS** possuem alta a moderada densidade estrutural e poros pequenos, o que é um indício de que os OSDAs não estão ocluídos nos canais, possivelmente devido às dimensões dos mesmos.^{108,111}

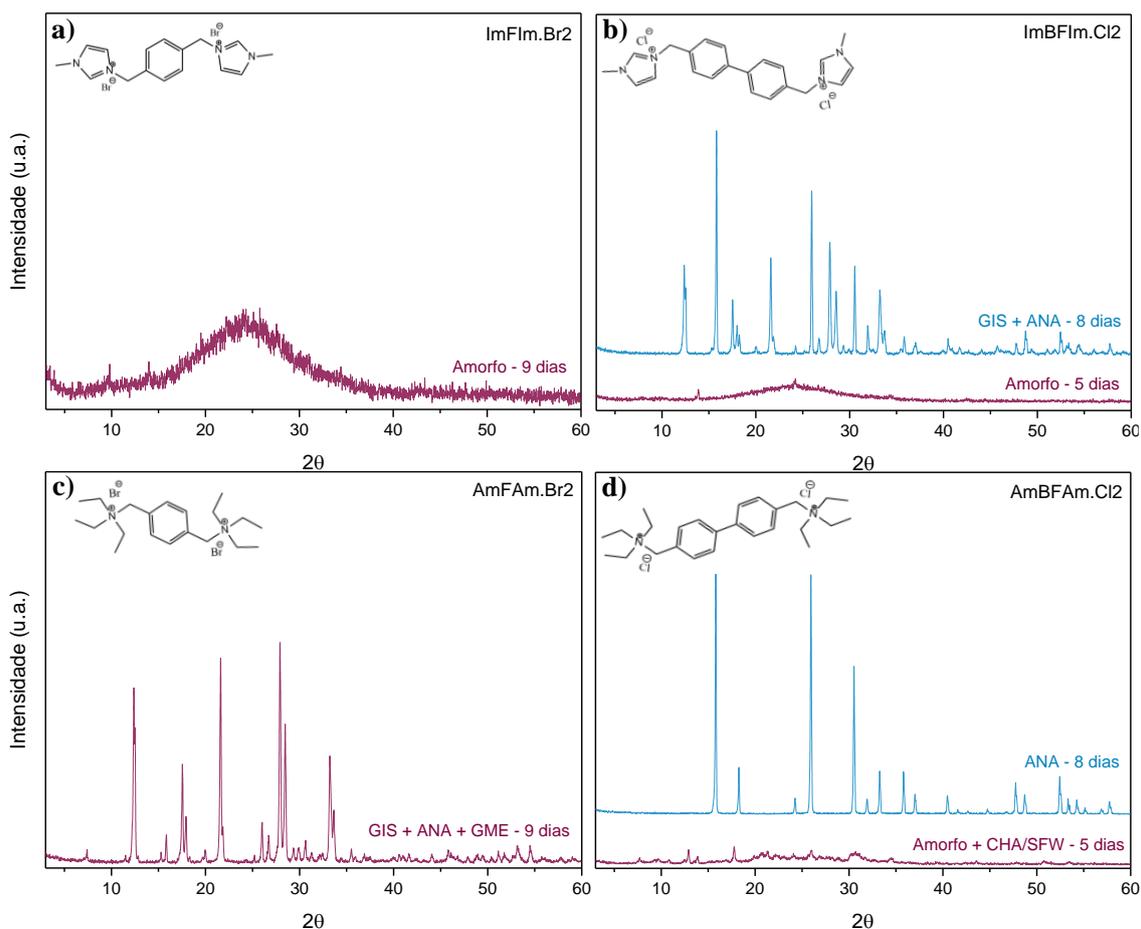


Figura 77. Difratoogramas de raios X das sínteses realizadas em meio básico empregando isopropóxido de alumínio e os OSDAs **a)** ImFIm.Br2, **b)** ImBFIm.Cl2, **c)** AmFAm.Br2 e **d)** AmBFAm.Cl2.

A utilização do OSDA AmBFAm.Cl2 durante um período de síntese de 5 dias resultou na formação de um sólido predominantemente amorfo, mas foram observadas algumas reflexões características que podem ser das fases **CHA** e **SFW** no difratograma de raios X (**Figura 77d**). Embora não seja possível determinar com certeza qual fase estaria se formando, a similaridade estrutural entre a **CHA** e a **SFW**¹⁰⁸ pode explicar a presença de ambas as fases, indicando a necessidade de ajuste mais refinado na composição do gel. Essa hipótese foi confirmada quando a síntese foi replicada com um tempo de 8 dias, resultando na formação da zeólita **ANA**, que é possivelmente a fase termodinamicamente mais estável para essa composição.

5.4 Reações de cicloadição de CO₂ a óxido de propileno – ensaios preliminares

Os sais orgânicos ou líquidos iônicos, anteriormente utilizados como direcionadores de estrutura, foram aplicados como catalisadores na reação de cicloadição de CO₂ ao óxido de propileno, nas formas de brometo ou cloreto. As condições reacionais adotadas foram constantes para todos os quatro catalisadores, garantindo uma comparação adequada.

Além disso, as zeólitas **MTW** e ***STO**, que contém os cátions do **ImFIm.Br₂** e **AmFAm.Br₂**, respectivamente, também foram empregadas nesta reação. As reações com as zeólitas foram realizadas sob as mesmas condições experimentais, embora em menor escala. Para essas reações, o **ZnBr₂** foi utilizado como co-catalisador.

5.4.1 Avaliação da capacidade catalítica dos sais de amônio e imidazólio nas formas halogenadas

Os experimentos catalíticos utilizando os sais de amônio e imidazólio foram conduzidos com 1 mol% de catalisador, 0,143 mol de óxido de propileno, sob uma pressão de 30 bar de CO₂, a uma temperatura de 120 °C por 24h. Dentre eles, apenas o catalisador **ImFIm.Br₂** foi replicado devido a discrepâncias nos valores obtidos em comparação com os outros catalisadores. Os resultados de cada teste estão detalhados na **Tabela 15**.

Tabela 15. Resultados das reações catalíticas empregando os sais de amônio e imidazólio.

Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%)	Seletividade (%)
ImFIm.Br₂	24	31,5	94,2
ImFIm.Br₂ ⁽²⁾	24	6,6	93,9
ImFIm.Br₂ ⁽³⁾	48	97,1	100
ImBFIm.Cl₂	24	99,4	100
AmFAm.Br₂*	24	86,2	96,3
AmBFAm.Cl₂	24	99,7	100

⁽²⁾duplicata.

⁽³⁾repetição com 48h.

*queda de energia.

Entre os quatro catalisadores testados, ImBFIm.Cl2, AmFAM.Br2 e AmBFAM.Cl2 demonstraram elevada atividade na reação de cicloadição de CO₂ com epóxidos. Contudo, o catalisador AmFAM.Br2 apresentou o menor rendimento e seletividade entre os três. Vale ressaltar que a reação com esse catalisador foi interrompida na primeira hora devido a uma falha no fornecimento de energia, que foi rapidamente restabelecida. O tempo necessário para o reator atingir novamente a temperatura de reação foi descontado, mas essa interrupção gerou um desvio no processo de comparação com as outras reações. Além disso, o catalisador AmFAM.Br2 necessitou de múltiplas etapas de filtração, utilizando papel filtro e filtros de seringa de 0,45 µm e 0,22 µm, devido ao tamanho reduzido dos cristais. Como pode ser observado na **Figura 78**, uma quantidade significativa do catalisador AmFAM.Br2 passou através do papel filtro. As múltiplas filtrações resultaram em perdas de produto, introduzindo potenciais erros experimentais.



Figura 78. Carbonato de propileno em acetona contendo o catalisador AmFAM.Br2 após a primeira filtração.

Ao término da reação, os catalisadores ImFIm.Br2, ImBFIm.Cl2 e AmFAM.Br2 foram separados do meio reacional por filtração simples. Entre eles, apenas o catalisador AmFAM.Br2 se mostrou heterogêneo no produto imediatamente após a abertura do reator. Os catalisadores ImFIm.Br2 e ImBFIm.Cl2 foram recristalizados mediante a adição de acetona para remoção do produto do reator, viabilizando assim a separação por filtração. Assim como o AmFAM.Br2, o catalisador ImFIm.Br2 necessitou de múltiplas filtrações utilizando um filtro de seringa de 0,22 µm. Por outro lado, o catalisador AmBFAM.Cl2 demonstrou-se homogêneo e não foi observada sua recristalização com a adição de

acetona, então a acetona foi removida por evaporação a pressão reduzida, e o carbonato de propileno foi separado do catalisador por destilação a pressão reduzida em um banho de silicone a 140 °C.

Embora os catalisadores ImFIm.Br2, ImBFIm.Cl2 e AmBFAm.Cl2 tenham se mostrado homogêneos em relação ao produto das reações, foram realizados testes de solubilidade entre os quatro catalisadores e o carbonato de propileno. Conforme observado na **Figura 79a**, os catalisadores ImFIm.Br2 e ImBFIm.Cl2 demonstraram insolubilidade, enquanto AmFAM.Br2 e AmBFAm.Cl2 mostraram pouca solubilidade em carbonato de propileno. Um procedimento semelhante foi conduzido entre os catalisadores e óxido de propileno, apresentado na **Figura 79b**, e os catalisadores também exibiram insolubilidade. Isso sugere que os catalisadores estavam fundidos em decorrência da alta temperatura da reação. A adição de acetona pode ter desencadeado a recristalização dos catalisadores a partir de cristais remanescentes, facilitando assim a separação do meio reacional por filtração.

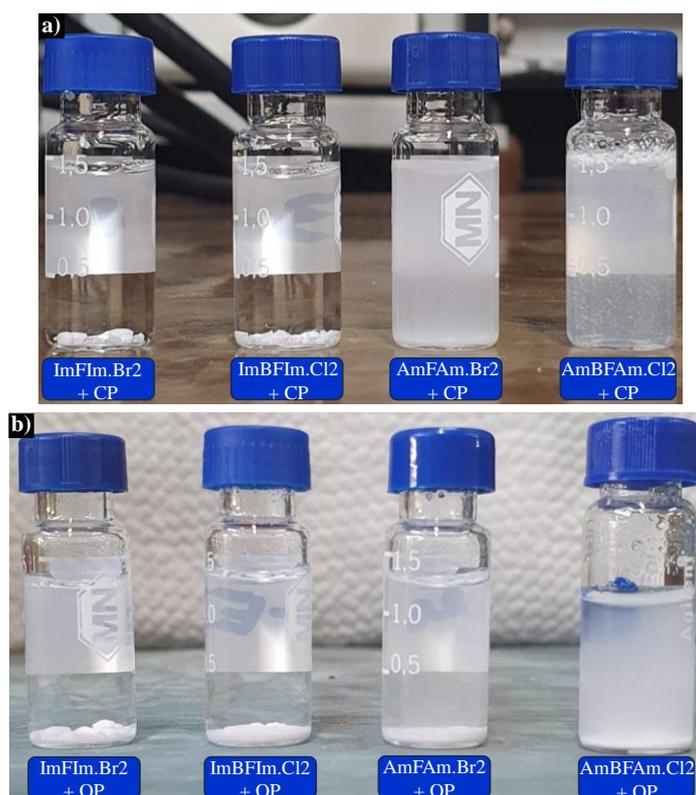


Figura 79. Teste de solubilidade dos OSDAs ImFIm.Br2, ImBFIm.Cl2, AmFAM.Br2 e AmBFAm.Cl2 em **a)** carbonato de propileno (CP) e **b)** óxido de propileno (OP).

A abertura do anel do epóxido ocorre a partir de um ataque nucleofílico no carbono menos estericamente impedido. A literatura indica que os haletos de amônio quaternário

e de imidazólio têm sido extensivamente investigados como catalisadores na reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos, devido a estes serem excelentes nucleófilos. Em geral, a nucleofilicidade desses catalisadores segue a ordem I⁻ > Br⁻ > Cl⁻.^{80,83} No entanto, no contexto deste estudo os catalisadores ImBFIm.Cl₂ e AmBFAm.Cl₂, que contém Cl⁻ como contra-íon, demonstraram maior atividade catalítica, obtendo 100% de seletividade para o carbonato de propileno, com rendimentos de 99,4% e 99,7%, respectivamente. Em contraste, os catalisadores ImFIm.Br₂ e AmFAm.Br₂, que possuem Br⁻ como contra-íon, apresentaram rendimentos inferiores, com ImFIm.Br₂ exigindo um tempo de reação de 48h para alcançar um rendimento de 97,1%. Uma possível explicação para esses resultados pode ser atribuída ao fato de que os cátions dos catalisadores ImBFIm.Cl₂ e AmBFAm.Cl₂ são mais volumosos do que os cátions dos catalisadores ImFIm.Br₂ e AmFAm.Br₂. Cátions mais volumosos resultam em uma atração eletrostática mais fraca entre o par de íons, aumentando a nucleofilicidade do ânion. Esse efeito foi observado no trabalho de Lee *et al.*,⁸⁶ no qual o aumento do tamanho do cátion de líquidos iônicos baseados em imidazólio demonstrou melhores resultados na síntese de carbonato de vinilciclohexeno, em comparação a líquidos iônicos contendo cátions menores. No entanto, os autores desse estudo realizaram a comparação entre diferentes cátions com o mesmo contra-íon, diferentemente do que foi feito neste trabalho, impossibilitando realizar a mesma comparação. Enquanto isso, nos estudos de Li *et al.*⁸⁷ foi avaliada a influência de diferentes contra-íons em sais derivados do 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIm) na cicloadição de CO₂ a óxido de propileno. Enquanto o brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio obteve uma conversão de 95%, o cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio teve apenas 38% nas mesmas condições reacionais. Em ambos os casos, foi usado ZnCl₂ como co-catalisador. Ao trocar o co-catalisador ZnCl₂ por ZnBr₂, a conversão aumentou para 98%, ressaltando a importância do halogênio na atividade catalítica. Ainda é necessário aprofundar a investigação sobre os motivos pelos quais os catalisadores contendo Cl⁻ obtiveram melhores resultados, já que o Br⁻ é um grupo abandonador melhor do que o Cl⁻ e, em teoria, deveria favorecer o fechamento do anel mais do que o Cl⁻.⁸⁰

Não houve tempo hábil para replicar e avaliar o progresso das reações sob diferentes condições ao longo do tempo. No entanto, considerando que um dos reagentes é um gás, a queda na pressão do reator fornece uma estimativa do progresso da reação, uma vez que o CO₂ é consumido para formar o carbonato de propileno, que está no estado líquido. Com base nisso, infere-se que as reações ocorreram dentro das primeiras 6h, visto

que a pressão se manteve estável a partir desse período até o final das 24h. Uma exceção foi observada com o catalisador ImFIm.Br₂, que apresentou uma pequena queda na pressão nas primeiras 31h, com uma queda significativa ocorrendo entre 31 e 48h de reação. A otimização das condições reacionais e testes de reciclagem do catalisador se fazem necessários para avaliar a possibilidade de empregar condições mais brandas e o reuso do catalisador. Apenas os catalisadores AmFAm.Br₂ e ImBFIm.Cl₂ foram submetidos a RMN de ¹H, mostrando-se íntegros após a reação (Anexo 1). Ainda é necessário avaliar os outros dois catalisadores, mas devido ao tempo, isso não foi realizado.

5.4.2 Avaliação da capacidade catalítica das zeólitas **MTW** e ***STO**

As reações de cicloadição de CO₂ com epóxidos realizadas com as zeólitas foram conduzidas utilizando uma quantidade menor de óxido de propileno (0,0143 mol%), devido à limitada quantidade de catalisador disponível. Adicionalmente, foi empregado 0,5 mol% de co-catalisador ZnBr₂, e um teste branco foi previamente realizado. As demais condições experimentais foram mantidas conforme os ensaios com os sais de amônio e imidazólio. Os resultados estão apresentados na **Tabela 16**.

Tabela 16. Resultados das reações catalisadas pela zeólita ***STO** e co-catalisador ZnBr₂ e teste branco.

Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%)	Seletividade (%)
Branco*	24	35,4	96,2
1mol% *STO + 0,5 mol% ZnBr₂	24	83,0	91,7

*Teste branco: reação realizada com 0,5 mol% de ZnBr₂.

A reação conduzida empregando a zeólita **MTW** puramente silícica contendo o cátion ImFIm.OH₂ e co-catalisador ZnBr₂ apresentou 21,7% de rendimento e 75,9% de seletividade, uma redução significativa em comparação ao teste branco (0,5 mol% de ZnBr₂). É possível que tenha ocorrido algum erro durante essa reação, visto que o teste branco com apenas ZnBr₂ apresentou maiores rendimento e seletividade. A reação com a zeólita **MTW** não pôde ser repetida devido à falta de catalisador.

Por outro lado, a reação conduzida com a zeólita *STO e o co-catalisador $ZnBr_2$ apresentou um rendimento superior em comparação ao teste branco, passando de 35,4% para 83% de rendimento em carbonato de propileno, com apenas uma pequena queda na seletividade. Uma possível explicação para essa melhora pode estar relacionada à presença de grupos OH superficiais decorrentes de defeitos de conectividade da estrutura da zeólita, conforme indicado pela análise de RMN de ^{29}Si (ver **Figura 51**. Espectro de RMN de ^{29}Si da zeólita *STO obtida com o OSDA AmFam.OH2. **Figura 51**). A literatura sugere que grupos OH podem ativar o anel do epóxido por meio da formação de ligação de hidrogênio com o oxigênio do anel, facilitando sua abertura pelo ataque nucleofílico do Br^- no carbono menos impedido.^{112,113} Além disso, nos estudos de Li *et al.*⁸⁴ os autores sugerem que o epóxido se aproxima dos cátions de amônio quaternário, que coopera de forma a facilitar o ataque nucleofílico realizado pelo ânion. Além dos grupos OH, o sítio ácido (Zn) do co-catalisador também é capaz de ativar a molécula do epóxido.⁸⁶ Dado que a análise de adsorção de N_2 revelou uma baixa área superficial, o que sugere a presença dos cátions dentro dos canais da zeólita, é provável que as reações tenham ocorrido predominantemente na abertura do poro e na superfície externa dos cristais.

Mais investigações são necessárias para entender melhor as etapas da reação. Por exemplo, a calcinação da zeólita poderia verificar se o cátion ocluído nos poros favorece a reação. Além disso, seria útil avaliar uma reação utilizando apenas a zeólita, sem $ZnBr_2$, para determinar se há um efeito sinérgico entre os dois componentes. Também deve ser considerada a possibilidade de que o AmFam.Br₂ esteja se formando novamente a partir da interação do cátion com o nucleófilo proveniente do $ZnBr_2$, atuando assim como catalisador da reação.

6 Conclusão

Neste trabalho de mestrado, foi investigado o efeito direcionador de estrutura de cátions orgânicos baseados em amônio e imidazólio na síntese de zeólitas. Foram sintetizados quatro cátions, dos quais dois são inéditos para essa aplicação. O estudo abrangeu a influência de variáveis como a composição química (Si, Al, Ti, Ge e Zr), o pH (meio fluorídrico/neutro ou básico), a concentração dos géis ($H_2O/SiO_2 = 5, 10$ e 15) e o tempo de síntese, permitindo confirmar que o direcionamento de estrutura é um fenômeno delicado, influenciado por pequenas alterações nas condições de síntese.

O OSDA hidróxido de 1,1'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(3-metilimidazólio) (ImFIm.OH₂), demonstrou capacidade de direcionar a formação da zeólita **MTW** puramente silícica em meio fluorídrico. A correlação entre o tamanho e a rigidez do cátion com a estrutura zeolítica obtida foi observada. No entanto, a zeólita **MTW** é conhecida por ser uma estrutura por defeito facilmente obtida com os mais variados OSDAs, o que denota um baixo efeito direcionador do cátion nas condições empregadas. A adição de GeO₂ ao gel resultou na formação da zeólita **UWY**, destacando a influência do tamanho do cátion na formação de estruturas com poros grandes e a tendência do Ge em meio fluorídrico em formar unidades secundárias de construção D4R, levando a zeólitas de estrutura mais aberta.

O hidróxido de 1,1'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(3-metilimidazólio) (ImBFIm.OH₂) não direcionou a formação de zeólitas em condições fluorídricas quando empregado heteroátomos como Si, Al e Ti. Isso pode estar relacionado à baixa relação C/N (5,5) da molécula, inferior ao valor ideal sugerido pela literatura (11-15) para uma atuação bem-sucedida do cátion direcionador. Além disso, a maior dimensão da molécula pode exigir tempos de síntese mais longos. Em presença de germânio, formou-se a zeólita **BEC**, evidenciado novamente o efeito direcionador do Ge em meio fluorídrico, associado à formação de unidades D4R. Na tentativa de reproduzir a síntese da **BEC** com teores menores de Ge, a estrutura foi formada até uma relação Si/Ge = 10. Relações Si/Ge = 20 e 35 resultaram na formação da **MTW**, uma zeólita que não requer um grande efeito direcionador para cristalizar.

O hidróxido de N,N'-(1,4-fenilenobis(metileno))bis(N,N'-dietiletanamônio) (AmFAm.OH₂) mostrou alta seletividade para a formação da fase ***STO** em condições

puramente silícicas, com diferentes concentrações (H_2O/SiO_2). A seletividade do cátion em orientar a estrutura da ***STO** é promissora, uma vez que essa estrutura apresenta forte competição com outras fases, o que torna difícil sintetizá-la com elevada pureza. Com a adição de Ge ao gel de síntese, formou-se o germanossilicato STAG-1, um material de estrutura interrompida composto majoritariamente de unidades D4R.

O hidróxido de N-N'([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metileno))bis(N,N-dietiletanamônio) (AmBFAm.OH₂) também direcionou a formação da zeólita **BEC** em condições fluorídricas com Ge, mas não foi eficaz em outras composições. Por se tratar de um cátion grande, é importante avaliar a sua eficácia em tempos de síntese mais longos. Os dois OSDAs com aplicação inédita em síntese de zeólitas conseguiram orientar estrutura apenas na presença de Ge, resultando na formação da zeólita **BEC** em ambos os casos, evidenciando a importância da composição dos géis, uma vez que comprimentos e ângulos de ligação diferentes podem direcionar para uma estrutura específica.

As sínteses em meio básico revelaram uma baixa variabilidade de estruturas, com diferentes cátions orientando a formação de estruturas similares, frequentemente com mistura de fases. Além disso, em sua maioria, as zeólitas obtidas apresentam maior densidade estrutural e baixa razão Si/Al, o que limita sua aplicação como catalisadores. Contudo, alguns resultados foram interessantes, como a síntese realizada com o OSDA AmFAm.Br₂, que formou a zeólita **AFX**. A tentativa de replicar a síntese resultou na zeólita **CHA**, com bastante material amorfo na amostra. As zeólitas sintetizadas apresentam certa similaridade estrutural. Além de o OSDA ser mais flexível, o gel que resultou em **AFX** foi obtido a partir da divisão de uma amostra em duas, o que pode influenciar a composição exata do gel, sugerindo que essa metodologia não é a ideal.

Os sais de amônio e imidazólio foram avaliados como catalisadores na reação de cicloadição de CO₂ com óxido de propileno. As zeólitas **MTW** e ***STO** também foram testadas em combinação com o co-catalisador ZnBr₂. Os sais ImBFIm.Cl₂ e AmBFAm.Cl₂ mostraram alta atividade e 100% de seletividade para carbonato de propileno, com rendimentos de 99,4% e 99,7%, respectivamente. Não obstante, os sais com Br⁻ como contra-íon apresentaram rendimentos menores: AmFAm.Br₂ alcançou 86,2% de rendimento e 96,3% de seletividade, enquanto ImFIm.Br₂ obteve 97,1% de rendimento e 100% de seletividade, embora tenha exigido um tempo de reação prolongado. É necessário investigar os fatores que levaram os sais contendo Cl⁻ como contra-íon a apresentarem melhores resultados em comparação com os sais que contêm

Br⁻. Além disso, as reações precisam ser repetidas e os catalisadores reciclados para aprimorar a compreensão do processo.

Em relação às zeólitas, o uso da **MTW** com o co-catalisador ZnBr_2 não foi eficaz, apresentando decréscimo no rendimento e na seletividade em comparação ao teste realizado com ZnBr_2 isolado. Em contraste, a zeólita ***STO**, combinada com ZnBr_2 , mostrou-se capaz de catalisar a reação, resultando em 83% de rendimento e 91,7% de seletividade, representando uma melhora significativa em relação ao teste branco realizado com ZnBr_2 , que obteve 35,4% de rendimento e 96,2% de seletividade. É provável que a ***STO** e o ZnBr_2 tenham atuado sinergicamente, uma vez que a sua atuação conjunta superou o desempenho do teste branco, aumentando o rendimento da reação.

Este trabalho destaca a importância dos direcionadores de estrutura e abre novas perspectivas para o desenvolvimento de zeólitas com características específicas, bem como para a aplicação desses materiais como catalisadores em reações de conversão de CO_2 .

REFERÊNCIAS

1. Mendoza-Castro, M. J.; Oliveira-Jardim, E. O.; Ramírez-Marquez, N.; Trujillo, C.; Linares, N.; García-Martínez, J. Hierarchical catalysts prepared by interzeolite transformation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 5163.
2. Stöcker, M. Gas phase catalysis by zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *82*, 257.
3. Baerlocher, C.; Mccusker, L. B.; Olson, D. H. Atlas of zeolite framework types. *Elsevier*, **2007**, *6 ed.*, Amsterdam.
4. Lu, P.; Villaescusa, L. A.; Cambor, M. A. Driving the crystallization of zeolites. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 713.
5. Moliner, M.; Martínez, C.; Corma, A. Multipore zeolites: Synthesis and catalytic applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 3560.
6. Gómez-Ortigüela, L. Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos. *Tese de doutorado*, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, **2006**.
7. Simancas, J. Synthesis and characterization of zeolitic materials using phosphorous organic structure directing agents. *Tese de doutorado*, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, **2021**.
8. www.wribrasil.org.br - Acessado em 05/12/2023.
9. www.wri.org - Acessado em 05/12/2023.
10. Pescarmona, P. P. Cyclic carbonates synthesised from CO₂: Applications, challenges and recents research trends. *Current opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2021**, *29*, 1.
11. Cundy, C. S.; Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 663.
12. Moliner, M.; Rey, F.; Corma, A. Towards the rational design of efficient organic structure-directing agents for zeolite synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 13880.
13. Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; Peneiras moleculares: Seleccionando as moléculas por seu tamanho. *Química Nova na Escola, Caderno Temático n° 2 – Novos Materiais*, **2001**, 25.

14. Colella, C.; Gualtieri, A. F. Cronstedt's zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *105*, 213.
15. Cundy, C. S.; Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *82*, 1.
16. Barrer, R. M. Syntheses and reactions of mordenite. *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2158.
17. Barrer, R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. *J. Chem. Soc.*, **1948**, 127.
18. Milton, R. M. US Patent 2,882,243, **1959**.
19. Milton, R. M. US Patent 2,882,244, **1959**.
20. Breck, D. W. US Patent 3,130,007, **1964**.
21. Reed, T. B.; Breck, D. W. Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 5972.
22. Barrer, R. M. & Denny, P. J. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. *J. Chem. Soc.*; **1961**, 971.
23. www.iza-online.org - Acessado em 11/09/2023.
24. Yilmaz, B.; Müller, U. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. *Top. Catal.*, **2009**, *52*, 888.
25. Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C. Introduction to zeolite science and practice. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, *137*, 1.
26. Núñez, A. E. R. Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. *Tese de doutorado*. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **2012**.
27. Szostak, R. Molecular Sieves: Principles Os Synthesis and Identification. *Elsevier*, **1989**, Nova Iorque.
28. Zhao, X. S.; Lu, M.; Millar, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, *35*, 2075.
29. Franco, R. M. Síntesis de nuevos tamices moleculares con diámetro de poro variable y aplicaciones catalíticas. *Tese de doutorado*. Universitat Politècnica de Valencia, Valencia, **2015**.
30. LaPierre, R. B.; Rohrman, A. C.; Schlenker, J. L.; Wood, J. D.; Rubin, M. K.; Rohrbaugh, W. J. The Framework Topology of ZSM-12: A High-Silica Zeolite. *Zeolites*, **1985**, *5*, 346.

31. Dorset, D. L.; Kennedy, G. J.; Strohmaier, K. G.; Diaz-Cabañas, M. J.; Rey, F.; Corma, A. P-derived organic cations as structure-directing agents: Synthesis of a high-silica zeolite (ITQ-27) with a two-dimensional 12-ring channel system. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8862.
32. Baur, W. H. On the cation and water positions in faujasite. *The Am. Mineral*, **1964**, *49*, 697.
33. Zones, S. I. Translating new materials discoveries in zeolite research to commercial manufacture. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, *144*, 1.
34. Gao, F.; Kwak J. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. Current understanding of Cu-exchanged chabazite molecular sieves for use as commercial diesel engine DeNOx catalysts. *Top. Catal.*, **2013**, *56*, 1441.
35. Kwak, J. H.; Tonkyn, R. G.; Kim, D. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NOx with NH3. *J. Catal.* 2010, *275*, 187.
36. Borfecchia, E.; Beato, P.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S. Cu-CHA - a model system for applied selective redox catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 8097.
37. McCusker, L.; Liebau, F.; Engelhardt, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, *58*, 3.
38. Weitkamp, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionics*, **2000**, *131*, 175.
39. McCusker, L. B.; Baerlocher, C. Zeolite Structures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, *137*, 37.
40. Corma, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J. Catal.*, **2003**, *216*, 298.
41. Weitkamp, J.; Puppe, L. Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, **1999**, *1*, 1.
42. Townsend, R. P.; Coker, E. N. Ion Exchange in Zeolites in Studies in Surface Science and Catalysis. *Elsevier*, **2001**, *157*, 467.
43. Ravi, M., Sushkevich, V. L.; van Bokhoven, J. A. Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites. *Nature Materials*, **2020**, *19*, 1047.

44. Veltý, A.; Corma, A. Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO₂ to chemicals and fuels. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*, 1773.
45. Beaumont, R.; Barthomeuf, D. X, Y, Aluminum-Deficient and Ultrastable Faujasite-Type Zeolites I. Acidic and Structural *J. Catal.*, **1972**, *26*, 218.
46. Schoonheydt, R. A.; Geerlings, P.; Pidko, E. A.; Van Santen, R. A. The framework basicity of zeolites. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 18705.
47. www.imarcgroup.com/zeolite-market - Acessado em 11/08/2024.
48. www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports - Acessado em: 11/08/2024.
49. Moliner, M.; Martínez, C.; Corma, A. Synthesis strategies for preparing useful small pore zeolites and zeotypes for gas separations and catalysis. *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 246.
50. Sherman, J. D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1999**, *96*, 3471.
51. Degnan, T. F. Applications of zeolites in petroleum refining. *Top. Catal.*, **2000**, *13*, 349.
52. Čejka, J.; Corma, A.; Zones, S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., **2009**.
53. Ennaert, T.; Aelst, J. V.; Dijkmans, J.; Clercq, R.; Schutyzer, W.; Dusselier, M.; Verboekend, E.; Sels, B. F.; Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 584.
54. Olsbye, U. Svelle, S.; Bjørgen, M.; Beato, P.; Janssens, T. V. W.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5810.
55. Skalska, K.; Miller, J. S.; Ledakowicz, S. Trends in NO_x abatement: A review. *Sci. Total Environ.*, **2010**, *408*, 3976.
56. Csicsery, S. M. Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites*, **1994**, *4*, 202.
57. Corma, A.; Davis, M. E. Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves: Towards the crystallization of low framework-density structures. *ChemPhysChem.*, **2004**, *5*, 304.
58. Mallette, A. J.; Shilpa, K.; Rimer, J. D. The current understanding of mechanistic pathways in zeolite crystallization. *Chem. Rev.*, **2024**, *124*, 3416.

59. Zaarour, M.; Dong, B.; Naydenova, I.; Retoux, R.; Mintova, S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, *189*, 11.
60. Burton, A. W.; Zones, S. I. Organic molecules in zeolite synthesis: their preparation and structure-directing effects in *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, **2007**, *168*, 137.
61. Zones, S. I. Synthesis of pentasil zeolites from sodium silicate solutions in the presence of quaternary imidazole compounds. *Zeolites*, **1989**, *9*, 458.
62. Leon, S.; Sastre, G. Zeolite phase selectivity using the same organic structure-directing agent in fluoride and hydroxide media. *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*, 2078.
63. Gómez-Hortigüela, L.; Cambor, M. Introduction to the zeolite structure-directing phenomenon by organic species: general aspects. *Springer International Publishing*, **2017**, *176*, 1.
64. Blasco, T.; Corma, A.; Díaz-Cabañaz, M. J.; Rey, F.; Vidal-Moya, J. A.; Zicovich-Wilson, C. M. Preferential location of Ge in the double four-membered ring units of ITQ-7 zeolite. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 2634.
65. Breck, D. W. Crystalline molecular sieves. *J. Chem Educ.*, **1964**, *41*, 678.
66. Conato, M. T.; Oleksiak, M. D.; Peter McGrail, B.; Motkuri, R. K.; Rimer, J. D. Framework stabilization of Si-rich LTA zeolite prepared in organic-free media. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 269.
67. Sabater, M. J.; Sastre, G. A computational study on the templating ability of the trispyrrolidinium cation in the synthesis of ZSM-18 zeolite. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4520.
68. Lok, B. M.; Cannan, T. R.; Messina, C. A. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis. *Zeolites*, **1983**, *3*, 282.
69. Burkett, S. L.; Davis, M. E. Mechanisms of structure direction in the synthesis of pure-silica zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5. *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 920.
70. Lobo, R. F.; Zones, S. I.; Davis, M. E. Structure-Direction in Zeolite Synthesis. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1995**, *21*, 47.
71. Morris, R. E. Ionothermal synthesis - Ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chem. Commun.*, **2009**, 2990.

72. Vinaches, P.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C. An introduction to zeolite synthesis using imidazolium-based cations as organic structure-directing agents. *Molecules*, **2017**, *22*, 1307.
73. Archer, R. H.; Zones, S. I.; Davis, M. E. Imidazolium structure directing agents in zeolite synthesis: Exploring guest/host relationships in the synthesis of SSZ-70. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, *130*, 255.
74. Li, X.; Curnow, O. J.; Choi, J.; Yip, A. C. K. Recent advances in the imidazolium-based ionic liquid-templated synthesis of microporous zeolites. *Materials Today Chemistry*, **2022**, *26*, 101133.
75. Pham, T.-H.; Lee, B.-K.; Kim, J.; Lee, C.-H. Enhancement of CO₂ capture by using synthesized nano-zeolite. *Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineers*, **2016**, *64*, 220.
76. Isfahani, N. N.; Bahadori, M.; Marandi, A.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Beheshti, M.; Afzali, N. Ionic Liquid Modification of Hierarchical ZSM-5 for Solvent-Free Insertion of CO₂ to Epoxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 11970.
77. gml.noaa.gov - Acessado em 05/12/2023.
78. Duan, R.; Ru, C.; Zhou, Y.; Huang, Y.; Sun, Z.; Zhang, H.; Pang, X. Propylene oxide cycloaddition with carbon dioxide and homopolymerization: Application of commercial beta zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, *60*, 1210.
79. Sun, J.; Fujita, S. I.; Arai, M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 3490.
80. Kamphuis, A. J.; Picchioni, F.; Pescarmona, P. P. CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: Principles and applications. *Green Chem.*, **2019**, *21*, 406.
81. Alves, M.; Grignard, B.; Mereau, R.; Jerome, C.; Tassaing, T.; Detrembleur, C. Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: Catalyst design and mechanistic studies. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, 2651.
82. Comerford, J. W.; Ingram, I. D. V.; North, M.; Wu, X. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chem.*, **2015**, *17*, 1966.

83. Guo, L.; Lamb, K. J.; North, M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates. *Green Chem.*, **2021**, *23*, 77.
84. Li, C. G.; Xu, L.; Wu, P.; Wu, H.; He, M. Efficient cycloaddition of epoxides and carbon dioxide over novel organic–inorganic hybrid zeolite catalysts. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15764.
85. Liu, D.; Li, G.; Liu, J.; Wei, Y.; Guo, H. Mesoporous titanium-silicalite zeolite containing organic templates as a bifunctional catalyst for cycloaddition of CO₂ and epoxides. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 22119.
86. Lee, E.-H.; Ahn, J.-Y.; Dharman, M. M.; Park, D.-W.; Park, S.-W.; Kim, I. Synthesis of cyclic carbonate from vinyl cyclohexene oxide and CO₂ using ionic liquids as catalysts. *Catal. Today*, **2008**, *131*, 130.
87. Li, F.; Xiao, L.; Xia, C.; Hu, B. Chemical fixation of CO₂ with highly efficient ZnCl₂/[BMIm]Br catalyst system. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8307.
88. www.biorender.com - Acesso em: 20/11/2023.
89. Ganesan, K.; Alias, Y. Synthesis and characterization of novel dimeric ionic liquids by conventional approaches. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1207.
90. Boumediene, M.; Haddad, B.; Paolone, A.; Assenine, M. A.; Villemin, D.; Rahmouni, M.; Bresson, S. Synthesis, conformational studies, vibrational spectra and thermal properties, of new 1,4-(phenylenebis(methylene) bis(methylimidazolium) ionic liquids. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1220*, 128731.
91. Rojas, A.; Gómez-Hortigüela, L.; Cambor, M. A. Benzylimidazolium cations as zeolite structure-directing agents. Differences in performance brought about by a small change in size. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 2562.
92. Rojas, A.; San-Roman, M. L.; Zicovich-Wilson, C. M.; Cambor, M. A. Host-guest stabilization of a zeolite strained framework: In situ transformation of zeolite MTW into the less dense and more strained ITW. *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 729.
93. Ritsch, S.; Ohnishi, N.; Ohsuna, T.; Hiraga, K.; Terasaki, O.; Kubota, Y.; Sugi, Y. High-resolution electron microscopy study of ZSM-12 (MTW). *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3958.
94. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the

- evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2015**, *87*, 1051.
95. Wen, H.; Xie, J.; Zhou, Y.; Zhou, Y.; Wang, J. Straightforward synthesis of MTW-type magnesium silicalite for CO₂ fixation with epoxides under mild conditions. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 5725.
96. Cambor, M. A.; Barrett, P. A.; Díaz-Cabañas, M.-J.; Villaescusa, L. A.; Puche, M.; Boix, T.; Pérez, E. High silica zeolites with three-dimensional systems of large pore channels. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, *48*, 11.
97. Harris, R. K.; Jackson, P. High-Resolution Fluorine-19 Magnetic Resonance of Solids. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1427.
98. Kemp, K. C.; Mayoral, A.; Hong, S. B. Unveiling the structural characteristics of intergrowth zeolites synthesized in the presence of isopropylimidazolium-based cations and fluoride anions. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23300.
99. Roslova, M.; Cybulskis, V. J.; Davis, M. E.; Zones, S. I.; Zou, X.; Xie, D. Structure elucidation and computationally guided synthesis of SSZ-43: A one-dimensional 12-ring zeolite with unique sinusoidal channels. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2022**, *61*, 1.
100. Ahedi, R. K.; Kubota, Y.; Sugi, Y. Synthesis of [Al]-SSZ-31 molecular sieves using [Al]-Beta zeolite ([Al]-BEA) as precursors. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, *76*, 883.
101. Dodin, M.; Paillaud, J.-L.; Lorgouilloux, Y.; Caullet, P.; Elkaïm, E.; Bats, N. A zeolitic material with a three-dimensional pore system formed by straight 12- and 10-ring channels synthesized with an imidazolium derivative as structure-directing agent. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10221.
102. Villaescusa, L. A.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E.; Lightfoot, P. A severely interrupted germanate zeolite framework synthesised from isolated double four-ring units. *Dalton Trans.*, **2004**, 820.
103. Peng, M.; Jiang, J.; Liu, X.; Ma, Y.; Jiao, M.; Xu, H.; Wu, H.; He, M.; Wu, P. Breaking structural energy constraints: Hydrothermal crystallization of high-silica germanosilicates by a building-unit self-growth approach. *Chem. – Eur. J.*, **2018**, *24*, 13297.
104. Corma, A.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Rius, J.; Valencia, S. Pure polymorph C of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2277.

105. Bai, R. Navarro, M. T.; Song, Y.; Zhang, T.; Zou, Y.; Feng, Z.; Zhang, P.; Corma, A.; Yu, J. Titanosilicate zeolite precursors for highly efficient oxidation reactions. *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 12341.
106. Rodríguez-Fernández, A. Di Iorio, J. R.; Paris, C.; Boronat, M.; Corma, A.; Román-Leshkov, Y.; Moliner, M. Selective active site placement in Lewis acid zeolites and implications for catalysis of oxygenated compounds. *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 10225.
107. Krysiak, Y.; Maslyk, M.; Silva, B. N.; Plana-Ruiz, S.; Moura, H. N.; Munsignatti, E. O.; Vaiss, V. S.; Kolb, U.; Tremel, W.; Palatinus, L.; Leitão, A. A.; Marler, B.; Pastore, H. O. . The elusive structure of magadiite, solved by 3D electron diffraction and model building. *Chem. Mater.*, **2021**, *33*, 3207.
108. Dusselier, M.; Davis, M. E. Small-pore zeolites: Synthesis and catalysis. *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 5265.
109. Xie, D. Rational design and targeted synthesis of small-pore zeolites with the assistance of molecular modeling, structural analysis, and synthetic chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, *60*, 15403.
110. Tsunoji, N.; Tsuchiya, K.; Nakazawa, N.; Inagaki, S.; Kubota, Y.; Nishitoba, N.; Yokoi, T.; Ohnishi, T.; Ogura, M.; Sadakane, M.; Sano, T. Multiple templating strategy for the control of aluminum and phosphorus distributions in AFX zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**, *321*, 111124.
111. Boruntea, C.-R.; Lundegaard, L. F.; Corma, A.; Vennestrøm, P. N. R. Crystallization of AEI and AFX zeolites through zeolite-to-zeolite transformations. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, *278*, 105.
112. Zhao, Q. N.; Song, Q.-W.; Liu, P. Zhang, Q.-X.; Gao, J.-H.; Zhang, K. Catalytic conversion of CO₂ to cyclic carbonates through multifunctional zinc-modified ZSM-5 zeolite. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 187.
113. Ribeiro, S. L. S.; Silva, C. G.; Prado, G. E. T. O.; Mata, A. F. A.; Milani, J. L. S.; Martins, P. R.; Chagas, R. P. Nickel–cobalt hydroxide catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides. *Res. Chem. Intermed.*, **2022**, *48*, 1907.

ANEXOS

Anexo 1: Espectros de RMN de ^1H em D_2O dos catalisadores a) AmFam.Br $_2$ e b) ImBFIm.Cl $_2$ após o emprego na reação.

