

## ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS

Saulo de Tarso Figueiredo Grecco e Maria do Carmo Rangel\*

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Ernesto Antonio Urquieta-González

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 5/3/12; aceito em 3/7/12; publicado na web em 26/11/12

**HIERARCHICALLY STRUCTURED ZEOLITES.** This review presents the main characteristics and properties of microporous (zeolites) and ordered mesoporous materials, focusing on structural aspects and preparation. In addition, their use as heterogeneous catalysts are also discussed, with emphasis on their advantages and disadvantages. Due to difficulty in application of zeolites in the conversion of bulky molecules, the most relevant strategies of synthesis for the preparation of zeolitic materials with hierarchical pore structure was also analyzed, which allow this limitation to be overcome.

Keywords: synthesis of zeolites; mesoporous materials; hierarchical porous structure.

### INTRODUÇÃO

As zeólitas, materiais cristalinos microporosos, têm se consolidado ao longo da segunda metade do século XX e nesta primeira década do século XXI como importantes catalisadores em processos das indústrias de refino de petróleo, química e petroquímica, assim como no controle ambiental.<sup>1</sup> Esse amplo espectro de aplicações está relacionado às propriedades físicas e químicas desses materiais, que podem ser controladas durante a sua preparação, visando uma aplicação específica. Além de seu particular sistema de microporos, as zeólitas apresentam propriedades específicas, que as diferenciam de outros materiais, tais como acidez ou basicidade superficial e capacidade de troca iônica.<sup>2</sup> Entretanto, apesar dessas propriedades desejáveis, a presença apenas de microporos nas zeólitas impõe limitações à difusão de reagentes ou produtos volumosos. Embora a limitação difusional seja usada, em alguns casos, para controlar benéficamente a seletividade a um determinado produto da reação catalítica, a difusividade relativamente baixa de moléculas volumosas, nos microporos da zeólita, limita a taxa de reação, devido ao transporte mais lento dos reagentes e produtos, ocasionando um maior tempo de residência e, como consequência, favorecendo a ocorrência de reações indesejáveis.<sup>3</sup> Em processos envolvendo hidrocarbonetos, a limitação difusional contribui para a formação do coque, que provoca a desativação da zeólita por obstrução dos canais ou envenenamentos dos sítios ativos.<sup>4</sup>

Com a expectativa de superar as limitações difusionais, no fim da década de 80 se deu início à busca por materiais contendo mesoporos, que resultou na síntese de materiais mesoporosos ordenados no início dos anos 90.<sup>5-8</sup> Diversas peneiras moleculares mesoporosas com tamanho de poros ajustável têm sido desenvolvidas, apresentando emprego potencial em reações catalíticas. Entretanto, comparado às zeólitas, esses materiais mesoporosos possuem acidez e estabilidade hidrotérmica mais baixas, o que limita as suas aplicações catalíticas. Assim, esforços consideráveis têm sido dedicados ao desenvolvimento de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros, que combinam as propriedades intrínsecas das zeólitas com a facilidade de difusão resultante da geração de mesoporosidade.

Um número significativo de procedimentos experimentais, pré- ou pós-síntese, vem sendo sugeridos para a obtenção de zeólitas

hierarquicamente estruturadas.<sup>9-19</sup> As metodologias de síntese mais bem sucedidas envolvem o uso de agentes geradores de mesoporosidade (agentes orgânicos e nanopartículas) ou nanomoldes (moldagem em nanoespaços), que geram sólidos com mesoporosidade intracristalina com uma estreita distribuição de tamanho de poros; isto resulta em sólidos contendo mesoporos, além dos microporos intrínsecos das zeólitas. Além disso, é gerada uma mesoporosidade intercristalina, resultante da aglomeração dos cristais de zeólita com tamanhos nanométricos.

Nesse contexto, este artigo apresenta uma revisão crítica das principais características e propriedades de materiais microporosos (zeólitas) e mesoporosos ordenados, enfocando aspectos estruturais e de preparação. Além disso, são discutidas as vantagens e desvantagens do uso desses materiais como catalisadores heterogêneos. Devido à dificuldade de aplicação de zeólitas na conversão de moléculas volumosas, também são apresentadas as principais alternativas para superar essa limitação, descrevendo-se os métodos mais relevantes na preparação de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros.

### ZEÓLITAS: ESTRUTURA E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

As zeólitas são materiais complexos consistindo no maior grupo de silicatos com estrutura aberta.<sup>20,21</sup> A primeira zeólita, hoje identificada como estilbita, foi descoberta em uma mina de cobre na Suécia, em 1756, pelo químico e mineralogista A. Crönstedt.<sup>22</sup> Esses minerais foram denominados zeólitas, nome de origem grega, composto pelas palavras *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), devido à sua capacidade de liberar vapor d'água sob aquecimento. Até o presente momento, foram descobertas cerca de 60 zeólitas naturais, sendo algumas encontradas em abundância na natureza. Apesar disso, as zeólitas sintéticas são mais empregadas comercialmente, devido à sua maior uniformidade em composição, pureza elevada e possibilidade de se modelar suas propriedades, de modo a otimizá-las para aplicações industriais específicas.<sup>23</sup>

#### Estrutura das zeólitas e propriedades gerais

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, geralmente contendo metais alcalinos ou alcalinos terrosos como contra-íons. Estruturalmente, estes materiais são formados por

\*e-mail: mcarmov@ufba.br

uma rede tridimensional de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares. Os tetraedros são constituídos por unidades do tipo  $[\text{SiO}_4]$  ou  $[\text{AlO}_4]^-$  que se ligam entre si, através do compartilhamento de átomos de oxigênio para formar as unidades secundárias de construção.<sup>21,23</sup> A diversidade e a complexidade dos materiais zeolíticos se devem às diferentes maneiras pelas quais essas unidades secundárias de construção podem se ligar para formar uma estrutura tridimensional.<sup>24</sup>

As cargas negativas, geradas durante a substituição de átomos de silício da rede por átomos de alumínio na estrutura da zeólita, são compensadas por íons positivos, chamados de cátions de compensação,<sup>21</sup> que se distribuem de forma a minimizar a energia livre do sistema; a sua distribuição na estrutura depende da temperatura do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita.<sup>25</sup> Em zeólitas, a quantidade de átomos de silício e de alumínio presentes na rede pode variar em uma ampla faixa, desde a razão Si/Al unitária até o valor infinito, que corresponde a materiais contendo apenas átomos de silício, tais como os polimorfos da sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Cabe ressaltar que a maioria das zeólitas só pode ser obtida em uma faixa de razão Si/Al limitada, que depende da estrutura. De acordo com a regra de Lowenstein, a razão Si/Al não pode ser inferior a 1, uma vez que a existência de tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  adjacentes não é favorável, devido à repulsão entre as cargas negativas.<sup>26</sup>

Devido a suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, especialmente em catálise, tais como:<sup>27,28</sup> área superficial específica elevada; dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades, que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma; capacidade de adsorção elevada; facilidade na separação de reagentes e produtos; possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos; possibilidade de pré-ativar as moléculas dentro dos poros, pela existência de campos elétricos elevados e do confinamento molecular e, propriedades ácidas e básicas.

A última propriedade é especialmente importante do ponto de vista de aplicação, uma vez que a maioria das reações de hidrocarbonetos e muitas das reações dos compostos orgânicos são catalisadas por zeólitas ácidas. Esta propriedade é gerada pela substituição dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (ligados aos átomos de silício e alumínio), gerando grupos hidroxila ligados em ponte (sítios ácidos de Brønsted) mostrados na Figura 1.<sup>29</sup> Por outro lado, o aquecimento desses sólidos leva à formação de sítios ácidos de Lewis, como consequência da saída desses grupos na forma de água (Figura 1).<sup>29</sup> A força ácida de um centro protônico, bem como a sua atividade catalítica, depende de vários parâmetros, tais como, o ângulo da ligação  $\text{Al}(\text{OH})-\text{Si}$ , a proximidade entre os centros protônicos, a velocidade de troca iônica e a interação com sítios ácidos de Lewis. Diversos estudos, abordando importantes processos do refino do petróleo e da petroquímica conduzidos sobre catalisadores zeolíticos, mostraram que os centros de acidez protônica (sítios ácidos de Brønsted) são altamente ativos nessas reações; quando os sítios ácidos de Lewis estão presentes, promovem um aumento da força ácida dos centros protônicos.<sup>30</sup> Nesses casos, a atividade catalítica depende também da acessibilidade dos reagentes ao centro protônico.<sup>30</sup>

## Métodos de preparação de zeólitas

Por muitos anos as zeólitas naturais, encontradas em abundância na natureza, foram estudadas e consideradas atrativas para uso industrial. Entretanto, a baixa pureza desses sólidos, bem como a sua ampla variedade de composições, tornou-os inviáveis para uma aplicação comercial em larga escala. Dessa forma, esforços consideráveis têm sido realizados para obter esses materiais em laboratório, através de

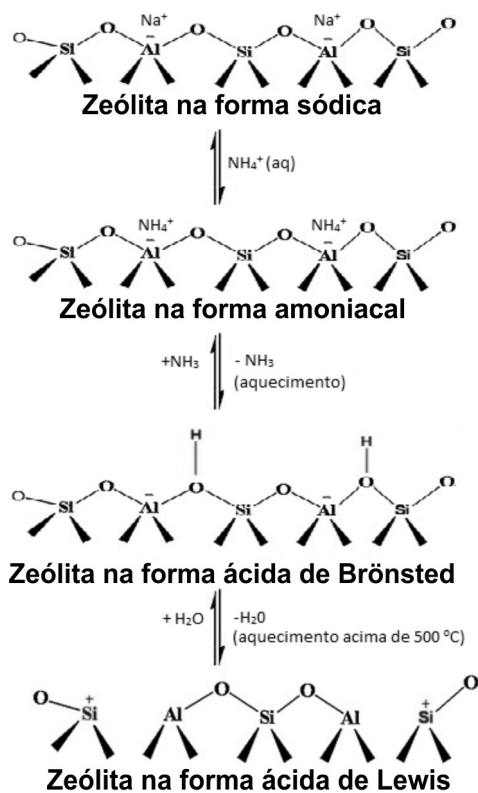


Figura 1. Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas

metodologias que possam produzir materiais reproduzíveis em larga escala e com características pré-determinadas.

Os trabalhos de Barrer e Milton<sup>31</sup> foram os pioneiros na preparação de zeólitas sintéticas. A metodologia desenvolvida por Barrer foi baseada na conversão de fases minerais sob ação de soluções salinas concentradas, na faixa de 180 a 270 °C. Milton, por sua vez, empregou reagentes mais reativos, por exemplo, sílica gel ou silicato de sódio como fontes de silício e alumina ou aluminato de sódio como fontes de alumínio. Também usou hidróxido de sódio como fonte de sódio e meio mineralizante. Isto permitiu o emprego de condições mais brandas, tais como temperaturas e pressões mais baixas. A partir desses trabalhos, muitos outros foram conduzidos levando a avanços significativos, tanto em termos da descoberta de novas estruturas zeolíticas quanto na elucidação do mecanismo da síntese.

As zeólitas são, em geral, preparadas sob condições hidrotérmicas porque a estrutura aberta desses aluminossilicatos deve ser estabilizada durante o seu crescimento, através da ocupação dos canais e das cavidades formadas por moléculas hospedeiras.<sup>32,33</sup> A síntese hidrotérmica de uma zeólita consiste na mistura das fontes contendo silício e alumínio, geralmente em meio básico (meio mineralizante), com uma fonte do cátion de compensação. Em seguida, a mistura reacional é aquecida em uma autoclave sob pressão autôgena (no caso de temperaturas de reação acima de 100 °C). Após o período de indução, podem-se detectar cristais do produto zeolítico, que são recuperados por filtração, lavagem e secagem.<sup>34</sup>

Muitas zeólitas podem ser preparadas empregando-se apenas reagentes inorgânicos. Entretanto, nos anos 60, introduziu-se o uso de compostos orgânicos na síntese de zeólitas, denominados agentes direcionadores de estrutura, que levaram a uma melhoria significativa na qualidade dos produtos. Os agentes direcionadores de estrutura mais utilizados são os sais de amônio quaternário. Devido a restrições estéricas, que limitam a quantidade de espécies orgânicas envolvidas na formação da estrutura, e devido à função de cátion

compensador do íon amônio quaternário, são impostas restrições na densidade da carga, o que resulta na produção de estruturas com razões Si/Al elevadas.<sup>33</sup> A primeira estrutura obtida utilizando um agente orgânico foi a zeólita beta, cuja síntese foi desenvolvida em 1967 por pesquisadores da Mobil.<sup>35</sup> Um dos prováveis mecanismos da síntese hidrotérmica, empregando direcionadores de estrutura,<sup>36</sup> consiste na formação de um compósito inorgânico-orgânico, no meio reacional, através da substituição parcial ou completa da esfera de hidratação hidrofóbica do íon amônio por espécies de silicato. As interações de van der Waals, entre os íons amônio e as espécies de silicato, fornecem a entalpia requerida para a formação da estrutura zeolítica, enquanto a liberação das moléculas de água fornece uma entropia adicional para compensar o processo de auto-organização. A agregação destes compósitos inorgânicos-orgânicos é responsável pela etapa de nucleação.

### PROPRIEDADES E OBTENÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS ORDENADOS

Apesar das zeólitas serem usadas amplamente em reações catalíticas, a presença exclusiva de microporos com diâmetros na faixa de 0,4 a 1,2 nm, nesses sólidos, impõe limitações significativas para a ocorrência de reações que envolvam reagentes ou produtos volumosos, que não podem difundir nos seus microporos. Considera-se como reagente ou produto volumoso moléculas com diâmetro cinético superior ao diâmetro médio dos microporos das zeólitas. De fato, se a zeólita pode, em princípio, transformar um dado reagente em um produto desejável com uma velocidade de reação superior à velocidade de difusão dos reagentes e produtos nos seus poros, então a velocidade da reação global será limitada pela taxa de difusão. Portanto, a reação ocorrerá sob regime de controle de difusão. Devido a essa limitação, consideráveis esforços têm sido feitos para tentar desenvolver materiais com diâmetros de poros na região dos mesoporos.

Desde a descoberta da família de peneiras moleculares mesoparas denominada M41S em 1992, por pesquisadores da Mobil Corporation,<sup>5,6</sup> diversos materiais mesoparas têm sido preparados, usando o mesmo mecanismo de modelagem via a formação de um cristal líquido, *liquid crystal templating* (LCT). No processo LCT, as espécies orgânicas atuam como estrutura central, em torno da qual as espécies óxido são organizadas.<sup>37</sup> O processo de formação da estrutura mesoparosa tem sido explicado através de dois mecanismos,<sup>5</sup> como mostrado na Figura 1S, material suplementar. O primeiro deles reflete o significado literal do mecanismo LCT, isto é, envolve a pré-existência de agregados do surfactante (fase cristal líquido) na solução precursora. A subsequente formação da estrutura mesoparosa ocorre através da migração e polimerização das espécies de silicato na fase aquosa. No entanto, essa ideia parece ter apenas um significado conceitual, uma vez que a concentração do surfactante está abaixo da necessária para formar cristais líquidos; de fato, nenhuma fase cristal líquido foi observada em estudos de RMN e espalhamento de nêutrons a baixos ângulos.<sup>37</sup> O segundo mecanismo considera a auto-organização das espécies de silicato, através da interação mútua entre eles e as espécies surfactantes (mecanismo cooperativo). Entretanto, esses dois modelos são insuficientes para o entendimento mecanístico de formação da estrutura mesoparosa.

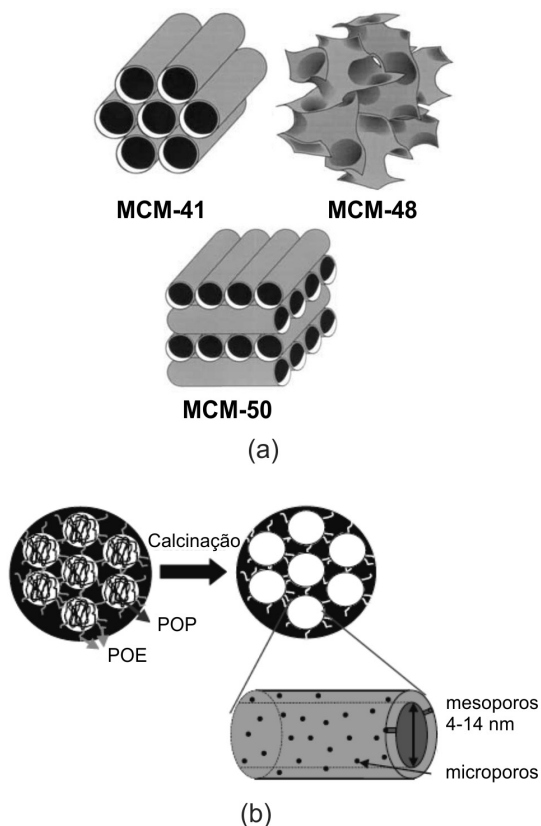
Posteriormente, Stucky e colaboradores<sup>38</sup> publicaram um modelo baseado no mecanismo cooperativo, que explica detalhadamente a formação da mesofase. De acordo com esse modelo, a formação da estrutura mesoparosa ocorre através de três etapas: interação entre as espécies silicato e as espécies surfactantes na fase micelar; polimerização preferencial de espécies silicato na região interfacial silicato/surfactante em detrimento da polimerização em solução e, equilíbrio entre as densidades de carga do silicato e do surfactante.

A compensação da carga superficial das micelas por anions silicato é o parâmetro mais importante na formação das diferentes fases mesoparas, uma vez que variando algumas condições de síntese, tais como pH, temperatura, etc, pode-se influenciar no grau de polimerização e, conseqüentemente, na densidade de carga do silicato.<sup>39</sup> Em presença de espécies silicato muito despolimerizadas, há a tendência de formação de estruturas lamelares ou cúbicas, que possuem menor raio de curvatura e fator de empacotamento mais elevado, resultando em maior densidade de carga positiva. Desta forma, estes arranjos são capazes de compensar a elevada densidade de carga negativa das espécies de silicato mais despolimerizadas. Por outro lado, as espécies mais polimerizadas tendem a formar estruturas hexagonais com menor densidade de carga.

A natureza da mesofase obtida também depende da concentração do surfactante,<sup>37,40</sup> como mostrado na Figura 2S, material suplementar. Em concentrações mais baixas as moléculas de surfactante se encontram isoladas, enquanto que aumentando a concentração, as moléculas do surfactante se agregam formando micelas. Se a concentração continua aumentando, são formados os arranjos hexagonais empacotados formando a fase hexagonal. A próxima etapa, nesse processo de formação micelar, é a coalescência dos cilindros adjacentes para formar a fase lamelar. Em alguns casos, forma-se previamente a fase cúbica. A natureza da fase presente na solução aquosa do surfactante depende, não apenas da concentração, mas também da natureza do surfactante, bem como dos parâmetros de síntese.<sup>40</sup>

Existem três tipos principais de peneiras moleculares mesoparas, que são obtidos através de diferentes rotas de formação da mesofase. O primeiro tipo é a família M41S de silicatos ou aluminossilicatos mesoparas, que inclui as fases hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50)<sup>37,40</sup> mostradas na Figura 2a. A preparação destes materiais envolve o uso de surfactantes iônicos, como um molde (*template*) e um mecanismo de organização iônica representado por  $S^+I^-$ . De acordo com este mecanismo, ocorre a formação de um par iônico entre as espécies inorgânicas aniônicas e o surfactante catiônico. Este método foi estendido a uma série de mecanismos de organização eletrostática, incluindo a rota reversa  $S^-I^+$ , em que as espécies inorgânicas são catiônicas e as espécies surfactantes, aniônicas. Outro mecanismo refere-se às rotas auxiliadas por contraíons, representadas por  $S^+X^-I^+$  e  $S^-M^+I^-$ , em que as espécies inorgânicas interagem com as espécies do surfactante por intermédio de um contraíon.<sup>41</sup> O segundo tipo de peneiras moleculares mesoparas envolve uma interação entre espécies surfactantes e espécies inorgânicas neutras ( $S^0I^0$ ).<sup>7</sup> Entretanto, as sílicas mesoparas hexagonais (HMS e MSU) obtidas através desta rota são menos ordenadas do que as peneiras moleculares mesoparas preparadas via mecanismo iônico.<sup>42</sup> O último tipo de peneiras moleculares mesoparas, que inclui a SBA-15 (Figura 2b), é obtido através de uma nova rota de síntese, empregando copolímeros di e triblocos anfifílicos, como moldes (*templates*).<sup>8</sup>

A principal diferença entre os materiais mesoparas e as zeólitas consiste no ordenamento da estrutura resultante. Nas estruturas zeolíticas, os tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) estão espacialmente ordenados e, portanto, é possível criar uma estrutura cristalina a partir da repetição no espaço de uma unidade elementar, denominada célula unitária. Nos materiais mesoparas, não é possível definir uma célula unitária e nem as posições cristalográficas. A única organização é a geometria tetraédrica dos átomos T. A partir da unidade  $TO_4$  não existe um arranjo definido de átomos. Esses materiais, portanto, possuem paredes amorfas.<sup>43</sup> Desta forma, os materiais mesoparas apresentam apenas um ordenamento dos mesoparas de longo alcance, enquanto que as zeólitas possuem uma organização de curto alcance, característica de materiais cristalinos.



**Figura 2.** Ilustração da estrutura, (a) MCM-41, MCM-48 e MCM-50 e (b) SBA-15. POP= Polímero do óxido de propileno; POE= polímero do óxido de etileno. Adaptada das ref. 37 (a) e 47 (b)

#### A família M41S: estruturas e métodos de preparação

A família M41S inclui as estruturas MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (Figura 2a). A estrutura MCM-41 é formada por um arranjo hexagonal de mesoporos uniformes e unidimensionais, enquanto a MCM-48 possui um arranjo cúbico de mesoporos interconectados, resultando em um sistema de poros tridimensional. Por outro lado, a estrutura MCM-50 possui um arranjo lamelar constituído por uma camada dupla do surfactante alternada por camadas de sílica; após a remoção do surfactante, se formará um sistema de poros bidimensional, cuidando-se para que a estrutura seja devidamente estabilizada, por exemplo, via o processo de pilarização.

Entre as estruturas da família M41S, a estrutura MCM-41 é a que tem sido mais investigada, uma vez que as demais estruturas são instáveis termicamente ou difíceis de sintetizar.<sup>44,45</sup> Este material possui área superficial específica superior a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro de mesoporos na faixa de 1,5 a 10 nm,<sup>40,45</sup> que podem ser controlados através da escolha cuidadosa do molde (*template*), da adição de compostos orgânicos auxiliares ou modificando-se os parâmetros de síntese.<sup>37</sup> Além disso, seus mesoporos são uniformes, o que resulta em uma distribuição estreita de diâmetros de poros.<sup>45</sup> Entretanto, as paredes dos mesoporos são finas, com uma espessura que varia de 1 a 1,5 nm, o que impõe limitações na estabilidade térmica e hidrotérmica do material.

O padrão de difração da MCM-41 (Figura 3Sa, material suplementar) apresenta apenas reflexões na região de baixos ângulos mas, em muitos casos, observa-se apenas um pico de difração em  $2\theta$  igual a  $2^\circ$ .<sup>40</sup> Diferentemente das zeólitas, estas reflexões são provenientes do ordenamento dos mesoporos, que resulta em uma organização de longo alcance nestes materiais amorfos.

A MCM-41 apresenta um grande potencial de aplicação como

catalisador ou suporte catalítico, especialmente em reações de conversão de moléculas volumosas, devido às suas características, principalmente a área superficial específica elevada e a estrutura de poros com canais de tamanho e forma definidos. Entretanto, os materiais mesoporosos contendo apenas silício apresentam acidez baixa, atribuída aos grupos silanóis, presentes na superfície.<sup>42</sup>

Como nas zeólitas, a substituição de átomos de silício por átomos de alumínio na estrutura da MCM-41 cria cargas negativas que, ao serem compensadas por prótons, geram os sítios ácidos de Brønsted. Comparada às zeólitas, a MCM-41 contendo alumínio exibe uma forte tendência à desaluminação durante a remoção do surfactante. Este processo ocorre, principalmente, devido à hidrólise do alumínio da rede pelo vapor d'água gerado durante a combustão do surfactante.<sup>40</sup> Além disso, independentemente da quantidade de alumínio existente na estrutura, os materiais obtidos apresentaram acidez de Brønsted mais baixa quando comparados às zeólitas.<sup>46</sup>

Assim como as zeólitas, a MCM-41 é obtida a partir de uma mistura reacional contendo o surfactante e uma fonte de silício ([Si]-MCM-41), podendo também conter uma fonte de alumínio ([Al]-MCM-41). Esta mistura é submetida a um tratamento hidrotérmico, em temperaturas que variam entre 70 e 150 °C, por um período de tempo que pode variar entre 1 a 10 dias.<sup>40,44</sup> O rendimento da síntese e suas propriedades físico-químicas são determinadas pela temperatura, pH, tempo de cristalização, composição molar da mistura reacional e natureza dos materiais precursores.<sup>44</sup>

#### A família SBA: estruturas e métodos de preparação

Em 1998, foi sintetizada uma nova família de silicatos ou aluminossilicatos mesoporosos altamente ordenados em meio ácido, empregando copolímeros triblocos como molde (*template*). Os copolímeros apresentam a fórmula geral  $\text{OE}_n\text{OP}_m\text{EO}_n$  e são formados por blocos de óxido de etileno ( $\text{OE}_n$ ) e de óxido de propileno ( $\text{OP}_m$ ).<sup>8</sup> Diversas estruturas foram preparadas apresentando diferentes arranjos periódicos dos mesoporos, tais como SBA-1 (arranjo cúbico), SBA-11 (arranjo cúbico), SBA-12 (arranjo hexagonal com sistema de poros tridimensional), SBA-14 (arranjo lamelar), SBA-15 (arranjo hexagonal com sistema de poros bidimensional) e SBA-16 (arranjo cúbico centrado em uma cavidade mesoporosa).<sup>45</sup> Entre elas, a SBA-15 é a estrutura que tem atraído mais atenção, devido às suas propriedades, tais como estabilidade térmica e hidrotérmica mais elevadas quando comparada aos outros materiais mesoporosos.

A estrutura SBA-15 é formada por um arranjo hexagonal de mesoporosos similar à estrutura MCM-41, porém com espessuras da parede dos mesoporos superiores (entre 3 e 6 nm) e diâmetros de poros na faixa de 4 a 14 nm.<sup>45</sup> Devido à maior espessura da parede, a SBA-15 possui uma estabilidade térmica e hidrotérmica maior do que a MCM-41, o que aumenta o seu potencial de aplicação em catálise e em processos industriais. Essas paredes espessas são formadas por uma matriz de sílica microporosa. A SBA-15 é um material composto por microporos e mesoporos, como mostrado na Figura 2b. Essa estrutura apresenta um arranjo mesoporoso altamente ordenado e o diâmetro dos microporos pode variar entre 0,5 e 3 nm, dependendo das condições empregadas na síntese.<sup>45</sup>

Os copolímeros di e triblocos proporcionam a formação da estrutura da SBA-15, uma vez que as cadeias do polímero de óxido de etileno são hidrofílicas, enquanto as cadeias do polímero de óxido de propileno são hidrofóbicas; isto conduz à formação de micelas cilíndricas, com as cadeias do polímero de óxido de etileno localizadas no lado externo das micelas. Desta forma, as cadeias do polímero de óxido de etileno podem ser ocluídas nas paredes do silicato, como mostrado na Figura 2b. Após a calcinação, a estrutura resultante possui mesoporos e microporos formados durante a remoção do



polímero de óxido de etileno e do polímero de óxido de propileno, respectivamente. Entretanto, Garlneau e colaboradores<sup>47</sup> observaram que a formação de uma estrutura de poros tridimensional, na qual os mesoporos estão interconectados através dos microporos, só é possível quando se utiliza temperaturas inferiores a 130 °C. Acima desta temperatura, o óxido de etileno não permanece ocluído nas paredes do silicato.

A SBA-15 apresenta apenas reflexões na região de baixos ângulos no seu padrão de difração de raios X (Figura 3Sb, material suplementar), o que evidencia apenas uma organização de longo alcance dos mesoporos. Nenhuma reflexão pode ser observada na região de altos ângulos, devido à natureza amorfa das paredes dos poros. Pelo fato da SBA-15 ser obtida em meio fortemente ácido, a incorporação de alumínio nas suas paredes é dificultada, o que prejudica a possibilidade de se introduzir prótons na sua estrutura, inviabilizando sua aplicação como catalisador ácido. As dificuldades de incorporação de alumínio nestes materiais se devem à fácil dissociação da ligação Al-O-Si sob condições hidrotérmicas ácidas e à diferença entre as taxas de hidrólise dos precursores de silício e de alumínio. Várias estratégias foram empregadas para solucionar estes problemas, tais como a pré-hidrólise dos alcoxissilanos antes da adição do alcóxido de alumínio<sup>48</sup> ou diminuindo a taxa de hidrólise dos precursores de alumínio por complexação com agentes quelantes, tais como o acetoacetato de etila.<sup>49</sup> O problema também pode ser resolvido adicionando-se alguns catalisadores, tais como fluoreto, para acelerar as taxas de hidrólise do precursor de silício.<sup>50</sup> Apesar destes esforços, estes materiais também possuem acidez mais baixas que as zeólitas.

Na primeira vez em que a SBA-15 foi sintetizada, Zhao e colaboradores<sup>8</sup> empregaram um copolímero tribloco, conhecido como Pluronic P123, que apresenta a fórmula geral  $OE_{20}OP_{70}OE_{20}$ . Foram empregadas concentrações diluídas do Pluronic P123 e meio ácido ( $\text{pH} < 1$ ), variando-se a concentração do copolímero e a temperatura de mesoestruturação. Observou-se que, usando concentrações do copolímero superiores a 6% ou inferiores a 0,5%, se formava apenas um silicato não ordenado. Por outro lado, em temperaturas inferiores a 35 °C e superiores a 80 °C era produzido, também, um silicato pouco ordenado. A partir desses resultados, concluiu-se que as condições mais adequadas para a formação de uma estrutura mesoporosa ordenada eram concentrações do copolímero na faixa de 0,5 a 6% e temperatura de mesoestruturação entre 35 e 80 °C.

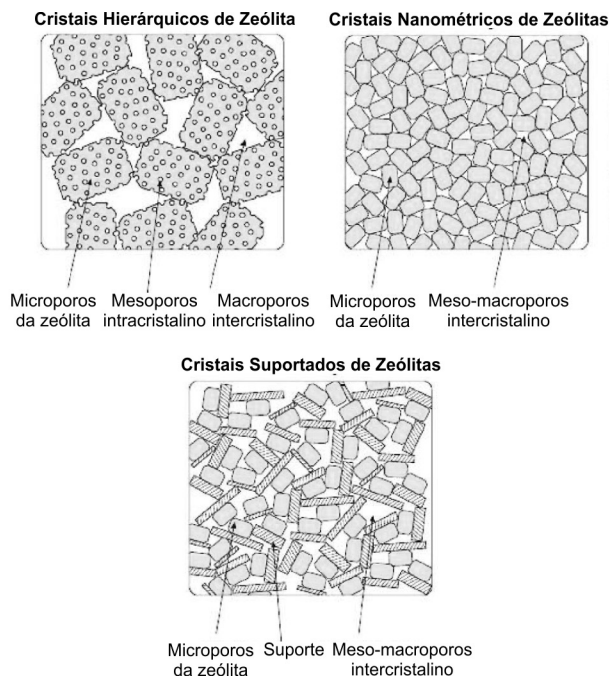
Outra importante variável estudada, na formação de sólidos do tipo SBA, foi a relação entre o número de unidades do óxido de etileno e do óxido de propileno, que controla o tipo da estrutura mesoporosa que será obtida (fase lamelar, cúbica, hexagonal e outras). Quando são empregadas relações óxido de etileno/óxido de propileno mais baixas, a formação da fase hexagonal é favorecida.<sup>51,52</sup> Por outro lado, alterando o comprimento da cadeia do polímero de óxido de propileno, pode-se controlar o diâmetro dos mesoporos.<sup>52</sup> O diâmetro de poros também pode ser controlado através da adição de aditivos, tais como cossurfactantes, agentes expansivos, eletrólitos e sais.<sup>45</sup>

## MATERIAIS ZEOLÍTICOS COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE POROS

Comparados às zeólitas, os aluminossilicatos mesoporosos apresentam acidez e estabilidades hidrotérmica e mecânica mais baixas, o que limita suas aplicações industriais, especialmente em catálise.<sup>42</sup>

Uma vez que as estabilidades térmica, hidrotérmica e mecânica, assim como a acidez elevada, são parâmetros fundamentais para as aplicações catalíticas industriais, muitos esforços têm sido realizados com o intuito de obter novos materiais que combinem as vantagens das zeólitas e dos materiais mesoporosos, principalmente em relação à elevada acidez e mesoporosidade. Dessa forma, diversas metodologias

de síntese têm sido desenvolvidas para aumentar a acessibilidade aos sítios ácidos das zeólitas. As estratégias envolvem a geração de mesoporos dentro do cristal da zeólita ou a síntese de nanocristais. Os materiais resultantes, que constituem as zeólitas com estrutura hierárquica de poros, foram classificados em três tipos diferentes,<sup>53</sup> como mostrado na Figura 3, que podem ser denominados cristais hierárquicos, cristais nanométricos e cristais suportados de zeólitas.



**Figura 3.** Ilustração dos cristais e poros de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros. Adaptada da ref. 53

O primeiro tipo de material, cristais hierárquicos de zeólita, possui um sistema de mesoporos intracristalinos e um sistema de macroporos intercristalinos (porosidade que se gera pela aglomeração de cristais de zeólita), além da microporosidade intrínseca das zeólitas. O segundo tipo, cristais nanométricos de zeólita, por definição, inclui todos os cristais de zeólitas com tamanhos de até 1000 nm.<sup>54</sup> Entretanto, na maioria dos trabalhos, têm sido obtidos cristais de zeólitas com tamanhos inferiores a 100 nm, que são muito menores do que aqueles apresentados pelas zeólitas convencionais. Esses materiais apresentam um sistema de microporos bem definido e, adicionalmente, um sistema de mesoporos intercristalinos como resultado do empacotamento dos cristais nanométricos. No último tipo de materiais, cristais suportados de zeólita, os cristais da zeólita estão dispersos ou suportados no sistema de poros de outro material. Neste caso, o sólido resultante não é uma zeólita pura, mas um sólido constituído pelo sistema de microporos da zeólita e um sistema de mesoporos e macroporos intercristalinos, cujo diâmetro de mesoporos é, principalmente, determinado pelo suporte (material não zeolítico). Esses sólidos têm apresentado uma acidez relativamente mais baixa quando comparados com a zeólita pura, o que limita sua aplicação como catalisador em processos da indústria de refino de petróleo, petroquímica e outras aplicações potenciais na indústria química.

Estes sólidos podem ser obtidos através de diferentes métodos de síntese, usando ou não a técnica de nanomoldagem; alguns podem ser usados para produzir diferentes tipos de materiais. Geralmente, os métodos que empregam a técnica de nanomoldagem tornam possível ajustar o tamanho dos poros através do uso de um molde de mesoporos com um tamanho característico que, ao ser removido, permite a formação de poros com o mesmo tamanho e forma do molde. Estes

métodos podem ser classificados como moldagem sólida, supramolecular e indireta.<sup>53</sup>

No método de moldagem sólida, a cristalização controlada da fase zeolítica ocorre em presença de um material sólido, que é posteriormente removido para gerar a porosidade. Portanto, o sólido atua como um molde dos mesoporos e pode ser removido por combustão ou por dissolução. Por outro lado, na moldagem supramolecular, emprega-se um agregado supramolecular de surfactantes como molde dos mesoporos, que pode ser removido por combustão ou por extração com solventes. No caso da moldagem indireta, ocorre a transformação parcial de um material mesoporoso não zeolítico, previamente sintetizado em uma estrutura zeolítica hierárquica mesoporosa. Uma vez que o molde não está presente quando a zeólita cristaliza, o efeito da moldagem é considerado como indireto. A deposição controlada de uma zeólita, no sistema de poros de um material mesoporoso, também pode ser considerada como um método de moldagem indireta. A maioria das abordagens está relacionada com uma cristalização (secundária) parcial dos materiais mesoporosos ordenados em uma estrutura zeolítica.<sup>53,55</sup> Geralmente, os materiais obtidos através da moldagem indireta podem ser classificados como cristais suportados de zeólitas e, portanto, não são objeto desta revisão.

As zeólitas mesoporosas hierárquicas também podem ser obtidas na ausência de um molde, através da desmetalização ou de uma cristalização controlada. Na desmetalização, geralmente, uma zeólita é submetida a um tratamento pós-síntese para a remoção de um elemento metálico específico da estrutura. Quando uma zeólita é submetida a um tratamento térmico em presença de vapor d'água ou a um lixiviamento ácido, ocorre a remoção preferencial de átomos de alumínio da rede (desaluminização). Embora os tratamentos térmicos sem vapor também possam criar defeitos na estrutura da zeólita, o uso do vapor aumenta muito a mobilidade das espécies de alumínio e silício. Entretanto, esse procedimento apresenta alguns problemas, tal como o fato de que a remoção seletiva do alumínio da rede altera a razão Si/Al e, conseqüentemente, modifica as propriedades ácidas e de troca iônica da zeólita. Além disso, nas estruturas zeolíticas ricas em silício, o baixo conteúdo de alumínio limita a geração de mesoporos, uma vez que serão criados poucos sítios de defeitos. Desta forma, a extração seletiva do silício da rede através de um tratamento alcalino (dessilicagem) constitui um método mais conveniente para gerar mesoporos nas zeólitas ricas em silício, tais como ZSM-5 e zeólita beta. Porém, a extração do metal, independente do método, conduz à formação de mesoporos intracristalinos não uniformes e com uma larga distribuição de diâmetros.

Os cristais nanométricos zeolíticos também podem ser obtidos na ausência de moldes, através do controle das condições de cristalização da zeólita. Entretanto, os materiais obtidos apresentam apenas mesoporos interparticulares.<sup>54</sup>

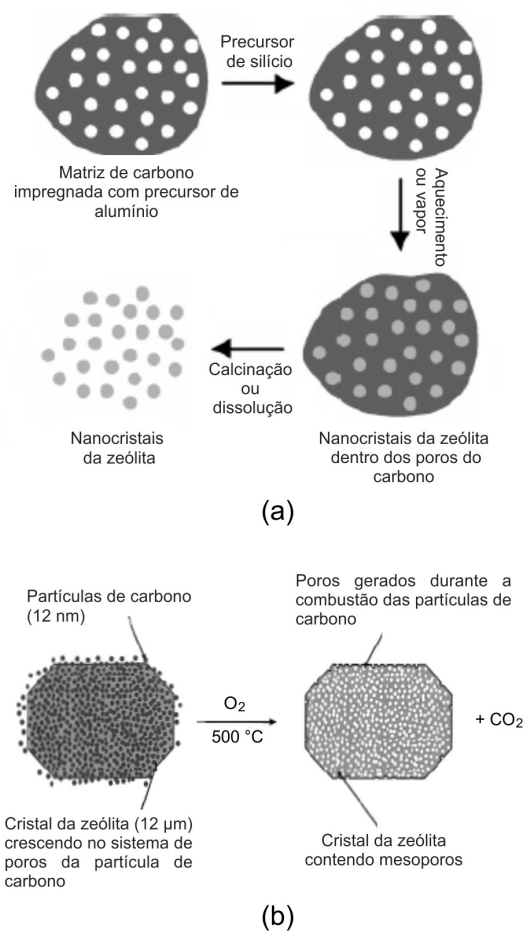
### Zeólitas com estrutura hierárquica de poros preparadas via moldagem sólida

Diversos materiais sólidos podem ser empregados como molde de mesoporos, o que torna este método muito versátil na síntese dos diferentes tipos de materiais zeolíticos mesoporosos hierárquicos. Entre eles, podem ser destacados os seguintes materiais: nanopartículas de carbono,<sup>11</sup> nanotubos de carbono,<sup>12</sup> nanofibras de carbono,<sup>13</sup> aerogéis de carbono,<sup>14</sup> peneiras moleculares de carbono,<sup>15,16</sup> polímeros catiónicos<sup>17</sup> e polímeros silanizados.<sup>18</sup>

A primeira metodologia para a obtenção desses materiais foi desenvolvida em 1999, por pesquisadores da Haldor Topsøe<sup>11</sup> e consistiu na preparação de cristais nanométricos de ZSM-5, através da cristalização da zeólita dentro do sistema de poros de uma matriz de carbono, como mostrado na Figura 4a. O procedimento consistiu

na impregnação úmida incipiente de um carvão ativo, com uma solução contendo hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), etanol, isopropóxido de alumínio e água destilada. Após a evaporação do etanol à temperatura ambiente, o carvão foi impregnado com tetraetilortossilicato (TEOS) e, posteriormente, submetido a um tratamento hidrotérmico com vapor saturado, a 180 °C. A matriz de carbono foi removida por combustão a 550 °C, por 6 h, obtendo-se cristais de ZSM-5 com diâmetros médios na faixa de 20 a 75 nm. Uma vez que esses cristais crescem dentro da estrutura porosa das partículas de carbono, as distribuições de tamanho do cristal são governadas pelo tamanho dos poros do carvão. Desta forma, é possível controlar o tamanho dos cristais da zeólita pela escolha adequada de um molde de carbono. Diferentes zeólitas têm sido preparadas em escala nanométrica, a partir da síntese em espaço confinado, tais como zeólita beta (7-30 nm), zeólita X (22-60 nm), zeólita A (25-37 nm).<sup>56</sup> As etapas fundamentais na síntese em espaço confinado consistem em<sup>54</sup> restringir a cristalização da zeólita dentro do sistema de poros da matriz de carbono, o que pode ser alcançado através da impregnação úmida incipiente do carbono com o gel de síntese da zeólita e, evitar a difusão das espécies de silicatos/aluminossilicatos presentes no gel de síntese para o exterior dos poros do molde, o que pode ser obtido impedindo o contato direto entre a matriz de carbono impregnada e a água, durante o tratamento hidrotérmico.

Os moldes de carbono também foram empregados na síntese de cristais hierárquicos contendo mesoporosidade intrazeolítica.<sup>57</sup> Utilizando um excesso do gel de síntese da zeólita, observou-se que



**Figura 4.** Ilustração (a) das etapas de síntese de cristais zeolíticos nanométricos em espaço confinado em um suporte poroso e (b) do crescimento dos cristais zeolíticos em torno das nanopartículas de carbono. Adaptada das ref. 54 (a) e 57 (b)

os cristais da zeólita cresciam em torno das partículas do carvão ativo, resultando em cristais de zeólita embebidos com um material de carbono, como mostrado na Figura 4b. Isso significa que os cristais da zeólita são nucleados dentro do sistema de poros da matriz de carbono e, posteriormente, devido ao excesso do gel de síntese, esses cristais crescem o suficiente para encapsular as partículas de carbono. A remoção das partículas de carbono, por combustão, conduz à formação de cristais hierárquicos zeolíticos contendo um sistema de mesoporos intracristalinos na faixa de 10 a 100 nm. Portanto, através da escolha adequada do molde de carbono, é possível controlar o sistema mesoporoso.

A formação de cristais nanométricos ou de cristais zeolíticos mesoporosos é determinada pelos mesmos fatores experimentais que influenciam as taxas de nucleação e de crescimento do cristal. Os cristais nanométricos são obtidos quando as velocidades de nucleação são mais elevadas que as velocidades de crescimento. Os fatores chave para a formação dos nanocristais não agregados são a elevada supersaturação e a estabilidade estérica dos núcleos. Estas condições, geralmente, são obtidas através da utilização de quantidades abundantes do direcionador de estrutura, além de uma quantidade reduzida dos cátions alcalinos para limitar a agregação das partículas. Além disso, devem ser empregadas temperaturas relativamente moderadas. Por outro lado, empregando velocidades de crescimento mais elevadas, a formação de cristais zeolíticos mesoporosos é favorecida.<sup>58</sup>

Em outros trabalhos, os pesquisadores da Haldor Topsøe empregaram nanotubos de carbono e nanofibras de carbono como moldes na síntese de zeólitas mesoporosas.<sup>12,13,59</sup> Entretanto, os nanotubos e as nanofibras de carbono foram encapsulados apenas parcialmente durante o crescimento dos cristais zeolíticos. Desta forma, a remoção seletiva destes materiais conduziu à formação de mesoporos intracristalinos. Quando se empregou nanotubos de carbono, foram obtidos cristais com tamanhos de 100 a 500 nm, contendo mesoporos uniformes e retos, com diâmetros de 12 a 30 nm. Observou-se que a quantidade de mesoporos é determinada pela quantidade de nanotubos de carbono em relação à quantidade do gel de síntese da zeólita. Por outro lado, podem ser obtidos cristais zeolíticos mesoporosos mais econômicos, usando nanofibras de carbono, que são de custo muito mais baixo que os nanotubos de carbono; entretanto, os mesoporos do sólido obtido podem variar em uma faixa mais ampla de tamanhos.

Posteriormente, Tao e colaboradores<sup>14</sup> empregaram, pela primeira vez, aerogéis de carbono ou aerogéis orgânicos como moldes de carbono, na síntese de zeólitas mesoporosas. Os aerogéis de carbono são obtidos, principalmente, por pirólise de aerogéis orgânicos em temperaturas acima de 500 °C,<sup>60</sup> sendo aqueles de resorcinol-formaldeído e de melamina-formaldeído os mais amplamente estudados. Durante a pirólise, os aerogéis de carbono, obtidos a partir dos aerogéis de resorcinol-formaldeído, mantêm a área superficial específica elevada e o elevado volume de mesoporos dos materiais precursores. Uma vez que os aerogéis de carbono possuem mesoporos uniformes que são facilmente ajustáveis, por exemplo, variando a razão molar dos materiais de partida (resorcinol e formaldeído), constituem importantes moldes na preparação de zeólitas com porosidade hierárquica.

Tao e colaboradores<sup>14,61</sup> também empregaram um aerogel de resorcinol-formaldeído carbonizado na preparação de zeólitas mesoporosas, obtendo cristais de ZSM-5 e de zeólita Y nanométricos, com uma estrutura de poros bimodal compreendendo mesoporos de tamanhos uniformes. Durante a etapa de cristalização, os cristais da zeólita crescem no espaço confinado do aerogel de carbono, resultando na formação de cristais nanométricos. As distribuições de diâmetro de mesoporos são bastante estreitas, com um máximo próximo a 11 nm, que correspondem à espessura da parede dos poros do aerogel de carbono usado (cerca de 10 nm). Portanto, variando a

estrutura zeolítica e a porosidade do aerogel de carbono, é possível obter diferentes materiais zeolíticos com mesoporosidade controlada.

Em 2004, dois grupos de pesquisa, independentemente, empregaram peneiras moleculares mesoporosas de carbono como moldes na formação de zeólitas mesoporosas hierárquicas.<sup>15,16</sup> Estes sólidos carbonáceos mesoporosos, denominados materiais CMK, podem ser sintetizados através da carbonização de diferentes moléculas orgânicas nos poros de materiais mesoporosos ordenados.<sup>62</sup> Em seguida, os poros do carbono são preenchidos com um gel de síntese da zeólita e o sistema é submetido à cristalização hidrotérmica e à remoção da matriz de carbono por combustão. Se o gel precursor for convertido em uma fase zeolítica contínua dentro dos poros do carbono mesoporoso, podem ser obtidos cristais nanométricos com mesoporosidade interzeolítica. Entretanto, os canais mesoporosos são muito estreitos, o que dificulta uma cristalização controlada no espaço confinado do carbono mesoporoso e, portanto, o gel tende a migrar, parcial ou completamente, para a superfície externa encapsulando as partículas do carbono mesoporoso, durante a cristalização.<sup>63</sup> Após a remoção do molde, são obtidos materiais zeolíticos com mesoporos intracristalinos desordenados, em forma de caverna, ao invés de ocorrer uma replicação da forma dos poros do carbono. Estes resultados sugerem que os carbonos mesoporosos não atuam como um verdadeiro molde.<sup>64</sup>

De modo a controlar a cristalização dentro dos poros do carbono, investigou-se o método de conversão do gel seco na moldagem com carbonos mesoporosos.<sup>63,65</sup> Observou-se que, quando a umidade relativa foi muito elevada (> 95%), o gel precursor migrou para a superfície externa formando uma fase zeolítica. Por outro lado, empregando valores de umidade entre 80 e 85%, formou-se uma zeólita com mesoporos altamente ordenados. Além disso, observou-se que a formação de uma estrutura zeolítica com mesoporos ordenados não dependia apenas da umidade, mas também do diâmetro de poros e da rigidez das paredes do carbono mesoporoso.<sup>63</sup>

Posteriormente, Xiao e colaboradores<sup>17</sup> empregaram polímeros catiônicos em mesoescala, como molde de mesoporos, na síntese de zeólitas mesoporosas hierárquicas. O procedimento consistiu na adição de um polímero catiônico ao gel de síntese da zeólita beta. Após a cristalização hidrotérmica e calcinação, foram obtidas zeólitas hierárquicas com uma distribuição de diâmetro de mesoporos na faixa de 5 a 40 nm, que corresponde ao tamanho do polímero. A mesoporosidade intrazeolítica obtida pode ser ajustada através da quantidade adicionada do polímero catiônico. Outros materiais zeolíticos, ou com características zeolíticas, foram preparados através desta metodologia, tais como a ZSM-5, zeólita Y e TS-1 (titanossilicato).<sup>66</sup> No mesmo período, Pinnavaia e colaboradores<sup>18</sup> empregaram polímeros funcionalizados com grupos silanos, na preparação das zeólitas hierárquicas. A principal vantagem desse método consiste na obtenção de cristais zeolíticos com mesoporos intracristalinos com diâmetros pequenos e uniformes, na faixa de 2,0 a 3,0 nm.

Outras matrizes de carbono também têm sido estudadas, porém em menor extensão. Por exemplo, em 2005, Katsuki e colaboradores<sup>67</sup> empregaram casca de arroz carbonizada como molde de carbono. Estes materiais apresentam um elevado teor de silício e, por isso, foram também utilizados como fonte de sílica na preparação dos cristais de zeólitas com mesoporos intracristalinos. Por outro lado, em 2007, Kustova e colaboradores<sup>68</sup> desenvolveram um método de nanomoldagem com materiais de carbono preparados *in situ*, através da decomposição de um carboidrato, diretamente, na sílica usada como material de partida na obtenção da zeólita. Na preparação de zeólitas hierárquicas com morfologias diferentes, alguns materiais biológicos também têm sido usados como moldes de carbono.<sup>69</sup> Eles representam uma alternativa atrativa em relação aos demais moldes, uma vez que são abundantes e frequentemente de baixo custo.



### Zeólitas com estrutura hierárquica de poros preparadas via moldagem supramolecular

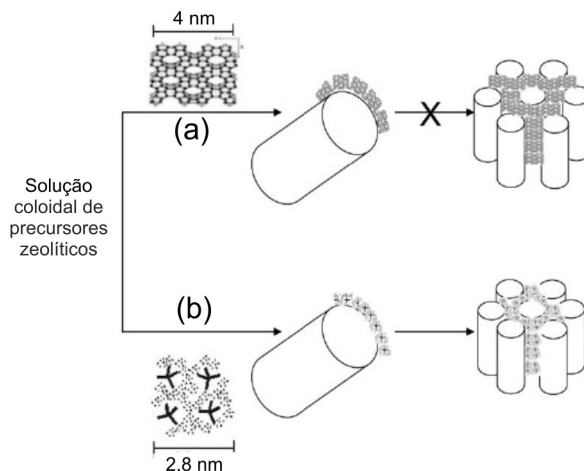
A primeira metodologia relacionada à obtenção de zeólitas com estrutura hierárquica de poros, por moldagem supramolecular, foi desenvolvida por Kloetstra e colaboradores,<sup>70</sup> que prepararam peneiras moleculares com distribuição de poros bimodal, combinando microporos e mesoporos. O método consistiu na preparação de materiais compósitos micro e mesoporosos através da cristalização simultânea da zeólita FAU e da MCM-41 ou através da deposição de MCM-41 sobre cristais da zeólita FAU. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os materiais consistiam de uma fina camada de MCM-41 cobrindo a superfície dos cristais da zeólita FAU.

Posteriormente, Karlsson e colaboradores<sup>71</sup> desenvolveram uma nova metodologia de preparação de aluminossilicatos mesoporosos, que consistiu na adição simultânea dos agentes direcionadores das estruturas microporosa (molde molecular) e mesoporosa (molde supramolecular). Esse método é baseado na ideia de que um molde molecular direciona a cristalização da estrutura da zeólita, enquanto que, simultaneamente, um agregado supramolecular de surfactantes (*template*) conduz à formação da estrutura mesoporosa. Entretanto, observou-se que os moldes atuam de modo competitivo, resultando na formação de uma fase zeolítica pura, uma fase mesoporosa pura ou uma mistura física do material mesoporoso com a zeólita.

Uma nova metodologia de preparação de zeólitas com estrutura hierárquica de poros foi desenvolvida em 2000, por Pinnavaia e colaboradores,<sup>10</sup> que consistiu na organização dos precursores zeolíticos que normalmente nucleiam a cristalização de zeólitas microporosas. Estes precursores, também conhecidos como sementes de zeólitas, se assemelham às unidades secundárias de construção da estrutura zeolítica. O acoplamento destes precursores em uma estrutura mesoporosa hexagonal do tipo MCM-41, utilizando o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), confere estabilidade hidrotérmica e acidez à estrutura mesoporosa. O material denominado [Al]-MSU-S (MSU - *Michigan State University*) foi submetido a um tratamento com vapor d'água a 800 °C e manteve a sua estrutura mesoporosa hexagonal ordenada. O método não se limita apenas a sementes de zeólita Y; diversos trabalhos foram desenvolvidos empregando a mesoestruturação de sementes de zeólitas para obter novos materiais hierárquicos zeolíticos, tais como os compósitos beta/MCM-41,<sup>72</sup> beta/MCM-48,<sup>73</sup> ZSM-5/MCM-41,<sup>74</sup> ZSM-5/MCM-48,<sup>75</sup> mordenita/MCM-41<sup>76</sup> e mordenita/MCM-48.<sup>77</sup> Outros materiais também foram obtidos, através do acoplamento de precursores zeolíticos em uma estrutura mesoporosa hexagonal do tipo SBA-15, tais como os compósitos Y/SBA-15, ZSM-5/SBA-15 e beta/SBA-15.<sup>78</sup>

Diversas estratégias de síntese foram empregadas na obtenção de zeólitas mesoporosas hierárquicas através da moldagem supramolecular.<sup>79</sup> As observações experimentais mostraram que o emprego de precursores zeolíticos, como blocos de construção da rede mesoporosa, produzia os materiais mais estáveis. Entretanto, foi observado que a curvatura da micela do surfactante não favorece o empacotamento dessas nanopartículas de construção. Por exemplo, em estruturas do tipo MCM-41 que possuem espessura da parede mesoporosa na ordem de 1 nm, seria muito difícil acomodar essas nanopartículas para formar paredes cristalinas altamente condensadas (Figura 5a). Por outro lado, pode-se propor um agrupamento de agregados de sílica/direcionador, que conduz a unidades primárias amorfas na ordem de 1 a 3 nm que melhor se ajustam à parede mesoporosa, como mostrado na Figura 5b.

Entretanto, os materiais obtidos através da mesoestruturação de precursores zeolíticos são, provavelmente, compostos por uma matriz de sílica/alumina amorfa contendo domínios zeolíticos na superfície ou dentro dos poros, ou seja, são materiais híbridos das estruturas



**Figura 5.** Ilustração da possível organização de precursores zeolíticos com uma fase micelar do surfactante. (a) organização das nanopartículas do precursor zeolítico coloidal; (b) organização de agregados amorfs mediada pelo direcionador. Adaptada da ref. 79

mesoporosa ordenada e zeolítica.<sup>80</sup>

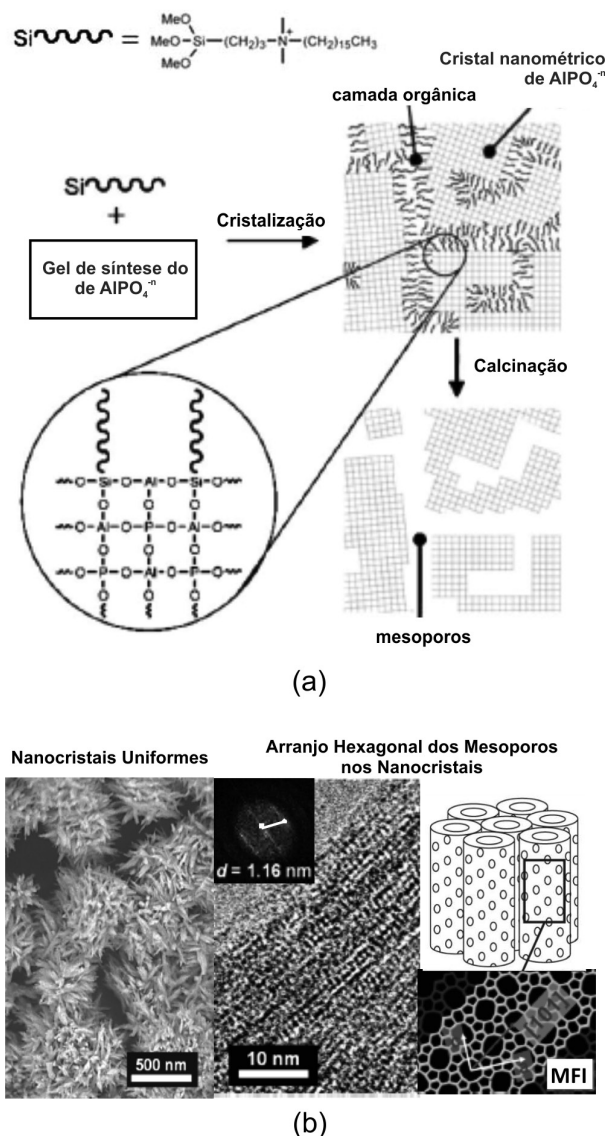
Com a expectativa de melhorar a acessibilidade em zeólitas lamelares, Corma e colaboradores<sup>9</sup> desenvolveram um método de preparação que consistiu na deslaminção de seus precursores, de maneira similar ao que é realizado com uma estrutura de camadas de argila. Inicialmente, as lamelas de um precursor zeolítico, MCM-22 (P), foram expandidas pela adição de CTAB. Esse processo de expansão pode ser monitorado através do aumento da distância entre as lâminas, observado por difração de raios X. Nesse processo, as lamelas do precursor zeolítico são separadas, através de sonicação, mas, a estrutura zeolítica é preservada nas camadas individuais. Após a remoção do agente de expansão, as lâminas são reempilhadas, de modo desorganizado, resultando em um aluminossilicato com elevada área superficial específica (ITQ-2). Os mesoporos e macroporos formados entre as lamelas desorganizadas proporcionam maior acessibilidade aos sítios ativos, localizados dentro das lâminas finas de zeólita. Após a deslaminção, a estrutura resultante apresenta uma importante perda de microporosidade. Por outro lado, ocorre um aumento da área externa e, conseqüentemente, a formação de superfícies fortemente hidroxiladas.<sup>81</sup> Durante o processo de deslaminção, também ocorre desaluminização, conduzindo a uma diminuição da acidez do sólido.<sup>81</sup> Observou-se que as zeólitas deslaminadas adsorveram menor quantidade de piridina quando comparadas a seu precursor. Por outro lado, as medidas de acidez por adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina mostraram um comportamento inverso, revelando que o processo de deslaminção permite o acesso de moléculas volumosas aos sítios ativos. A restrição desta metodologia, entretanto, é que sua aplicabilidade se limita a estruturas zeolíticas lamelares.

De modo a obter materiais com mesoporos bem definidos, em 2006, Ryo e colaboradores<sup>19</sup> desenvolveram uma estratégia para a síntese direta de zeólitas, usando organossilanos anfífilicos,  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$ , como molde supramolecular. Estes compostos são formados por um grupo amônio quaternário, responsável pelo ordenamento da estrutura zeolítica, uma fração de organossilano ligada ao grupo amônio e uma cadeia alquila. Espera-se que o organossilano anfífilico possa interagir fortemente com a estrutura zeolítica durante a cristalização, através da formação de ligações covalentes entre as espécies silicato ou aluminato com a fração de organossilano. Dessa maneira, as moléculas de surfactante não são removidas da esfera de aluminossilicato ou do aluminofosfato, durante o processo de cristalização, o que torna possível produzir cristais com uma estrutura mesoporosa intracristalina desordenada (Figura 6a). O



comprimento da cadeia alquila promove a formação de mesoporos de tamanho relativamente uniforme. Desta forma, diferentes estruturas zeolíticas com mesoporos ajustáveis podem ser obtidas variando-se o comprimento da cadeia alquila. No trabalho pioneiro de Ryoo e colaboradores,<sup>19</sup> os organossilanos anfílicos foram adicionados diretamente ao gel de síntese da zeólita MFI, contendo o direcionador de estrutura. Os cristais obtidos apresentaram diferentes diâmetros médios de mesoporos, que variaram em função do comprimento da cadeia alquila do organossilano ou da temperatura da síntese hidrotérmica. Por exemplo, as zeólitas mesoporosas apresentaram diâmetros médio de poros de 2,1; 3,1 e 3,9 nm, quando o número de átomos de carbono da cadeia alquila foi 12, 16 e 18, respectivamente. Entretanto, podem ser obtidos sólidos com diâmetros de mesoporos acima de 20 nm sob condições de síntese específicas, tais como a adição de copolímeros tribloco ao gel de síntese ou de agentes de expansão dos poros.<sup>82</sup> Usando organossilanos anfílicos, diversas outras estruturas contendo mesoporosidade intracristalina podem ser preparadas, dentre as quais podem-se citar as zeólitas LTA,<sup>19,83</sup> a sodalita<sup>84</sup> e a mordenita<sup>85</sup> e os aluminofosfatos,<sup>86</sup> titanossilicatos<sup>87</sup> e zirconossilicatos.<sup>88</sup> A presença de mesoporos usando organossilanos anfílicos foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e por simulação de Monte Carlo de crescimento do cristal.<sup>83</sup> Os cristais da zeólita LTA apresentaram morfologia cúbica, típica da zeólita, que se tornou progressivamente arredondada à medida que a concentração do organossilano foi aumentada. Além disso, a estrutura mesoporosa foi preservada durante um período de cristalização de 6 dias. Estes resultados sugerem um mecanismo de geração de mesoporos intracristalinos, em que as micelas do organossilano anfílico permanecem ocluídas no interior do cristal da zeólita.

Recentemente, Ryoo e colaboradores<sup>89-91</sup> desenvolveram novas metodologias empregando surfactantes bifuncionais, que podem direcionar a formação de ambas as estruturas, micro e mesoporosa, da zeólita hierárquica. Na primeira delas,<sup>89</sup> empregaram um surfactante,  $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ , contendo um grupo alquil de cadeia longa ( $C_{22}H_{45}$ ) e dois grupos amônio quaternário separados por dois grupos alquílicos.<sup>89</sup> O grupo diamônio foi responsável pelo ordenamento da estrutura zeolítica do tipo MFI, enquanto a interação hidrofóbica das cadeias longas ( $C_{22}H_{45}$ ) induziu a formação de uma mesoestrutura micelar. As cadeias hidrofóbicas restringem o crescimento da estrutura zeolítica na parte hidrofílica das micelas, resultando na formação de lamelas de zeólita MFI em escala nanométrica (espessura de 2 nm). Dependendo das condições de síntese, as nanolamelas podem se auto-organizar em um arranjo unilamelar desordenado ou em um arranjo multilamelar ordenado bidimensional.<sup>89,90</sup> As camadas lamelares também podem ser submetidas a um processo de pilarização,<sup>90</sup> no qual as lamelas são separadas por pilares de sílica que, posteriormente, são convertidos em uma parte da estrutura zeolítica; portanto, a mesoporosidade interlamelar é preservada, após a remoção do surfactante. Em outro trabalho, Ryoo e colaboradores<sup>91</sup> empregaram uma série de surfactantes de poliamônio quaternário, que podem atuar como direcionador de diferentes estruturas hierárquicas ordenadas. Um membro especialmente importante desta série é o surfactante  $C_{18}H_{37}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_{18}H_{37}(Br)_3$ , responsável pela formação de uma peneira molecular mesoporosa ordenada hexagonal, que possui paredes microporosas cristalinas com características zeolíticas,<sup>92</sup> como mostrado na Figura 6b. Os mesoporos em arranjo hexagonal são gerados pelos agregados do surfactante, enquanto os diferentes grupos poliamônio quaternário atuam como direcionadores das diferentes estruturas zeolíticas. A espessura da parede, o tipo de estrutura zeolítica e o diâmetro de mesoporos podem ser controlados usando surfactantes com diferentes grupos, envolvendo um número maior de grupos amônio quaternário e a presença de anéis fenil. Embora normalmente o ordenamento dos

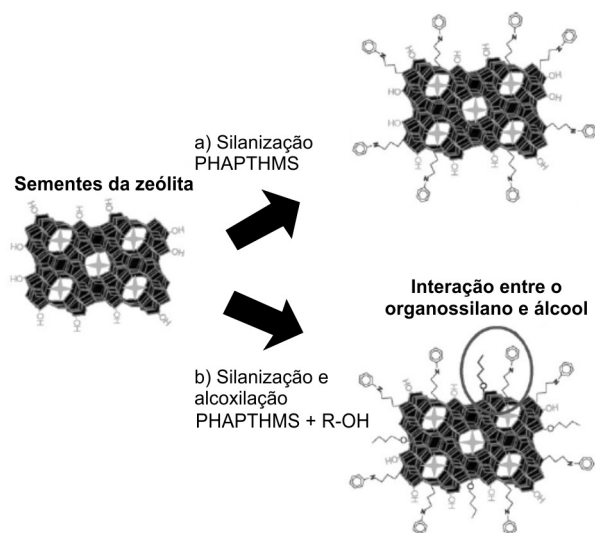


**Figura 6.** (a) Ilustração do mecanismo proposto para a síntese de cristais de aluminofosfatos hierárquicos, empregando organossilanos anfílicos como molde supramolecular. (b) Ilustração esquemática da estrutura hierárquica obtida usando surfactantes bifuncionais. Adaptada das ref. 86 (a) e 91 e 92 (b)

mesoporos diminua com o aumento da espessura da parede, observou-se que a espessura da parede foi uniforme, variando na faixa de 2,3 a 5,1 nm. O diâmetro de mesoporos (3,8 a 21 nm) pode ser controlado através da adição de agentes de expansão dos poros.<sup>91</sup>

Também em 2006, Serrano e colaboradores<sup>93</sup> apresentaram uma nova metodologia de preparação de cristais nanométricos. Ela consistiu na perturbação do crescimento dos cristais da zeólita através da silanização de sementes, de modo a impedir uma posterior agregação destes precursores. A síntese de zeólitas a partir da silanização de sementes consiste de três etapas, mostradas na Figura 7:<sup>93,94</sup> (i) formação dos núcleos da zeólita, que ocorre durante uma etapa de pré-cristalização. Esses núcleos devem ser considerados como entidades pseudocristalinas, uma vez que apresentam propriedades intermediárias entre os aluminossilicatos amorfos e as zeólitas. Esses núcleos são obtidos nos primeiros estágios de cristalização (na etapa de pré-cristalização) da zeólita e são amorfos aos raios X. Por outro lado, foram observadas vibrações da estrutura zeolítica através de bandas no espectro de infravermelho; (ii) acoplamento do agente de silanização, em presença ou ausência de alcoóis, na

superfície externa dessas entidades, que ocorre durante a etapa de silanização, com um agente direcionador de estrutura ocupando os microporos e (iii) cristalização hidrotérmica das sementes funcionalizadas, obtendo-se materiais com características cristalinas e com porosidade hierárquica, uma vez que a presença do agente de silanização impede a agregação das entidades nanométricas. Esta estratégia foi bem sucedida na preparação das zeólitas ZSM-5 e beta nanométricas, usando fenilaminopropil-trimetoxissilano como agente de funcionalização.<sup>93-95</sup> Por outro lado, essa metodologia pode ser também aplicada na preparação de outras nanozeólitas, tais como mordenita, faujasita e materiais com características zeolíticas, como os titanossilicatos.<sup>96</sup> No caso da ZSM-5 nanométrica, foram obtidas partículas de 300 a 400 nm, que são formadas por aglomerados de cristais pequenos da ZSM-5 (10-20 nm).<sup>93,95</sup> Por outro lado, a zeólita beta consistiu de macropartículas (500 a 600 nm), formadas por aglomerados de nanocristais de cerca de 15 nm.<sup>97</sup> O efeito da natureza do agente de silanização sobre as características dos sólidos também foi estudado por esses pesquisadores,<sup>95</sup> empregando quatro organossilanos diferentes: 3-aminopropil-trimetoxissilano (APTMS), isobutil-trietoxissilano (IBTES), fenilaminopropil-trimetoxissilano (PHAPTMS) e octadecil-trimetoxissilano (ODTMS). O PHAPTMS foi o agente de silanização mais eficiente, tanto no seu acoplamento à superfície externa dos núcleos quanto na perturbação do crescimento do cristal da zeólita. Foi observado que as propriedades das nanozeólitas obtidas através da silanização dependem não apenas da natureza do agente de silanização, mas também da concentração desse agente, das condições de pré-cristalização e da adição de alcoóis na etapa de silanização.<sup>94,98</sup>



**Figura 7.** Ilustração das etapas de síntese de nanocristais de zeólita a partir da silanização de sementes. Adaptada da ref. 94

## CONCLUSÕES

Durante a última década, as zeólitas mesoporosas hierárquicas têm se apresentado como uma importante classe de materiais em ciência e tecnologia. A presença de mesoporos assegura a acessibilidade e um transporte eficiente dos reagentes e produtos nos poros, durante uma reação catalítica, enquanto os microporos conduzem à seletividade desejada. Portanto, a combinação de microporos e mesoporos, em um cristal da zeólita, possibilita a otimização do seu desempenho catalítico, especialmente em reações envolvendo moléculas orgânicas com diâmetro cinético superior ao diâmetro médio dos microporos.

As duas principais estratégias de síntese das zeólitas mesoporosas hierárquicas focam a síntese de zeólitas com estruturas que

minimizem as restrições impostas pelos microporos à difusão de moléculas de reagentes e produtos. O princípio dessas estratégias consiste em limitar a cristalização através de agentes e condições específicas de síntese adequada à cada finalidade desejada. Uma das estratégias consiste na geração de mesoporos dentro do cristal da zeólita, enquanto que outra envolve a síntese de nanocristais. Ambas podem ser conduzidas através da técnica de nanomoldagem, além de outras; os sólidos resultantes possuem mesoporosidade intrazeolítica ou interzeolítica, além da microporosidade intrínseca das zeólitas. Dentre as metodologias bem sucedidas na produção de zeólitas ultrafinas (com espessura de aproximadamente 5 nm), pode-se mencionar a deslaminação de precursores zeolíticos lamelares e a síntese direta de zeólitas empregando surfactantes bifuncionais.

Através do método de deslaminação, pode-se obter zeólitas com estabilidade térmica e/ou hidrotérmica e acidez elevadas e com estrutura porosa capaz de permitir maior acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ácidos, tornando esses materiais mais atrativos para muitas aplicações catalíticas. Entretanto, a aplicação desse método na preparação de zeólitas hierárquicas é muito limitada, uma vez que existe um número reduzido de zeólitas lamelares.

Por outro lado, a metodologia empregando surfactantes bifuncionais tem se mostrado como uma rota promissora na preparação de diferentes estruturas zeolíticas hierárquicas ordenadas. Esses materiais apresentaram atividade catalítica mais elevada, em várias reações de conversão de moléculas volumosas, quando comparados às zeólitas convencionais ou materiais mesoporosos ordenados com paredes amorfas.

Apesar do aumento de trabalhos dedicados a esse tema, ainda não existem estudos conclusivos sobre o efeito das diferentes variáveis de síntese hidrotérmica, tais como a composição do gel e outros parâmetros de síntese, sobre as propriedades de materiais zeolíticos com estrutura hierárquica de poros. Existe a expectativa de que diferentes estruturas zeolíticas possam ser obtidas, empregando diferentes grupos poliamônio quaternário, com diâmetros médios de mesoporos que podem ser ajustados, variando-se a composição da mistura reacional, o comprimento da cadeia alquila mais longa do surfactante, as condições hidrotérmicas ou empregando-se agentes de expansão de poros, combinados ou não. Espera-se que a otimização das metodologias de preparação desses materiais possa proporcionar novas oportunidades de obtenção de catalisadores projetados especialmente para atuar seletivamente em reações envolvendo moléculas volumosas.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

S. T. F. Grecco agradece ao CNPq pela bolsa concedida. Os autores agradecem à FINEP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Escobar, M. F. A.; Batista, M. S.; Urquieta-González, E. A.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 303; Dimitrova, R.; Gunduz, G.; Dimitrov, L.; Tsoncheva, T.; Yalmaz, S.; Urquieta-Gonzalez, E. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 265; Grecco, S. T. F.; Gomes, L. P.; Reyes, P.; Oportus, M.; Rangel, M. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *158*, 1937; Ramos, M. S.; Grecco, S. T.; Gomes, L. P.; Oliveira, A. C.; Reyes, P.; Oportus, M.; Rangel, M. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 809; Pereira, A. L. C.; González-Carballo, J. M.; Pérez-Alonso, F. J.; Rojas, S.; Fierro, J. L. G.; Rangel, M. D. C.; *Top. Catal.* **2011**, *54*, 179; Fonseca, J. D. S. L.; Júnior, A. D.

- C. F.; Grau, J. M.; Rangel, M. D. C.; *Appl. Catal. A* **2010**, 386, 201.
2. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559; Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
3. Majano, G.; Mintova, S.; Ovsitser, O.; Mihailova, B.; Bein, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 80, 227.
4. Rangel, M. C.; Valentini, A.; Oliveira, A. S.; David, J. M.; Marques Britto, J.; Domingues, S. M.; Reyes, P.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 305; Guisnet, M.; Magnoux, P.; *Appl. Catal.* **1989**, 54, 1.
5. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
6. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* **1992**, 359, 710.
7. Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia T. J.; *Nature* **1994**, 368, 321.
8. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky G. D.; *Science* **1998**, 279, 548; Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
9. Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B.; Maesen, Th. L. M.; Buglass, J. G.; *Nature* **1998**, 396, 353.
10. Liu, Y.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8791.
11. Madsen, C.; Jacobsen, C. J. H.; *Chem. Commun.* **1999**, 673.
12. Schmidt, I.; Boisen, A.; Gustavsson, E.; Stahl, K.; Pehrson, S.; Dahl, S.; Carlsson, A.; Jacobsen, C. J. H.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4416; Borges, S. M. S.; Rangel, M. C.; *Curr. Top. Catal.* **2012**, 57.
13. Janssen, A. H.; Schmidt, I.; Jacobsen, C. J. H.; Koster, A. J.; De Jong, K. P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 65, 59.
14. Tao, Y.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6044.
15. Sakthivel, A.; Huang, S. J.; Chen, W. H.; Lan, Z. H.; Chen, K. H.; Kim, T. W.; Ryoo, R.; Chiang, A. S. T.; Liu, S. B.; *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3168.
16. Yang, Z.; Xia, Y.; Mokaya, R.; *Adv. Mater.* **2004**, 16, 727.
17. Xiao, F.-S.; Wang, L.; Yin, C.; Lin, K.; Di, Y.; Li, J.; Xu, R.; Su, D. S.; Schlögl, R.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3090.
18. Wang, H.; Pinnavaia, T. J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 7603.
19. Choi, M.; Cho, H. S.; Srivastava, R.; Venkatesan, C.; Choi, D.; Ryoo, R.; *Nat. Mater.* **2006**, 5, 718.
20. Klein, C.; Hurlbut, C. S.; *Manual of Mineralogy*, 21<sup>st</sup> ed., John Wiley & Sons: New York, 1977.
21. Breck, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Robert E. Krieger Publishing Company: Malabar, 1984.
22. Pérez-Pariente, J. Em *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*; Martínez, J. G.; Pérez-Pariente, J., eds.; Universidad Alicante: San Vicente, 2002, chap. 1.
23. Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 178.
24. <http://www.iza-structure.org/databases>, acessada em Novembro 2012.
25. Yang, R. T.; *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons: New Jersey, 2003.
26. Payra, P.; Dutta, P. K. Em *Handbook of Zeolites Science and Technology*; Auerboch, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K., eds.; Marcel Dekker Inc: New York, 2003, chap. 1.
27. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 885.
28. Corma, A.; *J. Catal.* **2003**, 216, 298.
29. Moreno, E. L.; Rajagopal, K.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 538.
30. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R.; *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catalise*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
31. Barrer, R. M.; *J. Chem. Soc.* **1948**, 127; Milton, R. M.; *U.S. pat.* 2,882,243 **1959**.
32. Barrer, R. M.; *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press: London, 1982.
33. Cundy, C. S.; Paul, C.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663.
34. Cundy, C. S.; Paul, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 1.
35. Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J.; *U.S. pat.* 3,308,069 **1967**.
36. Davis, M. E.; Katz, A.; Ahmad, W. R.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1820.
37. Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Beck, J. S.; McCullen, S. B.; Kresge, C. T. Em *Molecular Sieves*; Karge, H. G.; Weitkamp, J., eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1998, chap. 4.
38. Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Ghmelka, B. F.; *Science* **1993**, 261, 1299.
39. Rey, F.; Jordá, L. J. Em ref. 22, chap. 3.
40. Zhao, X. S.; Lu, G. K.; Millar, G. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
41. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
42. Trong On, D.; Desplandier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S.; *Appl. Catal., A* **2003**, 253, 545.
43. Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* **2001**, Nº. 2, 25.
44. Sayari, A.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1840.
45. Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 125, 170.
46. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariente, J.; *J. Catal.* **1994**, 148, 569.
47. Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F. D.; Fajula, F.; *Langmuir* **2001**, 17, 8328.
48. Yoldas, B. E.; Partlow, D. P. J.; *Mater. Sci.* **1998**, 23, 1895.
49. Pierre, A. C.; Elaloui, E.; Pajonk, G. M.; *Langmuir* **1998**, 14, 66.
50. Zhang, W. H.; Lu, J.; Han, B.; Li, M.; Xiu, J.; Ying, P.; Li, C.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3413; Li, Y.; Zhang, W.; Zhang, L.; Yang, Q.; Wei, Z.; Feng, Z.; Li, C.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 9739.
51. Impérator-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11925.
52. Kipkemboi, P.; Fodgen, A.; Alfredsson, V.; Flodström, K.; *Langmuir* **2001**, 17, 5398.
53. Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Kustova, M.; Christensen, C. H.; *Chem. Mater.* **2008**, 20, 946.
54. Tosheva, L.; Valtchev V. P.; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2494.
55. Campos, A. A.; Martins, L.; Oliveira, L. L.; Silva, C. R.; Wallau, M.; Urquieta-Gonzalez, E. A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, 154, 541; Campos, A. A.; Martins, L.; Oliveira, L. L.; Silva, C. R.; Wallau, M.; Urquieta-González, E. A.; *Catal. Today* **2005**, 107-108, 759.
56. Schmidt, I.; Madsen, C.; Jacobsen, C. J. H.; *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2279.
57. Jacobsen, C. J. H.; Madsen, C.; Houzvicka, J.; Schmidt, I.; Carlsson, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7116.
58. Jacobsen, C. J. H.; Houzvicka, J.; Carlsson, A.; Schmidt, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 167.
59. Boisen, A.; Schmidt, I.; Carlsson, A.; Dahl, S.; Brorson M.; Jacobsen, C. J. H.; *Chem. Commun.* **2003**, 958.
60. Pierre, A. C.; Pajonk, G. M.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4243.
61. Tao, Y.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10974; Tao, Y.; Kanoh, H.; Hanzawa, H.; Kaneko, K.; *Colloids Surf., A* **2004**, 241, 75; Tao, Y.; Hattori, Y.; Matumoto, A.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 194; Tao, Y.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; *Langmuir* **2005**, 21, 504.
62. Wallau, M.; Silva, C. R.; Urquieta-González, E. A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, 162, 409; Veloso, C. M.; Rangel, M. C.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 2133.
63. Cho, H. S.; Ryoo, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 151, 107.
64. Li, H.; Sakamoto, Y.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Thommes, M.; Che, S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 106, 174.
65. Zhang, Y.; Okubo T.; Ogura, M.; *Chem. Commun.* **2005**, 2719.
66. Xiao, F.-S.; Wang, L.; Yin, C.; Lin, K.; Di, Y.; Li, J.; Xu, R.; Su, D.; Schlögl, R.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45,



- 3090; Liu, S.; Cao, X.; Li, L.; Li, C.; Ji, Y.; Xiao, F.-S.; *Coll. Surf., A* **2008**, *318*, 269.
67. Katsuki, H.; Furuta, S.; Watari, T.; Komarneni, S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 145.
68. Kustova, M.; Egeblad, K.; Zhu, K.; Christensen, C. H.; *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2915.
69. Davis, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. L.; Mann, S.; *Nature* **1997**, *385*, 420; Davis, S. A.; Patel, H. M.; Mayes, E. L.; Mendelson, N. L.; Franco, G.; Mann, S.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2516; Zhang, B.; Davis, S. A.; Mendelson, N. H.; Mann, S.; *Chem. Commun.* **2000**, 781.
70. Kloetstra, K. R.; Zandbergen, H. W.; Jansen, J. C.; van Bekkum H.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1996**, *6*, 287.
71. Karlsson, A.; Stocker, M.; Schmidt, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 181.
72. Grecco, S. T. F.; Nobre, P. S. S.; Urquieta-González, E. A.; Rangel, M. C. Em *Nanoporous Materials: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium*; Sayari, A.; Jaroniec, M., eds.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: New Jersey, 2008. p 599; Guo, W.; Huang, L.; Deng, P.; Xue, Z.; Li, Q.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 427; Guo, W.; Xiong, C.; Huang, L.; Li, Q.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1886; Liu, Y.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1255; Zhang, Z.; Han, Y.; Xiao, F. S.; Qiu, S.; Zhu, L.; Wang, R.; Yu, Y.; Zhang, Z.; Zou, B.; Wang, Y.; Sun, H.; Zhao, D.; Wei, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5014.
73. Shih, P. C.; Wang, J. H.; Mou, C. Y.; *Catal. Today* **2004**, *93*, 365.
74. Gonçalves, M. L.; Dimitrov, L. D.; Wallau, M.; Urquieta-Gonzalez, E. A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, *162*, 323; Gonçalves, M. L.; Dimitrov, L. D.; Jordão, M. H.; Wallau, M.; Urquieta-González, E. A.; *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 69.
75. Xia, Y.; Mokaya, R.; *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 863.
76. Wang, S.; Dou, T.; Li, Y.; Zhang, Y.; Li, X.; Yan Z.; *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4800.
77. Dimitrov, L.; Wallau, M.; Urquieta-González, E. A.; *Abstracts, 13<sup>th</sup> Annual Meeting of the Brazilian Catalysis Society*, Foz do Iguaçu, Brazil, 2005.
78. Liu, Y.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3.
79. Pérez-Pariente, J.; Díaz, I.; Agúndez, J.; *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 569.
80. Grecco, S. T. F.; Urquieta-González, E. A.; Reyes, P.; Oportus, M.; Rangel M. C.; *Abstracts, 20<sup>th</sup> Annual Meeting of Iberoamerican Federation of Catalysis Societies*, Viña del Mar, Chile, 2010.
81. Corma, A.; Fornés, V. Em ref. 22, chap. 11.
82. Cho, K.; Cho, H. S.; Ménorval, L. C.; Ryoo, R.; *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5664.
83. Cho, K.; Ryoo, R.; Asahinab, S.; Xiao, C.; Klingstedt, M.; Umemura, A.; Anderson, M. W.; Terasaki, O.; *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 750.
84. Shanbhag, G. V.; Choi, M.; Kim, J.; Ryoo, R.; *J. Catal.* **2009**, *264*, 88.
85. Li, X.; Prinsa, R.; van Bokhoven, J. A.; *J. Catal.* **2009**, *262*, 257.
86. Choi, M.; Srivastava, R.; Ryoo, R.; *Chem. Commun.* **2006**, 4380.
87. Cheneviere, Y.; Chieux, F.; Caps, V.; Tuel, A.; *J. Catal.* **2010**, *269*, 161.
88. Zhao, Z.; Liu, Y.; Wu, H.; Li, X.; He, M.; Wu, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 324.
89. Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; *Nature* **2009**, *461*, 246.
90. Na, K.; Choi, M.; Park, W.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4169.
91. Na, K.; Jo, C.; Kim, J.; Cho, K.; Jung, J.; Seo, Y.; Messinger, R. J.; Chmelka, B. F.; Ryoo, R.; *Science* **2011**, *333*, 328.
92. Möller K.; Bein, T.; *Science* **2011**, *333*, 328.
93. Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M.; Peral, A.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 22462.
94. Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Peral, A.; Morales, G.; Abella E.; *Catal. Today* **2011**, *168*, 86.
95. Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M.; Peral, A.; *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4210.
96. Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Peral, A.; *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, *85*, 352; Vuonga, G.-T.; Hoanga, V.-T.; Nguyenb, D.-T.; Do, T.-O.; *Appl. Catal. A* **2010**, *382*, 231; Sanza, R.; Serrano, D. P.; Pizarro, P.; Moreno, I.; *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 1428.
97. Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M.; Peral, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *115*, 504.
98. Serrano, D. P.; Aguado, Morales, G.; Rodríguez, J. M.; Peral, A.; Thommes, M.; Epping, J. D.; Chmelka, B. F.; *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 641.