

Heloise de O. Pastore

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 3/7/95; aceito em 19/1/96

THE LOGICS BEHIND ISOMORPHOUS SUBSTITUTION IN MOLECULAR SIEVES. The concept of an ideal molecular sieve framework as being ionic and having all its components in a tetrahedral configuration is reconsidered based on the wealth of compositions/structures now available.

Keywords: isomorphous substitution; molecular sieves; heteroelement.

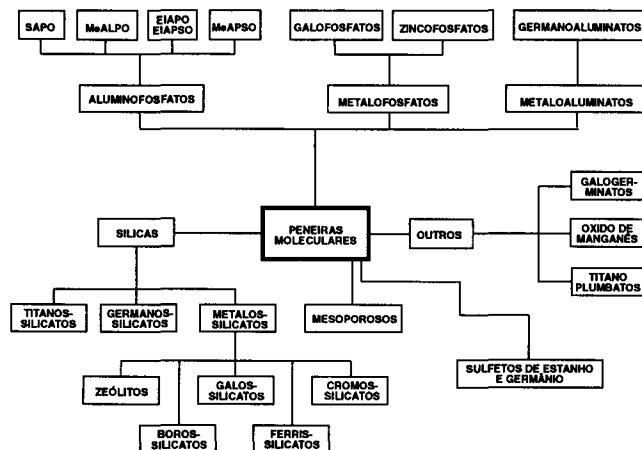
INTRODUÇÃO

Os zeólitos são materiais tecnologicamente importantes e que encontram aplicação em uma série de processos químicos¹⁻³. Sua vasta utilização em petroquímica, na adsorção e na indústria de detergentes tem impulsionado a pesquisa desses materiais a um ponto nunca antes imaginado pelos pioneiros no campo.

Zeólitos, por definição, são compostos de tetraedros SiO₄ e AlO₄ conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices. A substituição de Al³⁺ por Si⁴⁺ gera uma densidade de carga negativa estrutural que é balanceada por cátions trocáveis (Na⁺, H⁺, etc.) assegurando a estabilidade do sólido. É notável a estabilidade térmica conferida aos zeólitos quando têm cátions de terras raras como contrabalancedores de carga⁴. Um aluminossilicato é considerado um zeólito quando tem mais do que um íon alumínio por cela unitária do material⁴. Quando isto não ocorre, o material é denominado silicalita e a presença do alumínio é considerada uma dopagem.

Por outro lado, além de alumínio, outros metais representativos ou de transição com número de oxidação III ou IV podem ser incorporados à estrutura de um silicato. Novamente, se a concentração desse metal é maior do que um íon por cela unitária, o material é considerado um metalossilicato zeolítico.

Devido à grande diversificação de composições disponíveis, convencionou-se chamar essa grande família de materiais micro e mesoporosos de peneiras moleculares, abrangendo (mas não eliminando) todas as denominações anteriormente citadas (Fig. 1).



A FORMAÇÃO DA FAMÍLIA DAS PENEIRAS MOLECULARES

Atualmente é possível, quer por experiência comprovada, quer por referência na literatura, sintetizar peneiras moleculares das mais variadas composições possíveis. Aquelas baseadas em silicatos podem ter em sua estrutura metais de transição, ferro⁵⁻¹⁵, gálio¹⁶⁻²⁵, titânio²⁶⁻⁴¹, germânio^{42,43}, índio⁴⁴, estanho⁴⁵, vanádio^{46,50}, cromo⁵¹⁻⁵⁶, cobalto^{57,58}, zinco⁵⁹, boro⁶⁰⁻⁷⁴ e berílio⁷⁵⁻⁷⁷.

Pode-se ainda substituir os íons oxigênio estruturais por enxofre e preparar tiogermanatos e tioestannatos^{78,79}. Nas estruturas microporosas, obtidas para o sulfeto de germânio, é possível incorporar metais de transição tais como ferro, manganês, cobalto e níquel, e representativos como cobre, cádmio e gálio. Algumas estruturas podem ter até dois metais de transição substituídos simultaneamente. É interessante notar ainda que, frequentemente, a introdução de um metal de transição ou representativo, na mistura reacional do sulfeto de germânio ou estanho, favorece a cristalização de uma estrutura que não é absolutamente obtida na ausência deles.

Preparam-se ainda peneiras moleculares contendo fósforo. De fato, é conhecida a incorporação de fósforo em feldspatos alcalinos naturais. Sua extensão é, entretanto, menor do que 0,1%⁸⁰. O fosfato natural, realmente relacionado aos zeólitos, é a vieseíta, com estrutura de analcima, que contém tetraedros PO₄ juntamente com SiO₄ e AlO₄ em seu esqueleto⁸¹. Existem também minerais aluminofosfatos; mas são fases densas⁸², não microporosas, e algumas delas análogas às formas de sílica cristalina. As três formas da tridimita e duas fases da cristobalita foram sintetizadas em sistemas aluminofosfatos⁸³.

Atualmente, mais de vinte estruturas tridimensionais, microporosas e termicamente estáveis foram sintetizadas com a composição de aluminofosfato, ALPO⁸⁴. Destas, nove são análogas às estruturas zeolíticas conhecidas, as demais são estruturas completamente novas, com poros nas regiões de pequenos, médios, grandes e ultragrandes; sempre, porém, no regime de microporosidade.

O fósforo se incorpora aos aluminossilicatos naturais, porém sinteticamente, é mais comum incorporar silício em ALPO, para formar os silicoaluminofosfatos, SAPO. A síntese desses materiais fornece estruturas encontradas em zeólitos e em ALPO e três novas estruturas, só obtidas em presença de sílica⁸⁵.

Além do silício, outros treze elementos são encontrados na estrutura dos ALPO: Li⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, B³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Ge⁴⁺, Ti⁴⁺ e As⁵⁺, ou até combinações de até cinco desses metais, simultaneamente. Nesses casos, os materiais

obtidos são conhecidos como MeAPO ou ElAPO e, quando em composição com silício, MeAPSO ou ElAPSO.

Existe um sinergismo muito grande e aparentemente complexo entre novas estruturas e composição. Por exemplo, as diferentes topologias estruturais dos SAPO-37 e SAPO-40 foram preparadas somente no sistema contendo silício, isto é, essas estruturas não são sintetizadas no sistema puro ALPO. Os MeAPO-36, Me= Co, Fe, Mg, Mn ou Zn, não tem análogos no sistema ALPO ou puro SAPO. A síntese de MeAPSO-46, Me= Co, Fe, Mg, Mn ou Zn, requer a presença de um desses metais (Me) e silício, para se formar⁸⁴.

Com todas essas possibilidades de combinação composição/estrutura, também observadas na figura 1, nota-se que o grupo dos zeólitos, os aluminossilicatos microporosos clássicos, tornou-se somente um pequeno ramo, talvez ainda o mais nobre dessa grande família.

A IONICIDADE DO RETÍCULO E A GEOMETRIA TETRAÉDRICA

Tendo em vista a diversificação atingida no momento é muito difícil entender o sinergismo apresentado pelas estruturas de fosfatos. Torna-se necessário então, reavaliar duas restrições tidas como absolutamente corretas para as peneiras moleculares:

- O retículo cristalino é iônico.
- As estruturas das peneiras moleculares devem ser constituídas de sistemas óxido estritamente tetraédricos.

Segundo Pauling⁸⁶, para uma estrutura iônica, a razão entre raio iônico do cátion e raio iônico do ânion deve ter um valor mínimo para cada tipo de coordenação:

Número de Coordenação	Poliedro	Razão dos Raios Iônicos Mínima
IV	Tetraedro	0,225
VI	Octaedro	0,414
VIII	Antiprisma Quadrado	0,645
VIII	Cubo	0,732
XII	Cuboctaedro ou Prisma Hexagonal	1,000

Assim, cada elemento incorporado em uma estrutura zeolítica deve ter uma razão de raio iônico do cátion, ou do elemento sendo incluído, r_c , aqui denominado heteroelemento, e raio iônico do oxigênio, r_o , com valores de $R = r_c/r_o$, na faixa de $0,225 < R < 0,414$. O exame da tabela 1 mostra que nem sempre essa restrição é obedecida.

Também é conhecido que uma diferença de eletronegatividade maior ou igual a 1,7 favorece a formação de uma ligação iônica^{86,88}. Então, nos casos em questão, a diferença de eletronegatividade entre o íon oxigênio e o alumínio, germânio e berílio é maior do que 1,7: a ligação entre eles é predominantemente iônica. Supõe-se que essas peneiras moleculares se formem favorecidas pelo ajuste à regra dos raios iônicos mínima. Já no caso do boro, ferro, cobre e vanádio, essa diferença de eletronegatividade é menor ou igual a 1,7 e a ligação entre o íon oxigênio e o heteroelemento tem forte contribuição covalente. Nestes casos, a existência de um ajuste ou não à regra dos raios iônicos não é importante.

Por outro lado, existe uma enorme diferença de eletronegatividade entre o íon oxigênio e o titânio, magnésio (é a maior diferença), cobalto(II), zinco, gálio e manganês(II); mais ainda: eles não se ajustam à regra dos raios iônicos e, mesmo assim, essas peneiras moleculares são sintetizadas e utilizadas em reações catalíticas!

É fácil observar que existem duas classes distintas de peneiras moleculares que violam a razão dos raios iônicos, apesar de envolverem uma ligação de dois íons com grande diferença de eletronegatividade. Uma delas envolve todos os fosfatos e, nestes casos, dois pontos igualmente importantes devem ser considerados. A introdução do fósforo no retículo traz maior covalência à rede, porque esse elemento contribui também com orbitais d, indicando que átomos não ligados diretamente ao heteroelemento influenciam sua capacidade de interação com o esqueleto. A possibilidade de sintetizar fosfatos zeolíticos com metais maiores do que a regra dos raios iônicos permite, indica ainda que não basta avaliar a ligação heteroelemento/oxigênio de forma localizada; é preciso considerar toda a rede zeolítica. Nesse sentido, a introdução de dois metais de transição simultaneamente talvez aja do mesmo modo e estabilize a incorporação daquele cuja ligação à rede é menos provável. Reddy⁸⁹ sintetizou ferrotitanatos com estrutura MEL (ZSM-11) e observou que os metais são mais resistentes à desativação nas reações de desproporcionamento do etilbenzeno e isomerização do m-xileno do que as peneiras moleculares de mesma estrutura com somente um dos metais incorporados.

A titanossilicalita compõe a outra classe de compostos que viola a regra dos raios iônicos e é sintetizada. Neste caso, deve-se questionar a validade de uma geometria estritamente tetraédrica. Foi observado por Notari³¹, Bordiga³² e Geobaldo⁹⁰, por EXAFS e espectroscopia eletrônica que quando a TS-1, titanossilicalita com estrutura MFI, está hidratada, o número

Tabela 1. Heteroelementos (HE) encontrados em peneiras moleculares, suas razões de raios iônicos^a e suas diferenças de eletronegatividade (ΔX) em relação ao oxigênio (O^{2-})^b.

HE	Razão dos Raios $r_{\text{cátion}} / r_{\text{oxigênio}}$	ΔX	Peneira Molecular contendo HE ^c
V ⁺⁵	0,367	1,7	MEL, MFI, MTW, ZSM-48
Ti ⁺⁴	0,415	1,9	BEA, MFI, MEL, ETS-10
Ge ⁺⁴	0,393	1,8	MFI, FAU
Mn ⁺⁴	0,472 ^d	2,0	-
B ⁺³	0,185	1,5	MOR, MFI, FAU, MEL, LEV, BEA, CIT-1, SSZ-33, SSZ-26
Al ⁺³	0,393	2,0	Todos os zeólitos
Fe ⁺³	0,467	1,7	LTL, MFI, BEA, FAU, SOD, MAZ, MEL, NU-1, naturais
Ga ⁺³	0,452	1,9	MFI, FAU, MTW, FER, MOR, ANA, Z, NU-1
Mg ⁺²	0,526	2,2	ALPO, SAPO
Be ⁺²	0,304	2,0	naturais (helvina e lovdarita), ANA, MFI
Co ⁺²	0,533	1,8	MFI, SAPO, ALPO
Zn ⁺²	0,548	2,0	MFI, SAPO, ALPO
Cu ⁺²	0,526	1,5	ALPO, SAPO
Mn ⁺²	0,645 ^d	1,9	ALPO, SAPO

^aobtidos na ref. 87a, foram considerados os valores referentes ao estado de oxidação indicado e tetracoordenação;^b dados da ref. 86; ^cas peneiras moleculares estão denominadas pelo código mnemônico de três letras, exceto quando ele ainda não foi atribuído; ^dobtidos na ref. 87b.

de coordenação do titânio é seis, isto é, este íon se encontra em uma geometria octaédrica. Com desidratação parcial, o número de coordenação de alguns sítios cai para cinco e, com a desidratação total, a coordenação do titânio passa para quatro, quando o íon finalmente assume a geometria tetraédrica.

O efeito de expansão da esfera de coordenação dos heteroelementos, incorporados em peneiras moleculares, não é exclusivo das titanossilicalitas. Nos borossilicatos ou boralitas (MFI), o heteroelemento assume configuração tetraédrica somente quando a peneira molecular se encontra hidratada⁹¹, fenômeno já conhecido há muito tempo. A ressonância magnética nuclear de sólidos de ¹¹B mostrou que, na desidratação, a intensidade da linha correspondente ao tetraedro BO₄ diminui com o aparecimento simultâneo de uma outra linha larga sob forte efeito quadrupolar, atribuída à presença de BO₃, ou seja, a coordenação efetiva do boro passa de quatro para três.

Até nos ALPO esse efeito foi observado. Nas estruturas de ALPO-17⁹², ALPO-15⁹³, ALPO-21⁹⁴, ALPO-12 e ALPO-EN₃^{95,96} encontra-se o alumínio em coordenação tetraédrica, bipirâmide trigonal distorcida e octaédrica, completando a esfera de coordenação com ânions hidróxido.

O ferrissilicato MFI também apresenta expansão de coordenação, novamente com moléculas de água. Medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) comprovaram a existência de dois sítios nesses materiais hidratados. Na desidratação, um dos sítios desaparece, sobrando somente o correspondente ao ferro(III) em geometria tetraédrica⁹⁷.

Desta forma, heteroelementos para os quais a regra dos raios iônicos e a necessidade de geometria tetraédrica decretariam a impossibilidade de formação, são hoje encontrados em peneiras moleculares de grande importância tecnológica. O exemplo mais evidente deles, é o titânio em TS-1, a peneira molecular redox mais conhecida e utilizada, com $r_o/r_i = 0,415$, pouco acima do limite da coordenação tetraédrica, e $\Delta X = 1,9$.

Parece-nos, por outro lado, que existe da parte dos pesquisadores na área, isto sim, um desconhecimento mobilizante da química envolvida na síntese desses materiais, e que portanto, mais tempo e esforço devem ser devotados à pesquisa de precursores, novos e já conhecidos, e de novos métodos de preparação de peneiras moleculares. Já que as peneiras moleculares de Ti⁴⁺ e Ga³⁺ foram preparadas, estaríamos ainda muito longe da peneira molecular de Mn⁴⁺/Si⁴⁺?

HAVERIA AINDA UMA OUTRA FORMA?

As peneiras moleculares tratadas até este ponto, são estruturas cristalinas, rígidas, com ângulos de ligação incluídos em faixas precisamente definidas. O grande problema na inclusão de heteroelementos está exatamente na manutenção dessas estruturas. Entretanto, heteroelementos incomuns poderiam ser incluídos em uma estrutura zeolítica não tão organizada como os materiais microporosos. A resposta, neste caso, seria a substituição isomórfica em silicatos mesoporosos, onde as paredes entre poros não são cristalinas e, portanto, muito mais flexíveis. Neste material, já foram introduzidos titânio (IV)^{98,99}, vanádio (V)¹⁰⁰ e ferro¹⁰¹.

CONCLUSÃO

Tendo em vista a variedade de composições/estruturas hoje conhecidas, a idéia de que o retículo desses materiais é iônico e de que os heteroelementos a serem incorporados devem ter geometria tetraédrica precisa ser reconsiderada. Um certo grau de covalência, às vezes até considerável, pode ser permitido. Essa é uma forma de facilitar a introdução de heteroelementos incomuns, aumentar a covalência da rede por introdução de orbitais d, através do fósforo ou metais de transição. Deve-se ainda considerar que a eletronegatividade, utilizada largamente na avaliação da ionicidade das ligações, não pode ser obtida a

partir de primeiros princípios de mecânica quântica, portanto é sempre uma medida relativa e qualitativa da direção do fluxo de elétrons, isto é, será sempre uma medida arbitrária e indireta¹⁰². Considerações similares podem ser desenvolvidas quanto aos raios iônicos: os metais maiores, em baixo estado de oxidação (Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, etc.) são naturalmente mais polarizáveis. Portanto, é difícil generalizar a utilização dos termos raio iônico e ionicidade para caracterizar as ligações destes cátions em diferentes ambientes químicos.

Quanto à geometria do heteroelemento, várias peneiras moleculares são sintetizadas, graças à expansão da esfera de coordenação do heteroelemento, tanto pela interação com água, ou outro solvente doador, como pela interação com íons hidroxila.

Nos silicatos mesoporosos, onde as paredes dos poros não são cristalinas, parece que a introdução de heteroelementos ainda mais incomuns nesse campo seja possível.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece a European Economic Community (Fixed Contribution Contract nº CII*-CT93-0097) pelo auxílio que permite o estudo da substituição isomórfica em peneiras moleculares micro e mesoporosas. Ao Prof. Celso U. Davanzo pela concessão de espaço em seu laboratório, ao Instituto de Química da UNICAMP e aos colegas do IQ, especialmente o Prof. Luiz Carlos Gomide Freitas, pelas discussões sobre o assunto e, naturalmente, aos alunos envolvidos com este trabalho pela companhia estimulante e pela dedicação.

REFERÊNCIAS

1. Moscou, L.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 3.
2. Maxwell, I. E.; Stork, W. H. J.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 571.
3. Davis, M. E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1675.
4. Szostak R.; *Molecular Sieves: Principles of Syntheses and Identification*; Van Nostrand Reinhold: N. Y., 1989; p 2.
5. Delgass, W. N.; Garten, R. L.; Boudart, M. J.; *Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2970.
6. Lin, D. H.; Coudurier, G.; Védrine, J. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49B*, 1431.
7. Maeda, Y.; Kato, N.; Kawasaki, S.; Takashima, Y.; Hidaka, S.; Nita, K.; *Zeolites* **1990**, *10*, 21.
8. Wenyang, X.; Ruifeng, L.; Tas, D.; Jinghong, M.; *Zeolites* **1990**, *10*, 200.
9. Roque-Malherbe, R.; Díaz-Aguila, C.; Reguera-Rufz, E.; Fundora-Llitas, J.; López-Colado, L.; Hernández-Vllez, M.; *Zeolites* **1990**, *10*, 685.
10. Kumar, R.; Thangaraj, A.; Bhat, R. N.; Ratnasamy, P.; *Zeolites* **1990**, *10*, 85.
11. Joshi, P. N.; Awate, S. V.; Shiralkar, V. P.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9749.
12. Goldfarb, D.; Bernardo, M.; Strohmaier, K. G.; Vaughan, D. E. W.; Thomann, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6344.
13. Datka, J.; Abramowicz, T.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2417.
14. Joshi, P. N.; Joseph, E. M.; Shiralkar, V. P.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 387.
15. Lewis, D. W.; Catlow, R. A.; Sankar, G.; Carr, S. W.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2377.
16. van Dun, J. J.; Dhaeze, K.; Mortier, W. J.; Vaughan, D. E. W.; *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 469.
17. Kucherov, A. V.; Slinkin, A. A.; Beyer, G. K.; Borbely, G.; *J. Chem. Soc., Faraday I* **1989**, *85*, 2737.
18. Handreck, G. P.; Smith, T. D.; *J. Chem. Soc., Faraday I* **1989**, *85*, 3215.
19. Khodarov, A. Y.; Kustov, L. M.; Bondarenko, T. N.; Dergachev, A. A.; Kazanski, V. B.; Minachev, K. M.;

- Borbély, G.; Beyer, H. K.; *Zeolites* **1990**, *10*, 603.
20. Yelon, W. B.; Xie, D.; Newsam, J. M.; Dunn, J.; *Zeolites* **1990**, *10*, 553.
 21. Zhi, Y. X.; Tuel, A.; Ben Taârit, Y.; Naccache, C.; *Zeolites* **1992**, *12*, 138.
 22. Lievens, J. L.; Mortier, W. J.; Verduijn, J. P.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5473.
 23. Gianetto, G.; Monque, R.; Perez, J.; Papa, J.; Garcia, L.; *Zeolites* **1993**, *13*, 557.
 24. Jacob, N. E.; Joshi, P. N.; Shaikh, A. A.; Shiralkar, V. P.; *Zeolites* **1993**, *13*, 430.
 25. Chandwadkar, A. J.; Abdulla, R. A.; Hedge, S. G.; Nagy, J. B.; *Zeolites* **1993**, *13*, 470.
 26. Clerici, M. G.; Ingallina, P.; *J. Catal.* **1993**, *140*, 71.
 27. Cambor, M. A.; Corma, A.; Pérez-Pariente, J.; *Zeolites* **1993**, *13*, 82.
 28. Deo, G.; Turek, A. M.; Wachs, I. E.; Huybrechts, D. R. C.; Jacobs, P. A.; *Zeolites* **1993**, *13*, 365.
 29. Tuel, A.; Ben Taârit, Y.; Naccache, C.; *Zeolites* **1993**, *13*, 454.
 30. Tuel, A.; Ben Taârit, Y.; *Zeolites* **1993**, *13*, 357.
 31. Notari, B.; *Catal. Today* **1993**, *18*, 163.
 32. Bordiga, S.; Coluccia, S.; Lamberti, C.; Marchese, L.; Zecchina, A.; Boscherini, F.; Buffa, F.; Genoni, F.; Leofanti, G.; Petrini, G.; Vlaic, G.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4125.
 33. Hutchings, G. J.; Lee, D. F.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1095.
 34. Uguina, M. A.; Ovejero, G.; Grieken, R. V.; Serrano, D. P.; Camacho, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 27.
 35. de Castro-Martins, S.; Tuel, A.; Ben Taârit, Y.; *Zeolites* **1994**, *14*, 130.
 36. Valtchev, V. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 261.
 37. Reddy, J. S.; Kumar, R.; Csicsery, S. M.; *J. Catal.* **1994**, *145*, 73.
 38. Corma, A.; Cambor, M. A.; Esteve, P.; Martínez, A.; Pérez-Pariente, J.; *J. Catal.* **1994**, *145*, 151.
 39. Schuchardt, U. F.; Spinacé, E. V.; Pastore, H. O.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1877.
 40. Spinacé, E. V.; Pastore, H. O.; Schuchardt, U. F.; aceite para publicação no *J. Catal.*
 41. Chang, T.; Leu, F.; *Zeolites* **1995**, *15*, 496.
 42. Lopez, A.; Soulard, M.; Guth, J. L.; *Zeolites* **1990**, *10*, 134.
 43. Kosslick, H.; Tuan, V. A.; Fricke, R.; Peuker, C.; Pilz, W.; Storek, W.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5678.
 44. Vorbeck, G.; Jänchen, J.; Parltitz, B.; Schneider, M.; Fricke, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 123.
 45. Mal, N. K.; Ramaswamy, V.; Ganapathy, S.; Ramaswamy, A. V.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1933.
 46. Kornatowski, J.; Sychev, M.; Goncharuk, V.; van Baur, W. H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *65*, 581.
 47. Rao, P. R. H. P.; Ramaswamy, A. V.; Ratnasamy, P.; *J. Catal.* **1992**, *137*, 225.
 48. Rao, P. R. H. P.; Kumar, R.; Ramaswamy, A. V.; Ratnasamy, P.; *Zeolites* **1993**, *13*, 663.
 49. Tuel, A.; Ben Taârit, Y.; *Zeolites* **1994**, *14*, 18.
 50. Reddy, K. M.; Moudrakowski, I.; Sayari, A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1491.
 51. Pastore, H. O.; Stein, E.; Davanzo, C. U.; Vichi, E. J. S.; Nakamura, O.; Baesso, M.; Silva, E. C.; Vargas, H.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 772.
 52. Mambri, J. S. T.; Vichi, E. J. S.; Pastore, H. O.; Davanzo, C. U.; Vargas, H.; Silva, E. C.; Nakamura, O.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 922.
 53. Cornaro, U.; Jiru, P.; Tvaruzkova, Z.; Habersberger, K.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *69*, 165.
 54. Spoto, G.; Bordiga, S.; Garrone, E.; Ghiotti, G.; Zecchina, A.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 175.
 55. Nakamura, O.; Mambri, J. S. T.; Pastore, H. O.; Vichi, E. J. S.; Gandra, F. G.; Silva, E. C.; Vargas, H.; Pelz, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2071.
 56. Pastore, H. O.; Mambri, J. S. T.; Davanzo, C. U.; Vichi, E. J. S.; Nakamura, O.; Vargas, H.; *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 166.
 57. Inui, T.; Miyamoto, A.; Matsuda, H.; Nagata, H.; Makino, Y.; Fukuda, K.; Okazumi, F.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 859.
 58. Szostak, R.; Nair, V.; Simmons, K.; Thomas, T. L.; Kuvadia, R.; Dunson, B.; Shieh, D. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *37*, 403.
 59. Minachev, K. M.; Kharson, M. S.; Dergachev, A. A.; Bondarenko, T. N.; Tyurin, A. A.; *Doklady Akad. Nauk SSSR* **1991**, *317*, 378.
 60. Shilun, Q.; Wenqin, P.; Shangqing, Y.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49A*, 133.
 61. Gafney, T. R.; Pierantozzi, R.; In *Zeolite Synthesis*; Ocelli, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1989, p 374.
 62. Datka, J.; Piwowarska, Z.; *J. Chem. Soc., Faraday I* **1989**, *85*, 47.
 63. Cichocki, A.; Lasoch, W.; Michalik, M.; Sawlowicz, Z.; Bus, M.; *Zeolites* **1990**, *10*, 583.
 64. Cichocki, A.; Datka, J.; Olech, A.; Piwowarska, Z.; Michalik, M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 753.
 65. Millini, R.; Carati, K.A.; Bellussi, G.; *Zeolites* **1992**, *12*, 265.
 66. Simon, M. W.; Nam, S. S.; Xu, W.; Suib, S. L.; Edwards, J. C.; O'Young, C.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6381.
 67. Sulikowski, R.; Klinowski, J.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5030.
 68. de Ruiter, R.; Pamin, K.; Kentgens, A. P. M.; Jansen, J. C.; van Bekkum, H.; *Zeolites* **1993**, *13*, 611.
 69. Li, J.; Liu, G.; Dong, J.; Wu, D.; *Zeolites* **1993**, *13*, 654.
 70. de Ruiter, R.; Kentgens, A. P. M.; Grootendorst, J.; Jansem, J. C.; van Bekkum, H.; *Zeolites* **1993**, *13*, 128.
 71. Durrani, S. K.; Dyert, A.; Blackburn, R.; *Zeolites* **1993**, *13*, 2.
 72. Han, S.; Schmitt, K. D.; Schramm, S. E.; Reischman, P. T.; Shihabi, D. S.; Chang, C. D.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4118.
 73. Axon, S. A.; Klinowski, J.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1929.
 74. Lobo, R. F.; Davis, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3766.
 75. Pauling, L.; *Z. Krist.* **1930**, *74*, 213.
 76. Ueda, S.; Koizumi, M.; *ACS Adv. Chem. Ser.* **1971**, 135.
 77. Romannikov, V. N.; Chumachenko, L. S.; Mastikhin, V. M.; Ione, K. G.; *J. Catal.* **1985**, *94*, 508.
 78. Bedard, R. L.; Wilson, S. T.; Vail, L. D.; Bennett, J. M.; Flanigen, E. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49A*, 375.
 79. Jiang, T.; Ozin, G. A.; Bedard, R. L.; *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 860.
 80. Smith, J. V.; Ribbe, P. H.; *J. Geol.* **1961**, *74*, 167.
 81. Mc. Connell, D.; *Am. Miner.* **1952**, *37*, 609.
 82. Nriagu, J. O.; Moore, P. B.; *Phosphate Minerals*, Springer-Verlag: Berlin, **1984**, p 422.
 83. Morris, J. H.; Perkins, P. G.; Rose, A. E. A.; Smith, W. E.; *Chem. Soc. Rev.* **1977**, *6*, 173.
 84. Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 103.
 85. Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. L.; Cannan, L. R.; Flanigen, E. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.
 86. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*; 2nd ed., Cornell University Press, Itaca: N. Y., 1960; Cap. 4.

87. a. Shannon, R. D.; *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751, b) Huheey, J. E.; *Inorganic Chemistry*, Harper and Row: New York, 1983, p. 94
88. Brown, G. E.; Gibbs, G. V.; *Am. Mineral.* **1969**, 54, 1528.
89. Reddy, J. S.; Kumar, R.; Csicsery, S. M.; *J. Catal.* **1994**, 145, 73.
90. Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Giamello, E.; Petrini, G.; *Catal Lett.* **1992**, 16, 109.
91. Scholle, K. F. M. G. J.; Veeman, W. S.; *Zeolites* **1985**, 5, 118.
92. Pluth, J. J.; Smith, J. V.; Bennett, J. M.; *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 283.
93. Pluth, J. J.; Smith, J. V.; Bennett, J. M.; *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 2008.
94. Bennett, J. M.; Cohen, J. P.; Artioli, C.; Pluth, J. J.; Smith, J. V.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 188.
95. Parise, J. B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1449.
96. Parise, J. B.; *Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application*; Drzaj; Hocevar; Pejovnik, Eds, Elsevier: Amsterdam, 1984, p 271.
97. Pastore, H. O.; Vichi, E. J. S.; Baesso, M.; Silva, E. C.; Gandra, F. G.; Vargas, H.; resultados não publicados.
98. Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J.; *Nature* **1994**, 368, 321.
99. Corma, A.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariente; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 147.
100. Reddy, K. M.; Moudrakovsky, I.; Sayari, A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1059.
101. Nery, J. G.; Mascarenhas, I. P.; Pastore, H. O.; resultados não publicados.
102. Mason, R.; Varghese, J. N.; *Coord. Chem.* **1981**, 21, 1.