Universidade de São Paulo Instituto de Física e Química de São Carlos

Caracterização de zeólitas utilizando Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear

Nilson Camargo Mello



on:

£

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Departamento de Física e Ciência dos Materiais São Carlos - 1993

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA



Fone (0162) 72-6222 Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465 Caixa Postal 369 CEP 13560.970 - São Carlos - SP Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTACÃO DE MESTRADO DE NILSON CAMARGO MELLO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS. DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EN 20/04/1993

COMISSAB JULSADORA:

JEC Prof.Dr.Tito Jose Bonacampa

Claudie dor mayor Prof.Dr.Clausio Jose Magon

TOTA - ( t -Prof.Dr.Dilson Carooso

SCRVIÇO DE BIBLIUTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FISICA

Dedicatória

À minha esposa Virginia e ao meu filho Felipe.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INLORMAÇÃO - IFOSC Física

### Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pela paciência, amizade, dedicação e grande espírito profissional, o que permitiu a elaboração desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Horácio C. Panepucci, pelo apoio como chefe do Grupo de Ressonância Nuclear Magnética.

Ao Engenheiro Edson Gea Vidoto pela ajuda nos momentos difíceis.

Aos técnicos Odir Canevarollo, João Gomes da Silva e José Carlos Gazziro pela ajuda e manutenção do laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução.

Ao Prof. Paulo Gomes Bodstein da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul pelas dicas e síntese da ZSM-5; assim como pelas discussões sobre esta zeólita.

Ao Prof. Dr. Ernesto Urquieta pelo fornecimento das zeólitas Y e discussão sobre a mesma.

Aos Profs. Drs. Alberto Tannús e José Claúdio Magon pelas discussões. sobre RMN.

Ao meu professor do Colégio, Antonio Carlos Moreira, do EEBA em Araraquara, pela amizade e estímulo no aprendizado inicial da física.

Ao Prof. Dr. Luis Eugênio Machado da UFSCar pela amizade e estímulo.

Ao IFQSC-USP e CAPES que permitiram a efetivação deste trabalho.

À minha esposa Virginia e ao meu filho Felipe pela inspiração.

À família da minha esposa pelo apoio e confiança.

À toda minha família e em especial aos meus pais, que nunca entenderam o que eu fazia, mas sempre me apoiaram.

E a todas as pessoas que me ajudaram e eu esqueci de mencionar.

SERVIÇO DE MANA CALENDA DE MANA ADA MOSC

Sumário

### Resumo

Abstract	
Capítulo1	Introdução1

# Capítulo 2 - Técnicas de RMN de Alta Resolução em Sólidos

2.1 - Introdução	5
2.2 - Problemas em NMR de Estado Sólido	7
2.2.1 -Hamiltonianas Externas	7
2.2.1.1 - Hamiltoniana Zeeman	7
2.2.1.2 - Hamiltoniana de RF	10
2.2.2 - Interação Dipolar	.15
2.2.3 - Anisotropia de Deslocamento Químico	17
2.2.4 - Interação Quadrupolar	.20
2.2.5 - Longo tempo de Relaxação spin-rede e baixa sensibilidade de sinal	23
2.3 - Solução dos Problemas	24
2.3.1 - Desacoplamento Dipolar	.24
2.3.2 - Rotação da Amostra em torno de Ângulo Mágico	.25

# Capítulo 3: Zeólitas

3.1 - Introdução	28
3.2 - Descrição e Propriedades das zeólitas Faujazitas (Y) e ZSM-5	30
3.2.1 - Zeólita Y	32
3.2.2 - Zeólita ZSM-5	34
3.3 - Técnicas Experimentais para análise de zeólitas	36
3.3.1 - Análise de <sup>27</sup> Al em Zeólita Y	37
3.3.2 - Análise dos efeitos da hidratação e impregnação de acetilacetona	
(acac) em zeólita faujazita(Y)	40

Serviçe de anti-

S u i	mário
3.3.3 - Análise de <sup>13</sup> C	41

## Capítulo 4: Espectrômetro de RMN.

4.1 - Introdução	43
4.2- Magneto	45
4.3 - Sintetizadores e amplificadores de potência	45
4.4 - Gerador de Eventos	45
4.5 - Digitalizador de sinais e "averager"	46
4.6 - Transmissor e réceptor de RF	46
4.7 - Cabeçote de RMN dupla	47
4.7.1 - Circuito de RF	48
4.8 - Sistema de Rotação da Amostra	52 <sup>·</sup>
4.9 - Instalação do cabeçote ao espectrômetro	54
4.10 - Calibração do Espectrômetro de RMN	55
4.11 - Ajuste do Ângulo Mágico	56

### Capítulo 5: Resultados e Discussão.

i Sala ya ji

5.1 - Introdução	58
5.2- Medidas de <sup>13</sup> C em zeólita ZSM-5	60
5.3 - Medidas de <sup>27</sup> Al em zeólita Y	66
5.3.1 -Quantificação de <sup>27</sup> Al em zeólita Y	70
5.4 - Conclusão	77
Referências	79

### <u>Resumo</u>

O objetivo deste trabalho consistiu na caracterização das zeólitas Y e ZSM-5, usando a técnica de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Os espectros de alta resolução do <sup>13</sup>C e <sup>27</sup>Al foram obtidos usando, simultaneamente, as técnicas de desacoplamento em alta potência (DEC) e rotação da amostra em torno de ângulo mágico (MAS).

Utilizamos os espectros de alta resolução dos núcleos de <sup>27</sup>Al para analisarmos a coordenação e a quantificação dos alumínios estruturais e extra-estruturais em zeólitas Y e de <sup>13</sup>C para analisarmos o posicionamento de moléculas direcionadoras localizadas nos canais da ZSM-5.

#### Abstract

The objective of this work consisted of the characterization of zeolites Y and ZSM-5, using Solid State High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.

The <sup>13</sup>C and <sup>27</sup>Al high resolution spectra were obtained using simultaneously, High Power Decoupling (DEC) and Magic Angle Spinning (MAS).

The high resolution <sup>27</sup>Al spectra were used to distinguish and quantify framework and non-framework aluminium in zeolites Y.

The high resolution <sup>13</sup>C spectra were used to probe the position and configuration of the guest organic molecules within the framework of the ZSM-5 zeolite.

# CAPÍTULO 1

## **INTRODUÇÃO**

Tanto do ponto de vista prático como acadêmico, as zeólitas representam uma classe notável de materiais. Estes alumino-silicatos porosos hidratados, compostos dos três elementos mais abundantes da litosfera, <sup>1</sup>H, <sup>27</sup>Al e <sup>29</sup>Si têm encontrado ampla aplicação industrial como catalisadores. Tal material fascina os cientistas, devido à sua geometria bem definida, envolvendo sistemas regulares de canais e cavidades intracristalinas com uma área superfícial total muito alta e um considerável volume interno, que quando desidratado, faz deste material sistemas ideais em várias áreas da Química e Física Superfícial<sup>(1)</sup>.

As primeiras zeólitas sintéticas sem contrapartida natural foram preparadas por R. M. Barrer, um pioneiro no campo, em 1946-7<sup>(2)</sup>. Nas décadas de 50 e 60 consideráveis esforços foram direcionados para síntese de novas zeólitas, o que culminou na preparação da Linde A em 1956 e Zeólitas X e Y em 1964, justamente antes do advento do Ressonância Nuclear Magnética por Transformada de Fourier e aplicações da técnica. Posterior marco foi a descoberta da atividade catalítica das zeólitas em 1960 e a preparação das primeiras zeólitas com alto indíce de silício no começo dos anos 70. No princípio dos anos 70, começou-se a sentir a necessidade de novas técnicas para o estudo de suas estruturas e propriedades, que usualmente eram obtidas com pó policristalinos. O desenvolvimento das técnicas de Espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN:

- Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico
- Desacoplamento Dipolar

- 1 -

em breve tempo, deu à química de zeólitas uma nova e poderosa ferramenta estrutural.

As zeólitas são objetos atrativos aos espectroscopistas de RMN, uma vez que é necessário o uso desta técnica para monitoração de vários processos de tratamento de zeólitas, tais como hidratação, desaluminação e mobilidade de cátions.

Tal controle é exercido em termos das mudanças estruturais que os tratamentos químicos e físicos podem exercer sobre a estrutura das zeólitas. Uma forma de observar tais mudanças, consiste em estudar núcleos que compõem sua estrutura, no caso <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al, que é feito usando a técnica de Espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN. Além destes, podemos estudar outros núcleos, tais como <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H e <sup>129</sup>Xe, que permitem caracterizar ambientes intracristalinos e elucidar a natureza catalítica das zeólitas<sup>(3)</sup>.

Através dos estudos de <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C, pode ser efetuada uma série de análises, entre as quais podemos destacar:

(i) ordenamento de Si e Al na estrutura zeolítica;

(ii) Equivalência magnética e cristalográfica de vários sitíos de Si e Al;

(iii) Fatores determinantes da acidez de zeólitas.

(*iv*) O mecanismo de remoção de Al da estrutura zeolítica e a natureza dos Al extra estruturais;

(v) A posição e mobilidade de cátions trocados e suas interações com as moléculas hospedeiras;

(vi) A mobilidade, difusibilidade, configuração e reatividade de moléculas hospedeiras em zeólitas;

(vii) A relação entre o espectro de NMR e a estrutura de zeólitas.

Nesse trabalho fizemos um estudo dos itens (i), (iv) e (vi); usando a técnica de Espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN na caracterização da

- 2 -

SERVIÇO DE BIBLIUTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA

### ZSM-5 e zeólita Y.

No caso da ZSM-5, as medidas foram feitas a partir das amostras do Prof. Paulo Bodstein, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Para essas amostras conseguimos medir somente o núcleo de <sup>13</sup>C de moléculas direcionadoras, uma vez que a concentração de alumínio era pequena, e não obtinhamos nenhum sinal, devido às limitações do espectrômetro. Junto com este pesquisador, pude aprender a síntese da zeólita ZSM-5 de Al, usando os direcionadores TPA, TBA e TBP.

No caso das amostras de zeólita Y, tivemos a colaboração do Prof. Ernesto Urquieta da UFSCar e da Fábrica Carioca de Catalizadores S/A do Prof. Dr. Eduardo Falabella, por intermédio da Prof(a). Dr(a) Yvone Mascarenhas.

No estudo da zeólitas Y, me concentrei mais nas medidas de <sup>27</sup>Al tetraédricos e octaédricos, analisando o comportamento das amostras hidratadas, desidratadas e impregnadas com acetilacetona (acac). A maioria das medidas foram feitas inicialmente na base de tentativas e erros, pois levados pela curiosidade e também pela falta de alguém que pudesse sintetizar tais amostras, de forma sequencial aos tratamentos, trabalhavamos com as amostras que tínhamos em mãos.

No capítulo 2, faremos uma descrição da técnica de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN, apresentando os principais problemas encontrados na aplicação da técnica e os artifícios para superá-los.

No capítulo 3, descreveremos as zeólitas ZSM-5 e Y, tanto do ponto de vista acadêmico como prático, mostrando sua importância no campo tecnológico, através de várias aplicações industriais.

No capítulo 4, faremos uma descrição da técnica experimental utilizada, mostrando as características do espectrômetro, assim como os cuidados e dicas para sua utilização.

No capítulo 5, faremos uma análise dos resultados obtidos, conclusões e os

1

- 3 -

possíveis progressos a serem feitos, na caracterização de zeólitas por espectroscopia de alta resolução de RMN.

# CAPÍTULO 2

### TÉCNICAS DE RMN DE ALTA RESOLUÇÃO EM SÓLIDOS

### 2.1 - INTRODUÇÃO

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) têm se desenvolvido muito rapidamente nos últimos anos, sendo utilizada por químicos e físicos, tanto em pesquisa básica quanto na caracterização de materiais. Este método espectroscópico, operando em baixa energia do espectro eletromagnético, permite a medida de diferenças de energia extraordinariamente pequenas as quais refletem pequenas diferenças na configuração e estrutura molecular.

Nos espectros de alta resolução convecionais, separações de linhas da ordem de 1Hz (0.05 ppm no caso de  $^{13}$ C num campo de 2 Teslas) podem ser medidas. Isto corresponde a uma diferença de energia em torno de  $10^{-13}$  Joules/mol. Adicionalmente, muitas investigações sobre conformação, estrutura molecular e medidas de relaxação spin-rede pode fornecer informações sobre o movimento e cinética molecular.

Até recentemente, as medidas restringiam-se às amostras líquidas e as substâncias não líquidas eram investigadas em solventes adequados. Existe três razões principais que impede a observação dos espectros de Alta Resolução em sólidos por RMN. A primeira razão é que normalmente as linhas de ressonância são muito alargadas pelas interações dipolares e quadrupolares, levando a uma largura de linha da ordem de KHz até alguns MHz. A segunda razão é o fenômeno de anisotropia de deslocamento químico, que para o pó leva a um complexo alargamento de linha.

Estas interações anisotrópicas estão em princípio também presentes em

líquidos, porém são promediadas a zero devido ao rápido movimento browniano das moléculas.

Finalmente, em sólidos, os núcleos átomicos apresentam tempo de relaxação spin-rede muito longos, particularmente aqueles ditos raros ( $^{13}$ C,  $^{29}$ Si,...), onde o fator giromagnético,  $\gamma$ , é pequeno e a abundância natural muito baixa. Deste modo, os experimentos exigem longos tempos de repetição, de modo a não saturar os núcleos, resultando em baixa sensibilidade já que o processo de promediação dos dados se estende demasiadamente.

A exigência de amostras líquidas foi, com efeito, uma severa limitação para a aplicação do método de NMR, para um grande número de substâncias químicas.

Existem substâncias muito importantes as quais são pouco ou totalmente insolúveis, como por exemplo zeólitas. Frequentemente, as amostras que existem somente como sólidos, são alteradas nas suas estruturas moleculares durante o complicado procedimento de dissolução, como ocorre em pesquisas biológicas e com combustíveis de fósseis. Além disso, mesmo que a amostra seja facilmente solúvel, existe a possibilidade de que interações solvente-soluto varie a estrutura ou a conformação molecular e dessa forma o espectro de RMN.

Rápidas mudanças químicas na solução, podem falsear a informação de interesse. Outro ponto importante é que químicos e físicos estão frequentemente interessados em propriedades básicas de sólidos assim, o desenvolvimento de métodos para eliminar os problemas surgidos da observação de RMN de estado sólido, tornou-se claramente importante. Nos últimos anos muitos esforços foram feitos no sentido de superar tais obstáculos e como fruto desses esforços elaborou-se métodos que permitissem uma "manipulação experimental" dos problemas já citados de modo a resolver os espectros de sólidos. Hoje, especialmente para os chamados núcleos raros, se pode obter espectros de alta resolução comparáveis aos espectros de liquídos.

SERVIÇO DE BIBLIGTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA

#### 2.2 - Problemas em NMR de Estado Sólido

Em geral, a Hamiltoniana de spin nuclear<sup>(5)</sup> é representada pela soma:

$$H = H^{Z} + H^{RF} + H^{D} + H^{DQ} + H^{C}$$
(Eq. 1)

onde

- H<sup>2</sup> interação Zeeman do Momento Magnético Nuclear com o campo aplicado.
- $H^{RF}$  interação entre o spin nuclear e o campo de radiofrequência  $H_1$ .
- H<sup>D</sup> interação dipolar magnética.
- H<sup>DQ</sup> interação de anisotropia de deslocamento químico.
- HQ- interação quadrupolar elétrica.

As interações  $H^Z e H^{RF}$  são controladas pelos experimentadores e são consideradas Hamiltonianas externas, enquanto os termos restantes dependem do núcleo em questão e de seu ambiente.

#### 2.2.1 - Hamiltonianas Externas

#### 2.2.1.1 - Hamiltoniana Zeeman

Quando se coloca um núcleo atômico na presença de um campo magnético  $B_0$ , dois processos simultâneos ocorrem. Os núcleos precessam em torno da direção do campo magnético  $B_0$  com a frequência de precessão de Larmor  $\gamma B_0$ , sendo esta uma das mais importantes relações em RMN<sup>(6)</sup>.

O outro processo que ocorre é o alinhamento de parte dos spins na direção do campo magnético  $B_0$  (baixa energia) e outros na direção contrária ao sentido de

 $B_0$  (alta energia). Considerando a direção z como sendo a direção da aplicação do campo magnético  $B_0$ , a energia correspondente à interação entre  $\mu \in B_0$  é:

$$\mathbf{E} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{Z}} \cdot \mathbf{B}_0$$

(Eq. 2)

sendo  $\mu_z = \gamma \hbar I_z$  a hamiltoniana fica,

$$H_{z} = -\gamma \hbar B_{0} I_{z}$$
 (Eq. 3)

cujas energias são,

$$E_{\rm m} = -m_{\rm I} \,\gamma \,\hbar \,B_0 \tag{Eq. 4}$$

onde m<sub>I</sub> é o número quântico magnético (I = 1/2, para <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H).

Representando  $E_{+1/2} = E_+ e_{-1/2} = E_-$  podemos escrever as respectivas energias para um sistema de spins 1/2:

$$E_{+} = -\frac{1}{2}\gamma h B_{0} = -\hbar\omega_{0}/2$$
$$E_{-} = +\frac{1}{2}\gamma h B_{0} = +\hbar\omega_{0}/2$$

A diferença de energia  $\Delta E$  entre os dois estados é chamado de "splitting" Zeeman.

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_{-} - \mathbf{E}_{+} = \gamma \hbar \mathbf{B}_{0} = \hbar \omega_{0} \tag{Eq. 5}$$

Os níveis de energia Zeeman podem ser representados como a seguir:



A razão entre o número de núcleos N populando o estado de alta energia, E., e os núcleos populando o estado de baixa energia,  $E_+$ , é dada pela distribuição de Boltzmann :

$$\frac{N_{+}}{N_{-}} = e^{\Delta E/kT}$$
(Eq. 6))

onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Esta equação diz que a população do nível de mais baixa energia é maior que a de alta energia enquanto o sistema de spins estiver sob campo magnético. Este "excesso" Boltzmann, é que permite a deteção de um signal de RMN.

Para experimentos realizados à temperatura T=300K e campo  $B_0 = 2T$ , este fator é muito próximo da unidade; as populações diferem de 1 parte em  $10^6$ , ou seja os níveis estão praticamente com a mesma população de spins; um ligeiro excesso de N<sub>+</sub> permite a detecção de um sinal de RMN quando a condição de ressonância for satisfeita. Estas pequenas diferenças de populações entre os níveis de energia são responsáveis pela baixa sensibilidade intrínseca da técnica de RMN.

- 9 -

### 2.2.1.2 - Hamiltoniana de RF 2.2.1.2.1 - Sistema Girante de Coordenadas

A Fig. 1a mostra um sistema de eixos Cartesianos com o eixo z ao longo da direção do campo  $B_0$ . Os pequenos vetores representam os momentos magnéticos microscópicos  $\mu$  individuais, precessionando no mesmo sentido, em torno da direção do campo magnético  $B_0$ . A frequência de precessão é a frequência de Larmor  $\omega = \gamma B_0$ . Segundo a (Eq. 6), mais vetores apontam na direção do campo magnético  $B_0$  (estado de baixa energia) do que na direção contrária (estado de alta energia). Este sistema é geralmente chamado de sistema de laboratório ou estacionário.

Porém, para podermos visualizar melhor o efeito da excitação do sistema de spins, é conveniente adotarmos um sistema de coordenadas que se movimente solidário ao movimento dos spins, ou seja, um sistema x' y' z', onde z'= z, que gire em torno de z. A Fig. 1b, mostra o sistema x' y' z girando com a frequência de Larmor, onde os magnéticos individuais, agora, aparecem estáticos. Tanto no sistema x' y' z quanto no sistema x y z, podemos representar a magnetização resultante M como um vetor estático, Fig. 1c.

Este sistema x' y' z recebe o nome de sistema girante de coordenadas.

A vantagem de utilizarmos este "novo" sistema é a eliminação do vetor campo magnético externo  $B_0$  na visualização dos efeitos de excitação e relaxação do sistema de spins nucleares.



Fig. 1- Mudança de coordenadas para o sistema girante.

a) Precessão do momento magnético µ em coordenadas de laboratório.

b) Momentos magnéticos estacionários no sistema girante.

c) Vetor magnetização resultante no sistema girante.

d) Aplicação do campo magnético  $B_1$  ao longo de x'. <sup>(10)</sup>

A Fig. 1d mostra a aplicação do campo  $B_1$  na direção x' do sistema girante de coordenadas. O campo  $B_1$  está na direção x' do sistema girante de coordenadas, porque ele é a componente circularmente polarizada da RF aplicada, em ressonância com o sistema de spins.

A aplicação de  $B_1$  possui uma duração tal, que a magnetização M resulta numa situação de não-equilíbrio e fazendo um ângulo  $\theta$  com o eixo z; a este efeito chamamos pulso de  $\theta$  graus:

$$\theta = \gamma B_1 t$$
 (Eq. 7)

onde t é a duração do pulso.

### 2.2.1.2.2 - Transições de spins e Regra de seleção

Uma vez escolhida a direção x' para a aplicação do campo  $B_1$  no sistema girante de coordenadas, a hamiltoniana pode ser escrita como a (Eq. 8) :

$$H_{RF} = B_1 \cos (\omega t) \gamma I_{X'}$$
(Eq. 8)

onde  $I_x$ , é a componente x' do operador momento angular de spin<sup>(11)</sup>.

Esta perturbação dependente do tempo não pode ser aplicada em qualquer direção, afim de excitar todos os níveis de energia possíveis.

Para um sistema com estados m e n, as transições de spins são regidas pela "Regra de Ouro de Fermi"<sup>(7)</sup>:

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{h} |< m | H_{RF} | n > |^{2} \delta(E_{m} - E_{n} - \hbar\omega_{0})$$
(Eq. 9)

Esta equação nos dá a probabilidade de transição entre os níveis m e n.

Já a substituição da (Eq. 8) na (Eq. 9), fornece a integral resultante  $< m | I_x, | n >$ , que só é diferente de zero quando m e n diferem de 1; daí a regra de seleção:

$$\Delta m_{\rm I} = \pm 1 \tag{Eq. 10}$$

para transições de spin nuclear.

Apenas os operadores  $I_{x'} = (I^+ + I^-)/2 e I_{y'} = (I^+ + I^-)/2 ou uma combinação$ 

1

deles são capazes de induzir transições de spins e, portanto, excitar os núcleos atômicos. Por isso, só tem sentido para RMN a aplicação do campo  $B_1$  perpendicular a  $B_0$ .

#### 2.2.1.3 - Relaxação do Sistema de Spins

Quando uma amostra é colocada num campo magnético, ela torna-se magnetizada. No equilíbrio, a componente de magnetização ao longo do campo externo  $B_0(z)$  é igual a M, enquanto que a magnetização  $M_{xy}$  perpendicular ao campo é zero, Fig. 1c.

Após alguma perturbação desta magnetização, isto é, a aplicação de um pulso de RF, processos específicos são responsáveis pelo retorno, simultâneo, de  $M_z e M_{xy}$  aos seus valores de equilíbrio M e zero, respectivamente.

O retorno de  $M_z$  ao equilíbrio é chamado de relaxação longitudinal e o retorno de  $M_{xy}$  para o equilíbrio é chamado de relaxação transversal<sup>(13)</sup>.

### 2.2.1.3.1 - Relaxação Transversal

O retorno de  $M_{xy}$  para o seu valor de equilíbrio é caracterizado por uma constante de tempo T<sub>2</sub>, conhecida como tempo de relaxação transversal.

Considerando uma magnetização  $M_{xy}$  gerada por um pulso de  $\pi/2(x')$ , como indicado na Fig. 2d, se houvesse uma simples frequência de ressonância  $\omega_0$ , a magnetização permaneceria estática e com magnitude constante no sistema girante de coordenadas. Porém, na realidade, o que ocorre é um espalhamento,  $\Delta\omega_0$ , das frequências de Larmor; ou seja, diferentes núcleos precessarão à frequências ligeiramente diferentes.

A natureza da relaxação transversal reside na contribuição das componentes z de todas as interações de spin nuclear que formam a vizinhança do núcleo em observação. A separação dos níveis de energia Zeeman dos núcleos individuais é alterada pelas componentes z dos campos magnéticos produzidos pelos seus vizinhos. Então, os momentos magnéticos individuais defasam-se no plano transversal do sistema girante de coordenadas, dando início ao processo de relaxação transversal, sendo que  $M_{xy}$  decairá até  $M_{xy}$ =0, como mostra a Fig. 2.



Fig. 2: Relaxação transversal no sistema girante de coordenadas.

A evolução temporal para as componentes transversais é da forma  $M_{xy}(t) = M_{0x}(t)$ , sendo exponencial em amostras líquidas e de forma complexa em amostras sólidas.

A Regra de Ouro de Fermi, prevê transições de spin nuclear através dos operadores transversais  $I_x$  e  $I_y$ ; portanto, as contribuições das componentes z do ruído magnético não induzem transições entre os níveis Zeeman. Por esta razão, o processo de relaxação transversal não envolve troca de energia de espécie alguma. Neste fato, encontra-se a diferença fundamental entre os processos de relaxação transversal e longitudinal.

### 2.2.1.3.2 - Relaxação Longitudinal

O retorno de  $M_z$  a seu valor de equilíbrio é caracterizado por uma constante de tempo  $T_1$ , conhecido como tempo de relaxação longitudinal.

A evolução temporal de  $M_z$  é da forma  $M_z(t) = f_1(t)$ , cuja função  $f_1(t)$  pode ser exponencial ou não, dependendo do estado físico da amostra. Temos visto que as populações relativas dos estados de spins podem ser alteradas pela aplicação de um campo  $B_1$  em ressonância no plano transversal xy; qualquer flutuação de campo magnético que possua uma componente no plano xy e que oscile com a frequência de ressonância do núcleo em observação, induzirá transições entre os estados de spins deste núcleo, como prevê a Regra de Ouro de Fermi. Se estas flutuações de campos estiverem associadas com a rede (fônons, por exemplo), haverá troca de energia até que os spins nucleares estejam em equilíbrio térmico com a rede. Os processos que contribuem para a relaxação longitudinal, também contribuem para a relaxação transversal fazendo com que  $T_1 \ge T_2$ .

### 2.2.2 - Interação Dipolar $(H^D)^{(8), (9)}$

A frequência de ressonância de um núcleo depende do campo magnético local total efetivo no sítio nuclear, Fig. 3. Se além do campo magnético externo aplicado,  $\mathbf{B}_0$ , o núcleo 1 experimentar um campo magnético dipolar ao longo da direção z,  $\mathbf{B}_{dip}$ , produzido pelo momento magnético nuclear,  $\mu_{\rm H}$ , do núcleo <sup>1</sup>H situado à uma distância  $r_{12}$ , a frequência de ressonância será dependente da magnitude de  $\mathbf{B}_{dip}$ . Este por sua vez, depende de  $r_{12}$ , do ângulo  $\theta_{12}$  entre o vetor internuclear e o campo externo e do momento magnético  $\mu_{\rm H}$ .



Fig. 3: Campo magnético dipolar no núcleo de <sup>13</sup>C produzido pelo núcleo de <sup>1</sup>H.

A Hamiltoniana dipolar <sup>(5)</sup> para o acoplamento entre dois núcleos i e j é dada por :

$$H^{D} = \frac{1}{2} \gamma_{i} \gamma_{j} h^{2} r_{ij}^{-3} (\vec{I}_{i}, \vec{I}_{j} - 3I_{iz}I_{jz}) (3\cos \theta_{ij}^{2} - 1)$$
(Eq. 11)

onde  $\gamma_i$  e  $\gamma_j$  são razões giromagnéticas,  $r_{ij}$  o vetor internuclear e  $\theta_{ij}$  é o ângulo entre  $r_{ij}$  e  $B_0$  o qual é por convenção direcionado ao longo do eixo z. Aparentemente da (Eq. 11) temos :

(i) Como a média isotrópica do termo trigonométrico  $\overline{\cos \theta_{ij}}^2 = 1/3$ , o movimento Browniano das moléculas promedia a interação a zero.

(ii) A interação dipolar é inversamente proporcional à distância internuclear, assim ela é mais importante para núcleos próximos. Para zeólitas, por exemplo, a distância média entre núcleos magneticamente diluídos tais como <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C é grande e as interações homonucleares não são muito importantes, o mesmo se aplica à interação <sup>27</sup>Al-<sup>27</sup>Al em vista do fato dos alumínios nunca serem vizinhos na estrutura (regra de Lowenstein).

### 2.2.3 - Anisotropia de Deslocamento Químico(H<sup>DQ</sup>)<sup>(5), (9)</sup>

A equação fundamental da Ressonância Magnética Nuclear relaciona a frequência de ressonância de um núcleo  $\omega_0$  com o campo magnético externo aplicado  $B_0$ ,  $\omega_0 = \gamma B_0$ , chamada frequência de Larmor.

O fator giromagnético  $\gamma$  possui um valor constante para cada tipo de núcleo atômico. Sendo assim, esperaríamos que todos os núcleos de <sup>13</sup>C, por exemplo, numa amostra de álcool etílico, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, ressoassem numa mesma frequência, portanto, produzissem um espectro com uma única linha de ressonância; no entanto, a frequência de Larmor de um núcleo particular depende do ambiente nuclear e eletrônico que o envolve.

O fato é que duas linhas são observadas em vez de uma, o que pode ser explicado com base na blindagem magnética.

O deslocamento químico resulta da interação simultânea dos elétrons com o campo magnético externo  $B_0$  e dos elétrons com o núcleo.

O campo magnético  $B_0$  induz, via circulação eletrônica, um campo magnético local secundário  $B_i$  que pode se opor ou se somar a  $B_0$  e então blindar magneticamente o núcleo, deslocando sua frequência de ressonância.

Considerando agora apenas amostras diamagnéticas, podemos compreender o efeito de blindagem magnética dos núcleos atômicos, representado na Fig. 4.



Fig. 4: Blindagem nuclear.

O efeito de blindagem magnética ocorre devido à circulação eletrônica, de maneira análoga a Lei de Lenz do eletromagnetismo. A circulação dos elétrons se estabelece de forma a gerar o campo induzido,  $B_i$ , na direção z, contrário à direção do campo externo aplicado  $B_0$ ; portanto, o campo magnético local,  $B_{loc}$ , no sítio nuclear será  $B_{loc} = B_0 - B_i$ .

O grau de blindagem magnética depende tanto da densidade dos elétrons em circulação quanto de sua orientação em relação à direção do campo externo aplicado, análogo a uma espira imersa em campo magnético.

Na Fig. 5a, está representado um núcleo com baixa densidade eletrônica em sua vizinhança, e portanto pouco blindado. Já na Fig. 5b, está representado um núcleo com alta densidade eletrônica, portanto muito blindado.

Numa amostra real, os núcleos representados na Fig. 5, são de mesma espécie, porém estão em ambientes eletrônicos diferentes.

Estes efeitos de blindagem são pequenos, pois implicam em deslocamentos em frequência da ordem de partes por milhão (Hz em MHz -ppm) em relação ao valor teórico estabelecido por  $\gamma B_0$ .

Tecnicamente, a medida do deslocamento químico de um núcleo é o valor, em ppm ou Hz, que sua linha de ressonância está distante, no espectro, da linha de

list strabc]

Sarge State

ressonância da substância padrão assumida como sendo 0 ppm ou 0 Hz.

A medida do deslocamento químico em ppm possibilita a identificação de linhas espectrais independente do valor do campo magnético externo aplicado  $B_0$ .

A substância padrão mais utilizada como referência para o <sup>13</sup>C, é o tetrametilsilano, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, conhecido como TMS, pois produz uma intensa linha de ressonância com deslocamento químico maior do que a maioria das substâncias orgânicas. Podemos expressar matematicamente o efeito de blindagem magnética pelas equações indicadas abaixo. Na Eq. 12,  $B_{loc}$  representa o campo local no sítio nuclear e é o vetor soma do campo externo aplicado  $B_0$  e o campo induzido  $B_i$ :

$$\omega_0 = \gamma \cdot \mathbf{B}_{loc} = \gamma \cdot (\mathbf{B}_0 - \mathbf{B}_i)$$
 (Eq. 12)

Como  $B_i$  é proporcional a  $B_0$ , então a Eq. 12 se reduz a (Eq. 12a):

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0(1 - \sigma) \tag{Eq. 12a}$$

onde  $\sigma$  é a constante de blindagem magnética.

Ambos  $\gamma \in \mathbf{B}_0$  são constantes num experimento, portanto quando aumenta a blindagem, o termo  $(1 - \sigma)$  decresce e  $\omega_0$  decresce.

Portanto, os núcleos mais blindados estão à frequências de ressonância menores no espectro e vice - versa, .



Fig.5: Linhas de ressonância correspondentes aos deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos 1 e 2.

Em amostras sólidas, as diferentes densidades eletrônicas que envolvem um núcleo atômico e suas diferentes orientações em relação ao campo externo aplicado, determinam a anisotropia do deslocamento químico. Neste caso, a constante de blindagem magnética  $\sigma$  é um tensor.

A anisotropia do deslocamento químico, produz um complexo alargamento de linha, da ordem de alguns kHz. A espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN, trata da observação dos deslocamentos químicos isotrópicos.

Em líquidos, devido ao movimento browniano das moléculas, observa-se sempre, nos espectros, o valor isotrópico do deslocamento químico; neste caso  $\sigma$  é um escalar.

### 2.2.4 - Interação Quadrupolar Elétrica $(H^Q)^{(10)}$

O terceiro problema que surge para o estudo da espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN é a interação quadrupolar elétrica, sempre que na amostra em estudo existe a presença de núcleos com spins I≥1, denominados de núcleos quadrupolares.

Além dos momentos magnético, os núcleos quadrupolares apresentam

momento de quadrupolo elétrico, de modo que interagem com o campo magnético externo  $B_0$  e também interagem com o gradiente de campo elétrico  $V_{ij}$ , Fig. 6, dado por :

$$\mathbf{V}_{ij} = \frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial \mathbf{x}_i \partial \mathbf{y}_j} \tag{Eq.13}$$

onde V é o potencial elétrico e  $x_i e x_j$  são as coordenadas cartesianas. Tomando  $V_{xx} \leq V_{yy} \leq V_{zz}$ , o tensor de interação quadrupolar é descrito por cinco quantidades, três das quais especificam a orientação e dois o módulo e a forma do gradiente de campo elétrico:

$$eq = V_{zz} (Eq.14)$$

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$$
 (Eq.15)

No sistema de eixos principais de  $V_{ij}$ , no qual o tensor é diagonal, a hamiltoniana quadrupolar para o spin isolado<sup>(5)</sup> é dada por :

$$H^{Q} = \frac{e^{2}qQ}{4I(2I-1)} \left[ 3I_{z}^{2} - I^{2} + \eta \left( I_{x}^{2} - I_{y}^{2} \right) \right]$$
(Eq.16)



Fig.6: Interação Zeeman (a) e interação quadrupolar mais interação Zeeman (b).

Considerando somente campos altos, onde a hamiltoniana Zeeman é maior do que a hamiltoniana quadrupolar,  $H^Z >> H^Q$ , e tomando  $\eta=0$ , (que permite assumir um campo gradiente de simetria cilíndrica) podemos escrever a frequências:

$$v_Q = \frac{3eqQ}{2hI(2I-1)}$$
(Eq.17)

$$v_{\rm L} = \gamma H_0 \left(1 - \sigma\right) / 2\pi \tag{Eq.18}$$

$$a = I (I + 1))$$
 (Eq.19)

As correções de 0<sup>ª</sup>, 1<sup>ª</sup> e 2<sup>ª</sup> ordem na energia,  $E_m^{(0)}$ ,  $E_m^{(1)}$  e  $E_m^{(2)}$ , da (Eq.16) são obtidas usando a teoria de pertubação. Ao invés de uma única frequência de ressonância  $v_L = E_{m-1}^0 - E_m^0 / h$  como no caso do spin 1/2, existe agora uma soma frequências de ressonância.

$$v_m = v_L + v_m^{(1)} + v_m^{(2)}$$
 (Eq.20)

As correções de primeira e segunda ordem na frequência são:

$$v_m^{(1)} = \frac{1}{2} v_Q (m - 1/2) (3\cos \theta^2 - 1)$$
 (Eq.21)

$$v_{\rm m}^{(2)} = -\frac{v_{\rm Q}^2}{16 v_{\rm L}} \left(a - 3/4\right) \left(1 - \cos \theta^2\right) \left(9 \cos \theta^2 - 1\right) \tag{Eq.22}$$

No caso de spins semi inteiros, tais como  ${}^{27}$ Al ou  ${}^{23}$ Na, observamos somente a transição central  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ , uma vez que esta transição não depende de  $\theta$ , ângulo de inclinação entre o eixo do sistema de eixos principais da amostra e o campo magnético externo aplicado. As outras transições são mais dificeis de serem observadas devido ao alargamento de linha resultantes dos efeitos de  $\theta$ .

#### 2.2.5 - Longo tempo de relaxação spin-rede e baixa sensibilidade de sinal

Após uma pertubação (por exemplo, um pulso  $\pi/2$ ) a magnetização nuclear retorna "exponencialmente" ao equilíbrio, ao longo de  $B_0$ , com um tempo característico denominado tempo de relaxação spin-rede,  $T_1$ . Para medirmos o sinal de RMN com a máxima magnetização nuclear em experimentos repetitivos é necessário esperar aproximadamente  $5T_1$  entre cada aquisição.Isto se deve ao fato de que, nesta técnica, o sinal de RMN é frequentemente produzido, medido, e promediado, resultando em uma grande melhora na S/R. Logo, quanto menor for  $T_1$  maior será o ganho na S/R para um dado tempo fixo de medida.

Nos liquídos, o movimento molecular produz um intenso ruído magnético que contribui para a relaxação spin-rede, diminuindo  $T_1$ . Em experimentos com <sup>13</sup>C em liquídos os tempos de repetição das medidas estão na faixa de segundos.

Infelizmente, longos  $T_1$ 's são mais comuns em sólidos devido à baixa mobilidade molecular, requerendo tempos de repetição longos e um menor números de dados acumulados ocorrerá. Consequentemente, um experimento de rotina de <sup>13</sup>C em sólidos não pode ser realizado por técnicas simples de RMN pulsada.

### 2.3 - Solução dos Problemas<sup>(9)</sup>

Os três obstáculos para a obtenção de espectros de alta resolução em sólidos descritos acima, são de origens diversas. Para supera-los utilizamos as poderosa técnicas de:

1- Desacoplamento Dipolar (DEC)

2 - Rotação da Amostra em torno de Ângulo Mágico (MAS).

#### 2.3.1 - Desacoplamento Dipolar

Para o estudo de núcleos raros, a eliminação do alargamento de linha dipolar heteronuclear é relativamente simples e foi proposto por SARLES e COTTS em 1958. O desacoplamento é feito via a redução do campo magnético efetivo produzido pelo dipolo magnético do núcleo abundante, a partir da aplicação de um campo de radiofrequência (RF), B<sub>1</sub>, que mantém o momento de dipolo magnético,  $\mu$ , do mesmo, em alta rotação, Fig. 7. Deste modo, o valor médio de B<sub>dip</sub> torna-se nulo, <B<sub>dip</sub>>=0, e a interação dipolar heteronuclear não afeta o espectro de RMN.

- 24 -	
	ا. او مرید به ا



Fig.7: Efeito do desacoplamento. Devido à rápida rotação do momento magnético,  $\mu$ , do <sup>1</sup>H o campo local, B<sub>dip</sub>, é reduzido a zero, em média, para o <sup>13</sup>C.

### 2.3.2 - Rotação da Amostra em torno de Ângulo Mágico

Não só a interação dipolar magnética como também as outras interações anisotrópicas, que provocam alargamentos de linha RMN em sólidos, têm também dependências geométricas do tipo  $(3\cos^2\theta - 1)$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo z do sistema de eixos principais, SEP, que representam a interação e a direção do campo magnético externo **B**<sub>0</sub>; no caso da interação dipolar, o eixo z do SEP coincide com a direção do vetor internuclear r<sub>12</sub>. Esta dependência, que é o fator responsável pela anisotropia das interações, se anula para  $\theta_m = 54^{\circ}44'$ , que corresponde à condição de ângulo mágico.

Num sólido, não é possível orientar simultaneamente todos eixos do SEP, segundo o ângulo mágico, Fig. 8; porém, a rotação macroscópica rápida da amostra em torno de um eixo que faz  $\theta_m = 54^{\circ}44$ ' com o campo magnético externo, orienta em média qualquer eixo z do SEP, paralelamente ao eixo de rotação, e então,

atenua os termos que correspondem às anisotropias, deixando prevalecer os termos isotrópicos das interações.



Fig. 8: Rotação da amostra na presença de um campo magnético externo,  $H_0$ , sob condições de ângulo mágico.<sup>(9)</sup>

O efeito da rotação da amostra em ângulo mágico para a interação dipolar pode ser visto na Fig. 9, onde os diferentes vetores internucleares  $r_{ij}$  com distintos  $\theta_{ij}$  são girados de maneira que suas direções permaneçam, em média, ao longo do eixo de rotação. Portanto, teremos <  $\theta_{ij}$  > = 54°44', que é a condição de ângulo mágico.



Capítulo 2: Técnicas de RMN de Alta Resolução em Sólidos

FIg. 9: Pela rotação em torno do ângulo mágico o valor médio de todos os ângulos torna-se igual a 54<sup>0</sup> 44' e  $\langle \theta_{12} \rangle = \langle \theta_{34} \rangle = 54^0$  44' sendo que  $\theta_{12} \neq \theta_{34}$ .<sup>(9)</sup>

A eficiência deste processo de promediação das interações anisotrópicas está limitada ao ajuste do ângulo mágico e à frequência de rotação da amostra.

A frequência de rotação da amostra deve ser no mínimo comparável às larguras de linha obtidas com a amostra estática.

A condição de ângulo mágico é facilmente obtida para a anisotropia de deslocamentos químicos (~1kHz) e, mais dificilmente, para os acoplamentos dipolares heteronucleares (~10kHz); e em geral, não é aplicável às interações dipolares homonucleares dos núcleos abundantes ou às interações quadrupolares que podem ir de dezenas de kHz a MHz.

# CAPÍTULO 3

## **ZEÓLITAS**

### 3.1 - INTRODUÇÃO

O nome zeólita ( do grego zeo = ferver e lito = rocha) foi dado por Cronsted em 1756 para descrever o comportamento de um novo material que quando era aquecido, perdia água rapidamente e começava a ferver.<sup>(11), (12)</sup>

Zeólitas são estruturas de aluminosilicatos<sup>(13)</sup>, construídas pelo compartilhamento de tetraedros de  $SiO_4^{4-}$  e  $AlO_4^{5-}$  e contendo um sistema regular de cavidades e canais intracristalinos, de dimensão moleculares. A carga negativa líquida da estrutura, é balanceada por cátions M<sup>+n</sup>, tipicamente sódio, que estão localizados nos canais. A fórmula geral da zeólita é :

 $M_{x/n}$  (AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub> . mH<sub>2</sub>O

e é invariavelmente encontrado que  $y \ge x$ .

A interpretação mais simples desta fórmula geral é que o tetraedro de aluminato não pode ser seu próprio vizinho na estrutura zeolitíca, pois as ligações Al-O-Al são proibidas devido à exigência da regra de Loewenstein.<sup>(13)</sup>

Existem atualmente 40 espécies de zeólitas naturais identificadas (com razão Si/Al, y/x = 1 a 5 dependente da estrutura) e pelos menos 120 espécies sintéticas com indíce de Al variável.

As zeólitas dispõem de um grande número de propriedades físicas e químicas. As três classes de fenômenos que são de grande importância prática na aplicação de zeólitas são: habilidade para absorver materiais orgânicos e inorgânicos e para a catálise de uma grande variedade de reações. Os aspectos mais importantes são descritos abaixo.

O sistema de canais zeolítico, o qual pode ser bi ou tridimensional, pode ocupar mais que 50% do volume do cristal, são normalmente preenchidos com

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA
# Capítulo 3: Descrição de Zeólitas

água. Quando a água é removida (processso reversível), materiais tais como  $CO_2$ ,  $CS_2$ , amônia, vapores de metais alcalinos, hidrocarbonetos, alcanóis e outras espécies orgânicas podem ser acomodadas no espaço intracristalino. Dependendo do diâmetro do poro ou da dimensão molecular, este processo é altamente seletivo; e permite o surgimento de aplicações alternativas para zeólita tais como peneira molecular.<sup>(6)</sup> Aplicações comerciais de peneiramento molecular são amplas, destas podemos destacar a separação de hidrocarbonetos, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> do ar e remoção de NH<sub>3</sub> e CS<sub>2</sub> de gases industriais<sup>(6)</sup>.

Os cátions que neutralizam a carga elétrica da estrutura do aluminosilicato podem ser trocados por outros cátions da solução. As zeólitas frequentemente, possuem alta seletividade de troca iônica para certos cátions, e isto é usado para sua isolação e concentração. Por exemplo,  $NH_4^+$  é eficientemente removido da solução pela clinoptilotita, uma zeólita encontrada em grandes depósitos sedimentares. Outras aplicações são armazenamento de produtos altamentes nocivos de fissão nuclear (tais como <sup>137</sup>Cs e <sup>90</sup>Sr), amolecedor de água, o tratamento de água salgada e recuperação de elementos preciosos. As zeólitas pode servir como peneiras para íons, como ocorre com as moléculas no caso deadsorção.<sup>(6)</sup>

A catálise baseada em zeólitas foi descoberta em 1960<sup>(6)</sup> e dois anos depois os catalisadores para "cracking" de carboidratos baseado na zeólita Y foi introduzido. A zeólita sintética ZSM-5, introduzida em 1972, é um dos mais regulares e eficientes catalisadores. Seu alto indíce de silício (Si/Al é tipicamente 30) lhe dá uma alta estabilidade térmica, enquanto o diâmetro dos canais de 5.5 Å é muito conveniente para aplicações, particularmente na indústria de petróleo. Os canais formados por aberturas de 10 átomos de oxigênio da ZSM-5 são responsáveis pela sua alta seletividade de forma: somente certos reagentes podem penetrar no sistema de canais e somente certos produtos podem difundir através deles. Esta seletividade de forma, pode ser "sintonizada mais refinadamente por troca iônica". Propriedades catalíticas da ZSM-5 incluem a habilidade para síntese de gasolina a partir metanol, por passos simples.

A seguir faremos uma descrição das zeólitas ZSM-5 e Y, que são objetos de análise para este plano de trabalho.

# 3.2 - Descrição e propriedades das zeólitas Y e ZSM-5<sup>(12)</sup>

Nas zeólitas, a unidade estrutural básica ou unidade primária de construção é a configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central, geralmente Si ou Al.

É difícil conceber a construção de uma estrutura espacial contínua, sumamente complexa, através de uma simples combinação de tetraedros de  $SiO_4^{4-}$  e  $AlO_4^{5-}$ . A formação da mesma pode ser visualizada mais facilmente através da existência, no gel de síntese, de unidades estruturais comuns ou unidades secundárias de construção originadas da união de tetraedros. A combinação destas espécies, conduzirá a diferentes estruturas cristalinas das zeólitas.<sup>(14)</sup>

W. Meier, em 1968, apoiando-se em estudos cristalográficos propôs uma classificação estrutural das zeólitas, baseada na existência de 8 unidades secundárias de construção, SBU, as quais são mostradas na Fig. 10.



Fig. 10: Unidades secundárias de construção.<sup>(12)</sup>

A estrutura de uma zeólita pode, em alguns casos, ser descrita mais facilmente através de unidade poliédricas, Fig. 11.



Fig. 11: Alguns dos poliedros presentes na estrutura de zeólita:  $\alpha$ , cubooctaédrico truncado;  $\beta$ , octaedro truncado; D8R, duplo anél de 8 membros; D6R, duplo anél de 6 membros (prisma hexagonal);  $\gamma$  (18-edro);  $\epsilon$  (11-edro); D4R, duplo anél de 4 membros.<sup>(12)</sup>

- 31 -

# 3.2.1 - Zeólitas Y

Estas zeólitas pertencem ao sistema cúbico, possuem uma relação Si/Al maior que  $1.5^{(16)}$  e apresentam 192 tetraedros por célula unitária. Estruturalmente, é composta de duplos anéis de seis tetraedros C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub> para unir as caixas sodalitas. A união destes tetraedros C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>, com quatro das caixas sodalitas ou caixas  $\beta$  formam um poliedro que encerra uma grande cavidade, a supercaixa  $\alpha$ , agora com um diâmetro interno igual a 12.4Å e na qual se ingressa através de aberturas ou poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio de diâmetro em torno de 8Å, Fig. 12.

A fórmula química de sua rede unitária é dada por:

$$\operatorname{Na_p}\operatorname{Al_p}\operatorname{Si_{192-p}}\operatorname{O_{384}} \cdot \operatorname{qH_2O}$$

onde p varia entre 48 e 74 e q varia entre 250 e 275.



Fig. 12: Estrutura da zeólita Ye localização da super caixa  $\alpha$ .<sup>(12)</sup>

A combinação das supercaixas  $\alpha$  entre si e com as caixas sodalitas originam a estrutura final da zeólita, Fig.13, que apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si:

- um sistema formado pela união de supercaixas  $\alpha$  e na qual se ingressa por aberturas formadas por anéis de 12 átomos de oxigênio de abertura de diâmetro igual a 7.8Å.

- um sistema de canais formados pela conexão alternada de caixas sodalitas e supercaixas  $\alpha$ , a qual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2.2 Å.



Capítulo 3: Descrição de Zeólitas



Fig. 13: Corte passando pelo centro das cavidades da zeolita Y.<sup>(12)</sup>

Se este segundo sistema de canais, devido ao seu pequeno tamanho de poro não é acessível para moléculas orgânicas e inorgânicas, o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas, comumente utilizadas como reagentes. Este último explica a sua grande utilização industrial.

# 3.2.2 - Zeólitas ZSM-5

O nome genérico de zeólita pentasil se atribui à família de zeólitas caracterizadas com uma alta porcentagem de silício ( a relação Si/Al está entre 15 e infinito).<sup>(17), (18)</sup>

Estas zeólitas pertencentes ao grupo  $C_5$ - $T_1$  e apresentam a seguinte fórmula empírica por rede unitária:

$$Na_n Al_n Si_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$$

A construção da mesma podem ser feitas a partir de oito ciclos de cinco tetraedros, Fig.14a.A associação desta unidades conduzem a cadeias Fig.14b, as quais ao combinar-se produzem as lâminas caracteristícas das zeólitas pentasil, Fig.14c. A combinação destas lâminas conduzem às estruturas tridimensionais das



Capítulo 3: Descrição de Zeólitas

zeólitas.

Fig. 14 : Unidades de construção das estruturas das zeólitas ZSM-5.<sup>(12)</sup>

Na zeólita ZSM-5, a combinação das lâminas ocorrem de tal forma que existe uma relação de inversão por centro de simetria entre todas as partes vizinhas. A estrutura resultante é tridimensional de simetria ortorrómbica.<sup>(20)</sup>

A estrutura apresenta dois sistemas de canais elípticos que se intercruzam,

um dos quais é retílineo e o outro sinusoidal e aos quais se ingressam por aberturas formadas por anéis de 10 átomos de oxigênio de diâmetro em torno de 6Å, (Fig.15).



Fig. 15: Sistema de canais da zeolita ZSM-5.<sup>(12)</sup>

Os átomos de Al e portanto os sítios catiônicos estão localizados na intersecção dos canais.<sup>(21), (22)</sup>

Seu tamanho de poro, sua resistência térmica, hidrotérmica e sua forte acidez dão a zeólita pentasil, grandes possibilidades de aplicação, não só na indústria petrolífera como também nas industrias petroquímicas e de química fina.<sup>(23), (1)</sup>

### **3.3 - Técnicas Experimentais para análise de zeólitas**

No trabalho que desenvolvemos nesta dissertação, analisamos os efeitos da hidratação, desidratação e impregnação de acetilacetona (acac) das zeolitas Y, e o posicionamento de moléculas direcionadoras de tetrapropilamônio (TPA), tetrabutilamina (TBA) e tetrabutilphosphonio (TBP) na zeólita ZSM-5. A fórmula



estrutural destas moléculas são respectivamente:

 $TPA : N^{+}(C^{1}H_{2}-C^{2}H_{2}-C^{3}H_{3})_{4}$  $TBA : N^{+}(C^{1}H_{2}-C^{2}H_{2}-C^{3}H_{2}-C^{4}H_{3})_{4}$  $TBP : P^{+}(C^{1}H_{2}-C^{2}H_{2}-C^{3}H_{2}-C^{4}H_{3})_{4}$ 

# 3.3.1- Análise de <sup>27</sup>Al em zeolitas Y

A análise do núcleo de <sup>27</sup>Al é interessante porque:

(1) Apresenta spin semi inteiro, o que possibilita destruir as correções de 1ª ordem na energia, através da rotação em torno do ângulo mágico.

(2) Apresenta relaxação quadrupolar, que é muito eficiênte, e permite ter um tempo de relaxação longitudinal T1 muito curto.

(3) A interação quadrupolar não é intensa para estes núcleos.<sup>(31)</sup>

Na forma sódica (NaY) temos uma zeólita Y como na síntese<sup>(24)</sup>, sem qualquer tratamento químico ou térmico, enquanto que na forma desaluminada temos as zeólitas Y de baixa concentração de alumínio, que são consideradas muito importantes como catalisadores e suportes catalíticos numa grande variedade de processsos comerciais envolvendo sínteses, "cracking" e isomerização de hidrocarbonetos. As zeólitas desaluminadas combinam tamanho de poro e seletividade com alta estabilidade térmica, o que é induzido pelo alto índice de silício na amosta. Em geral, pode-se aumentar o índice de silício de uma zeólita de duas maneiras diferentes:

(i) Extração Química: Para este caso leva-se em conta que as zeólitas, particularmente aquelas que possuem altos índices de alumínios, são instáveis em meio ácido. Com o tratamento ácido, as ligações Si-O-Al são atacadas, permitindo a remoção dos alumínios estruturais para o espaço intersticial da estrutura; tais alumínios não estruturais podem ser retirados da zeólita, fornecendo assim uma razão Si/Al suficientemente alta, para previnir o colapso da estrutura. A vacância,

provavelmente deverá ser ocupada por quatro grupos hidroxila. Tal extração pode ser feita por ácido ethylenediaminetetracetic (EDTA), soluções de  $CrCl_3$ , gases fluoretos de  $(NH_4)SiF_6$  e outros reagentes.<sup>(5)</sup>

(ii) Desaluminação hidrotérmica: É efetuada através de um tratamento térmico na presença de vapor de água e em seguida a amostra é resfriada. Após este resfriamento é feita uma troca iônica de Na<sup>+</sup> para NH<sup>+</sup><sub>4</sub>, com uma solução de  $(NH_4)_2SO_4$ , depois a amostra é filtrada, lavada com água em 60<sup>0</sup>C e secada a  $100^0$ C. O processo esta representado na Fig.16.<sup>(5)</sup>







# 3.3.2 - Análise dos Efeitos da Hidratação, Desidratação e Impregnação de Acetilacetona(ACAC) em Zeólitas Faujasita (Y).

Basicamente, os espectros de <sup>27</sup>Al obtidos de zeólitas Y podem consistir de duas linhas de ressonância, uma situada em 0 ppm e outra em torno de 60 ppm com relação ao  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , as quais correspondem, respectivamente, aos <sup>27</sup>Al em coordenação octaédrica e tetraédrica. Outras linhas poderão surgir, devido à formação de outros tipos de <sup>27</sup>Al resultantes do processo de síntese ou tratamento químico.

A largura destas linhas espectrais dependem da intensidade da interação quadrupolar elétrica que os núcleos sofrerão em seus sítios. Esta intensidade estará sujeita, basicamente, a três parâmetros:

(1) - do ajuste do ângulo mágico, o qual será responsável pela destruição da correção de 1ª ordem na energia Zeeman, vide Eq. 22.

(2) - da intensidade do campo magnético utilizado no experimento, a qual afeta diretamente a correção de 2ª ordem na energia Zeeman.

(3) - deformação da simetria dos sítios onde os núcleos se encontram.

Nos casos (1) e (2), nada podemos fazer com a melhora da resolução do espectro porque são parâmetros experimentais definidos pelos espectrômetros e, uma vez ajustados, não alteraremos a resolução do espectro.

Já no caso (3), podemos agir sobre as larguras de linha espectrais tratando químicamente as zeólitas Y com hidratação ou impregnação com acac.

No caso da hidratação, as moléculas de água entra na estrutura zeolítica, introduzindo uma diminuição na distorção dos sítios tetraédricos e resultando em um estreitamento de linha espectral. No entanto, os alumínios extra estruturais não são afetados pela hidratação, como é caso de alguns alumínios que são convertidos em óxidos de aluminios amorfos.<sup>(25)</sup>.

Para estreitar as linhas espectrais dos alumínios extra estruturais, impregnamos a amostra com acac. O acac é uma molécula grande, a qual, a príncipio não penetra na estrutura interna da zeólita e afeta os sítios extra estruturais, coordenando-os na forma octaédrica, correspondente a posição de 0 ppm no espectro.

No decorrer do tempo o acac pode afetar os alumínios tetraédricos provocando uma uma progressiva remoção de Al dos sítios da rede do cristal como função do tempo de tratamento da amostra

Em geral, ambos processos são reversíveis, com a secagem da amostra.<sup>(26)</sup>.

Existe um outro método de melhora da resolução da linha espectral, que consiste na excitação seletiva da linha central (+1/2,-1/2), baseada na aplicação de pulsos de RF de baixo ângulo de rotação (<  $\pi/2$ ).<sup>(27)</sup>

# 3.3 - Análise de <sup>13</sup>C em zeólitas ZSM-5

Com o estudo dos núcleos de <sup>13</sup>C, podemos investigar o comportamento de tetrapropilamônio estrutural das moléculas direcionadoras (TPA), tetrabutilamina (TBA) e tetrabutilphosphonio (TBP) oclusos nas estruturas de zeólitas ZSM-5. Supõe-se que, na ZSM-5, estas moléculas estejam localizadas nas intersecções de dois canais não equivalentes, Fig. 38.<sup>(28)</sup> Levando em conta que os espectros de alta resolução dos núcleos de <sup>13</sup>C por RMN destas moléculas são notavelmente diferentes dos obtidos dos sais destas moléculas, isso indica uma forte interação destas moléculas com a estrutura da zeólita. Assim, através da análise dos espectros de alta resolução dos núcleos de <sup>13</sup>C por RMN, podemos controlar o grau de cristalinidade da amostra e ao mesmo tempo precisar sua homogeneidade.<sup>(28)</sup> Pois nas zeólitas formadas, as linhas de RMN correspondentes ao grupo metil das moléculas direcionadoras, são desdobradas em duas devido às suas vizinhanças com diferentes regiões da estrutura zeolítica.

As amostras de ZSM-5 estudadas foram caracterizadas pelo método de Difração de Raio X e apresentaram os espectros indicados na Fig. 17.

Capítulo 3: Descrição de Zeólitas



Fig. 17 : Espectros de Difração de Raio X das amostras de zeólitas ZSM-5, sintetizadas com TBP (a), TBA (b) e TPA (c).

# CAPÍTULO 4

# ESPECTRÔMETRO DE RMN<sup>(9)</sup>

# 4.1 - Introdução

Para a obtenção de espectros de sólidos com alta resolução por RMN, devemos ter em mãos um espectrômetro que permita a execução de um experimento de dupla ressonância e rotação da amostra em torno do ângulo mágico.Tais características não são encontradas em um espectrômetro convencional.

Neste capítulo descreveremos somente a versão atual do espectrômetro de alta resolução, o qual é muito versátil e permite não somente a aplicação de alta resolução em sólidos e líquidos como medidas de tempos de relaxação transversal e longitudinal. Além disso, o sistema permite variar a temperatura de -120°C até +160°C. O diagrama de blocos deste espectrômetro está apresentado na (Fig. 18)<sup>(9)</sup>.

O campo magnético externo é produzido por um magneto supercondutor de 2T. Com este valor de campo magnético e trabalhando com <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H teremos, respectivamente, as seguintes frequências de ressonância : ~21MHz e ~85MHz. Os dois sintetizadores proverão estas duas frequências.

A geração de pulsos de RF fica a cargo dos 2 transmissores que são controlados por um gerador de eventos. Uma vez produzidos os pulsos de RF em baixo nível, eles são amplificados por amplificadores de alta potência e, encaminhados ao cabeçote de RMN de dupla ressonância com MAS.

Após a excitação do sistema de spins em análise o sinal emitido, FID, é préamplificado e fornecido ao receptor, o qual fornece ao digitalizador o sinal FID com suas componentes em fase e quadratura. Estes sinais digitalizados e adequadamente promediados pelo "averager" são enviados ao computador para o seu processamento.



Fig. 18: Diagrama de blocos do espectrômetro.<sup>(9)</sup>

O gerador de eventos estabelece toda a temporização do experimento e é programado pelo computador, o qual gerencia todo o espectrômetro via interfaces seriais.

A seguir apresentaremos especificações gerais sobre os principais componentes apresentados no diagrama de blocos do espectrômetro e, posteriormente, discutiremos com mais detalhes os componentes mais relevantes para a espectroscopia de alta resolução em sólidos, alguns dos quais desenvolvidos no laboratório de RMN do DFCM - IFQSC - USP.<sup>[9]</sup>

- 44 -

# 4.2 - O magneto

O magneto supercondutor é da Oxford Instruments, modelo 85/310HR, o qual possui as seguintes especificações:

- campo magnético = 2.0 T;

- homogeneidade de campo = 0.25 ppm em uma esfera de 20 mm de diâmetro;

- 7 bobinas de homogeneização de campo supercondutoras para as seguintes ordens de correção: X,Y,Z,ZX,ZY,XY e  $X^2$ -  $Y^2$ ;

- 15 bobinas de homogeneização de campo à temperatura ambiente para as seguintes ordens de correção:  $Z_0$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ , X, Y, ZX, ZY, XY,  $X^2$ -  $Y^2$ ,  $Z^2X$ ,  $Z^2Y$ , ZXY,  $Z(Z^2-Y^2)$ ;

- estabilidade de campo = 0.1 ppm/hora;

diâmetro útil = 310 mm;

- comprimento útil = 947 mm.

# 4.3 - Sintetizadores e amplificadores de potência.

Os sintetizadores são da Wavetek, modelos 5120A e 5130A.

Os amplificadores de alta potência são os seguintes: um banda-larga ENI, modelo 3100L, com ganho nominal de 50dB e utilizado geralmente para o canal de  $^{13}$ C; e um sintonizado em 85MHz da Henry Radio, com ganho nominal de 55dB e utilizado somente para o canal de <sup>1</sup>H.

# 4.4 - Gerador de eventos

O gerador de eventos é da Tecmag e faz parte de um sistema mais complexo, denominado Libra. Este, por sua vez, é controlado por um software chamado MACNMR que é executado por um computador Macintosh II ci.

O gerador de eventos gera os diferentes intervalos de tempos necessários na

programação de pulsos de um experimento de RMN. Praticamente, todos os constituintes do espectrômetro, são controlados pelo gerador de eventos.

# 4.5 - Digitalizador de sinais e "averager"

O digitalizador e averager de sinais é da Tecmag. Os sinais FID em fase e quadratura são sempre amostrados, simultaneamente, com um tempo de digitalização mínimo de 1µs e resolução de 12 bits. Ele é diretamente controlado pelo gerador de eventos, que faz parte do sistema Libra.

# 4.6 - Transmissor e receptor de RF

O espectrômetro está equipado com dois tipos de transmissores.

Um construído em nosso laboratório, utilizado para o canal de <sup>1</sup>H e outro da Tecmag (NMRkit), utilizado para o canal de <sup>13</sup>C.

O diagrama de blocos do transmissor está apresentado na Fig. 19:

# Espectrômetro de RMN



Fig. 19: Transmissor de RF

O transmissor fornece pulsos de RF nas duas frequências de ressonância.

Eles são produzidos pelo chaveamento da RF por meio dos "RF Switches", os quais são controlados pelo gerador de eventos. As intensidades dos pulsos de RF nos dois canais são controlados por atenuadores rotativos de 0 - 80dB.

# 4.7 - Cabeçote de RMN dupla

O cabeçote ou sonda de espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN consiste de duas partes distintas. Uma parte que envolve radiofrequência (RF) e outra que envolve a rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Discutiremos agora as duas separadamente.

- 47 -

# 4.7.1 - Circuito de RF

O circuito de RF para efetuar um experimento de dupla ressonância nada mais é do que a associação de dois circuitos convencionais de RF da RMN simples. Por esta razão começaremos nossa discussão com eles.

Para excitarmos os núcleos atômicos de uma amostra é necessário colocá-la no interior de uma bobina, geralmente solenoidal, e aplicar sobre esta uma corrente alternada com a frequência de Larmor, com intensidade suficiente para que o campo magnético oscilante produzido, consiga retirar a magnetização nuclear de seu estado de equilíbrio ao longo do campo externo. Ao manipular-se esta potência de RF (~100W) torna-se necessário observar as condições de onda refletida pela carga pois esta pode danificar os equipamentos utilizados. Como, normalmente, a impedância padrão para os equipamentos de RF é de 50 $\Omega$  e a carga que se quer excitar é uma indutância, necessitamos projetar um circuito de RF para o casamento de impedâncias. Além disso, faz-se com que L pertença a um circuito ressonante para intensificar o valor de campo de RF produzido pela bobina. Como a bobina de detecção de sinal é a mesma da excitação, pelo princípio da reciprocidade, quanto mais alto é o valor do campo de RF produzido, mais sensível será a bobina para detectar pequenas variações de fluxo magnético. O circuito de RF adotado para este fim está esquematizado na Fig. 20.



Fig. 20: Circuito de RF básico<sup>(32)</sup>.

#### - 48 -

S. KVIÇO DE BIBLIUTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA Os capacitores  $C_S \in C_P$  são, respectivamente, capacitores colocados em série e em paralelo com a bobina. Predominantemente,  $C_S$  controla a impedância e  $C_P$  a sintonia do circuito. Conhecendo-se a indutância, L, e o fator de qualidade, Q, da bobina de RF, a impedância de entrada ,  $R_0$ , que se quer obter e a frequência de ressonância do circuito,  $\omega$ , a qual deve ser igual à frequência de ressonância dos núcleos, podemos determinar os valores das duas capacitâncias a serem utilizadas pelas seguintes expressões:

$$C_{S} = \left[ \left( Q\omega L - R_{0} \right) R_{0} \omega^{2} \right]^{-1/2}$$
 (Eq. 23)

$$C_{\rm P} = \frac{QR_0\omega C_{\rm S} - 1}{QR_0\omega^3 C_{\rm S}L}$$
(Eq.24)

Os valores de Q e L são determinados experimentalmente via um medidor de fator de qualidade da Hewlett-Packard, modelo 260A;  $R_0 = 50\Omega$  e  $\omega$  é dado pela relação de Larmor.

e

Quando se deseja trabalhar em dupla ressonância, torna-se necessário o uso de um circuito que permita a excitação da amostra em duas frequências diferentes. Este circuito deve ser construído de tal forma a não produzir ondas refletidas, não permitir a pasagem de RF de um circuito para outro, para evitar enviar potência de RF na entrada do receptor de RMN ou amplificador de potência e permitir a sintonia das duas frequências independentemente. O desacoplamento dos dois circuitos ressoadores pode ser feito utilizando as propriedades das linhas de quarto de onda:

$$Z_0 = Z_E \cdot Z_S \tag{Fq. 41}$$

onde  $Z_0$ , é a impedância característica da linha (50 $\Omega$ ),  $Z_E$  é a impedância de entrada da linha e  $Z_S$  é a impedância de saída da linha. Com esta propriedade podemos construir um circuito de dupla ressonância com apenas uma bobina, Fig. 21).



Fig 21: Circuito de RF com apenas uma bobina.<sup>(9)</sup>

Os cabos de quarto de onda são sintonizados para a alta frequência HF o que torna a montagem mais compacta. No ramo de HF, o cabo de quarto de onda curto circuitado ao terra, se comporta como uma linha de alta impedância em B e o aberto como um curto circuito ao terra. No ramo de LF, a linha se comporta como tendo alta impedância no ponto A e como uma baixa impedância no ponto B, sempre de forma que para cada canal a configuração resultante seja semelhante à da fig.20

Utilizamos em nosso laboratório uma sonda de dupla ressonância da empresa Doty Scientific, Inc. que possui um circuito de RF de dupla ressonância com uma topologia combinada de circuito de parâmetros discretos e circuito de parâmetros distribuídos (cabo coaxial  $\lambda/4$  para o canal de <sup>1</sup>H) capaz de excitar qualquer tipo de núcleo atômico.O esquema deste circuito é análogo ao da fig. 21,

porém o ramo de LF é constituído de elementos discretos, tal como capacitores e indutores.

O procedimento de sintonia dos 2 circuitos de RF pode ser feito utilizandose um gerador de varredura da Hewllet Packard, modelo 8690B e um divisor de potência da Minicircuits, modelo PSC2-1. O divisor de potência é utilizado porque sua porta A é isolada da porta B ( $\approx 25$ dB) quando se introduz uma impedância de 50 $\Omega$  em sua porta S, Fig.22.



Fig.22: Isolação das portas A e B do divisor de potência.<sup>(9)</sup>

O circuito de RF é então conectado ao sintetizador e a um osciloscópio por meio de um divisor de potência, Fig. 23.

O gerador de varredura injeta no divisor de potência no canal A um sinal com uma frequência variável entre dois extremos conhecidos, uma marca na frequência onde se deseja o acoplamento e um sinal de sincronismo para o osciloscópio trabalhar no modo xy. Quando o circuito for sintonizado na frequência desejada e possuir impedância de  $50\Omega$ , ela não deverá aparecer na tela do osciloscópio. Este procedimento é denominado de sintonia por reflexão. Por este procedimento pode se observar se os dois circuitos de RF estão desacoplados. Se estivermos sintonizando o canal de LF, os capacitores de sintonia da HF não deverão afetar este procedimento e vice-versa. Espectrômetro de RMN



# 4.8 - Sistema de Rotação da Amostra

Os rotores de alta velocidade utilizados em espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN são sustentados por mancais aerostáticos e impulsionados a nitrogênio comprimido. O esquema de propulsão do rotor está representado na fig. 24. As turbinas (paletas) são impulsionadas pela obstrução do jato de nitrogênio com alta velocidade produzidos por bocais injetores de nitrogênio comprimido a alta pressão.

#### Espectrômetro de RMN



Fig. 24:Príncipio de propulsão do rotor.<sup>(33), (34)</sup>

A sustentação do rotor se faz por um colchão de nitrogênio em torno dele, atuando também como lubrificante entre o rotor e a parede que contém os bocais o "stator". Além disso, os jatos de nitrogênio servem para suportar a intensa carga radial que o rotor apresenta devido ao empacotamento assimétrico da amostra em seu interior. Utilizamos nitrogênio comprimido para evitar a presença de água neste sistema.

### - 53 -

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA

# 4.9 - Instalação do cabeçote ao espectrômetro

O cabeçote de RMN dupla é conectado aos transmissores de LF e HF e ao receptor conforme esquematizado na, Fig. 25.



Fig. 25: Diagrama de blocos da conexão do cabeçote ao espectrômetro.<sup>(9)</sup>

O ramo de excitação em baixa frequência  $(^{13}C)$  consiste de um transmissor, um filtro passa baixa (PLP 30 minicircuits), um amplificador de alta potência e um par de diodos cruzados, todos conectados em série à entrada do canal de <sup>13</sup>C da sonda, através da linha indicada pelo número 1 no diagrama de blocos.

Para desacoplar o ramo de excitação do ramo de detecção em baixa frequência, utilizamos um cabo quarto de onda para <sup>13</sup>C terminado com um par de diodos cruzados ao terra, como indicado pela linha número 2 no diagrama de blocos.

O ramo de recepção em baixa frequência envolve a combinação em série de um filtro passa baixa ( $f_c$ = 45MHz /50dB), um pré-amplificador banda larga e baixa figura de ruído, um filtro notch para <sup>1</sup>H(50dB), um amplificador sintonizado, um outro filtro passa baixa para <sup>13</sup>C, notch para <sup>1</sup>H(50dB), e finalmente o receptor.

# 4.10 - Calibração do Espectrômetro

Para realizar de forma adequada um experimento de espectroscopia de alta resolução, devemos calibrar, préviamente, o equipamento.

Por calibração, entende-se o ajuste da frequência de desacoplamento (<sup>1</sup>H) e o ajuste do ângulo mágico, 54°44', entre a direção do eixo de rotação da amostra e a direção do campo magnético externo  $B_0$ .

Utilizamos uma amostra sólida, chamada adamantano, que possui um espectro simples e apropriado para o ajuste da potência e frequência de desacoplamento.

O adamantano é interessante, pois apresenta baixa anisotropia de deslocamento químico para o carbono e o alargamento de linha é praticamente devido à interação dipolar heteronuclear C-H.

#### Espectrômetro de RMN



Fig. 26: Molécula do Adamantano.<sup>(9)</sup>

A Fig. 26, mostra a molécula de adamantano que possui 6 grupos  $CH_2 e 4$  grupos CH, de maneira que se conseguirmos destruir a anisotropia de deslocamento químico e a interação dipolar podemos observar um espectro de RMN constituído de 2 linhas definidas pelos deslocamentos químicos isotrópicos de cada um dos grupos químicos com relação de intensidades 6:4.

Para realizarmos o ajuste de desacoplamento, utilizamos uma intensidade de campo magnético  $B_1({}^1H)$  aplicado no sistema de spins de hidrogênio muito superior à intensidade do campo magnético produzido pela interação dipolar.

O procedimento para o ajuste da frequência de desacoplamento se faz da seguinte maneira: observa-se o espectro de <sup>13</sup>C do adamantano a alta potência de desacoplamento e, em seguida, atenua-se a potência de RF.

Desloca-se a frequência do sintetizador para alcançar a ressonância do hidrogênio, afim de sintonizá-lo, onde o estreitamento de linha devido ao desacoplamento seja máximo.

# 4.11 - Ajuste do Ângulo Mágico

O ajuste do ângulo mágico para fazer espectroscopia de alta resolução em sólidos, pode ser feito utilizando uma amostra de KBr.

- 56 -SERVIÇO DE BIBLIOTECA E IMPORTAÇÃO - IFOSC TÍDICA

Este método de ajuste do ângulo mágico <sup>[9]</sup> é baseado na observação de bandas laterais que surgem quando observamos o espectro de RMN do núcleo quadrupolar <sup>79</sup>Br.

O procedimento que nós utilizamos, foi visualizar diretamente o sinal FID do <sup>79</sup>Br e observar os ecos rotacionais. Estes ecos rotacionais se intensificam bruscamente quando nos aproximamos da condição de ângulo mágico.

Como o sinal do <sup>79</sup>Br é intenso e seu tempo de relaxação longitudinal é muito curto, podemos observar diretamente num osciloscópio o ajuste do ângulo mágico sem ser necessário fazer o espectro. Observamos o sinal do <sup>79</sup>Br sem alterar a sintonia da sonda, pois a frequência de ressonância deste núcleo é muito próxima do <sup>13</sup>C. A precisão do ajuste do ângulo mágico resulta em  $\pm 0.2^{\circ}$ .

# CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 5.1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos das medidas de  $^{27}$ Al em zeólitas Y e do  $^{13}$ C em zeólitas ZSM-5.

Os espectros de alta resolução de <sup>13</sup>C e <sup>27</sup>Al em zeólitas, foram obtidos utilizando, simultaneamente desacoplamento (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS).

A Fig. 27 mostra a sequência de pulsos utilizada para a obtenção dos espectros das zeólitas. Esta sequência consiste na excitação do <sup>13</sup>C e do <sup>27</sup>Al via pulsos de 90<sup>0</sup> ( $\pi/2$ ) e a utilização simultânea de DEC e MAS<sup>(9)</sup>.



Fig. 27: Sequência de pulsos DECMAS.

Os símbolos utilizados na Fig. 27 têm o seguinte significado:

Tω é a duração do pulso de 90<sup>o</sup> Tdec é a duração do desacoplamento Tacq é o tempo de aquisição do sinal de carbono. Tr é o tempo de repetição do experimento.

Os espectros do <sup>13</sup>C produzidos com esta sequência de pulsos foram obtidos com os seguintes parâmetros do espectrômetro:

 $\omega(^{1}\text{H})$ : 85.232.500 Hz  $\omega(^{13}\text{C})$ : 21.420.331 Hz número de pontos digitalizados: 1024 tempo de digitalização: 50 us tempo de aquisição: 102 ms filtro de áudio: 3kHz frequência do rotor: 3.0kHz massa de amostra: ~200 mg (em média)

Enquanto que para os espectros do <sup>27</sup>Al foram:

 $\omega(^{1}\text{H})$ : 85.232.500 Hz  $\omega(^{27}\text{Al})$ : 22.174.000 Hz número de pontos digitalizados: 1024 tempo de digitalização: 5 us tempo de aquisição: 5.12 ms filtro de áudio: 15kHz frequência do rotor: 3.0kHz

# Capítulo 5: Resultados e Discussão

massa de amostra: ~200 mg (em média)

Todos os espectros foram obtidos com prévia manipulação do sinal FID. Foram feitos dois tipos de manipulações do sinal FID inicial; um deles foi completá-lo com zeros e o outro foi multiplicá-lo por uma exponencial.

O procedimento de completar o sinal FID com zeros, requer fazer com que um sinal FID digitalizado com N pontos possa ser estendido a 2N pontos, adicionando N zeros ao final do mesmo, antes da transformação de Fourier; o que corresponde a interpolar um ponto adicional entre cada par de pontos consecutivos do espectro inicial.

A interpolação do sinal FID, não significa aumento de resolução do espectro; isto é, não há estreitamento de linha quando se manipula o sinal completando com zeros.

A maior parte das informações espectrais estão contidas no início do sinal FID, sendo o seu final constituído, basicamente, por ruído.

Portanto, uma diminuição da importância relativa da parte final do sinal FID contribui para o aumento da relação sinal/ruído (s/r) final.

Isto pode ser feito por manipulação do sinal FID, multiplicando - o por uma função exponencial decrescente,  $e^{-C(Hz)t}$ , com coeficiente C em Hertz.

Este procedimento é chamado de apodização do sinal FID.

A apodização resulta em perda de resolução do espectro, exatamente da quantidade C(Hz), com a vantagem de melhorar a relação sinal/ruído (s/r).

Em nossos espectros, fizemos apodizações de 5 Hz para o  $^{13}$ C e 30Hz para  $^{27}$ Al, com o objetivo de melhorar a relação sinal/ruído sem, no entanto, introduzir um alargamento de linha significativo, já que nossas larguras de linha foram da ordem de centenas de Hz para o  $^{13}$ C e da ordem de KHz para o

# 5.2 - Medidas de <sup>13</sup>C em zeólitas ZSM-5

# Capítulo 5: Resultados e Discussão

Os espectros de alta resolução de <sup>13</sup>C em ZSM-5 foram obtidos utilizandose simultaneamente as técnicas de desacoplamento em alta potência (DEC) e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). Utilizamos a técnica DECMAS para investigar o comportamento estrutural dos cátions tetrapropilamônio (TPA<sup>+</sup>), tetrabutilamina (TBA<sup>+</sup>) e tetrabutilphosphonio (TBP<sup>+</sup>), alojados na estrutura zeolítica.

Geralmente uma forma que se tem para saber se uma zeólita ZSM-5 está formada, após a sua síntese, consiste na observação da linha correspondente ao carbono do grupo metil dos cátions, que nas zeólitas formadas, é desdobrada em duas linhas de igual intensidade. Isto ocorre porque as moléculas direcionadoras estão localizadas nas intersecções dos dois canais não equivalentes da estrutura, com dois grupos propil, alojados em cada canal, que são inclinados entre si e apresentam diferenças de diâmetro. Por outro lado como os nuvens eletrônicas dos carbonos dos grupos metil são sensiveis à essas diferenças na geometria dos canais, Fig. 28, obtemos um desdobramento na linha de ressonância dos mesmos.

Como já foi discutido anteriormente, os radicais cátions estão localizados na intersecção de dois canais não equivalentes, com dois radicais localizados em cada canal, Fig. 28.





Fig. 28: a) TPA<sup>+</sup> na zeolita-gel e b) TPA<sup>+</sup> alojado na zeolita.

Para a ZSM-5(TPA)B, sintetizada com Boro, obtivemos os seguintes resultados, Fig. 29, onde  $C_1, C_2, C_3 \in C_3^{l}$  representam os carbonos dos cátions, alojados na estrutura:



Capítulo 5: Resultados e Discussão





	desloc. químico relativo ao TMS (ppm)				
amostra	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sup>I</sup> <sub>3</sub>	
ZSM-5(TPA)B	62.6	16.2	11.2	10.0	
ZSM-5(TPA)B- <b>ge</b> l	60.5	15.3	10.4	-	

Tabela 1: Deslocamentos Químicos obtidos para a amostra ZSM-5(TPA)B.

Tal fenômeno também pode ser observado para a zeólita ZSM-5 (TPA)Fe, que é obtida a partir da substituição de um núcleo estrutural pelo Fe. Geralmente, tal substituição é feita com intuíto de melhorar as características cataliticas das zeólitas, para esta amostra obtivemos o seguinte espectro, Fig. 30:



Fig.30: Amostra de ZSM-5 (TPA)Fe.

	desloc. químico relativo ao TMS (ppm)				
amostra	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sup>I</sup> <sub>3</sub>	
ZSM-5(TPA)Fe	62.6	16.2	11.2	10.0	

tabela 2: Deslocamentos Químicos observados para a ZSM-5(TPA)Fe.

Outra versão da ZSM-5, foi obtida utilizando como direcionador, o Tetrabutilamina (TBA), das medidas que fizemos com esta zeólita, obtivemos o espectro da Fig. 31. Os deslocamentos químicos para os <sup>13</sup>C desta molécula direcionadoras são dados por:


Fig. 31: Amostra de ZSM-5 com o direcionador tetrabutilamina (TPA).

	desl. químico relativo ao TMS (ppm)					
amostra	C1	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	
ZSM-5(TBA)AI	60.6	24.1	20.6	14.7	12.7	

tabela 5: Deslocamentos Químicos observados para a ZSM-5(TBA)Al.

Uma terceira versão de zeólita ZSM-5 estudada foi sintetizada com tetrabutilphosphonio (TBP), Fig. 32, cujos valores de deslocamento químico obtidos são:



#### - 65 -

\$ERVIC C

	desl. químico relativo ao TMS (ppm)				
amostra	C1	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>
ZSM-5(TBP)AI	19.1	23.2	23.2	13.9	12.6

Capítulo 5: Resultados e Discussão

tabela 3: Deslocamentos Químicos observados para a ZSM-5(TBP)Al.

Os espectros de <sup>13</sup>C de moléculas direcionadoras de TPA, TBA e TBP mostram claramente que estas moléculas estão presentes nos canais da zeólita e apresentam deslocamentos químicos compatíveis com o da literatura estudada.

## 5.3 - Medidas de <sup>27</sup>Al em zeólitas Y

Como já vimos anteriormente, a espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN nos permite identificar se <sup>27</sup>Al observado pertence ou não a estrutura zeolítica. Caso ele pertença a esta estrutura, o mesmo apresenta coordenação tetraédrica, emitindo um sinal de RMN na posição 60 ppm em relação ao alumínio do  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ . Se for extra estrutural, ele apresentará coordenação octaédrica, emitindo um sinal em 0 ppm com relação a esta referência. Nas zeólitas puras, obtidas na forma sódica, NaY, apenas as linhas do alumínio tetraédrico são observadas, Fig. 33.



Fig.33: Zeólita pura, na forma sódica NaY.

Entretanto, devido às aplicações das zeólitas em catálise certa estabilidade

térmica é exigida das mesmas, o que é conseguido através de diversos tratamento, tais como troca iônica, desaluminação e tratamento térmico, por meio dos quais é possível dar às zeólitas as propriedades desejadas.

Após serem efetuados estes tratamentos, muitos alumínios são retirados da estrutura, estabilizando a zeólita e ao mesmo tempo, provocando uma diminuição da quantidade de sítios ativos (sítios ácidos de Brönsted), os quais estão relacionados ao alumínio estrutural. Os alumínios retirados da rede, convertem-se em alumínios octaédricos e óxidos de alumínios amorfos, e passam a ocupar outras coordenações de baixa simetria, as quais sofrem um intenso alargamento de linha, devido à interação quadrupolar elétrica, de modo que não podemos observar naturalmente os espectros destes alumínios, Fig. 34.



Nas amostras desidratadas, o alargamento de linha é devido às deformações na rede que fazem com que a simetria do sítio tetraédrico desvie significantemente e assim aumente os efeitos quadrupolares elétricos, alargando a linha tetraédrica. Quando a amostra é hidratada, o que foi feito pingando 5 gotas de água diretamente no rotor, a forma de linha indica um relaxamento nas deformações da rede, aumentando a simetria no sítio dos alumínios e diminuindo o alargamento quadrupolar elétrica. A hidratação estreita as linhas de coordenação tetraédrica, mas não afeta significantemente a largura de linha para os sítios octaédricos,

- 67 -





Para que possamos observar estes alumínios extra estruturais, impregnamos a amostra com acetilacetona (acac), de maneira análoga ao que foi feita com a hidratação, pingando 5 gotas de acac sobre a amostra contida no rotor, de modo a forçar a coordenação na forma octaédrica. O acac complexa os alumínios na forma  $Al(acac)_3$  e ao mesmo tempo atenua as interações quadrupolares elétricas, permitindo a observação de linhas octaédricas mais estreitas, Fig. 36.





Como pode ser observado, o acac pode ser utilizado, não somente para coordenar todos os alumínios extra estruturais em coordenação octaédricas, mas também serve para aumentar a resolução do espectro correspondente, Fig. 29.

	largura (ppm)		
amostra	tetra	octa	
zeólita pura	65	-	
zeólita hidratada	32	-	
zeólita c/ acac	48	16	

tabela 5: Pelos valores dessa tabela podemos observar a eficiência do acac e da água no estreitamento das linhas tetraédricas e octaédricas respectivamente.

A utilização da hidratação e impregnação com acac, nos permite melhorar dois aspectos do espectro: resolução e relação sinal/ruído, Fig. 37.



respectivamente, linha octaédricas e tetraédricas mais estreitas.

- 69 -

## 5.3.1 - Quantificação do <sup>27</sup>Al em zeolitas Y

Normalmente, a análise da quantidade de um núcleo em uma coordenação particular é feita integrando-se a linha espectral que lhe corresponde. Porém, para espectros que apresentam superposição de linhas, Fig. 43b, este método pode levar a erros, uma vez que ao fazer o cálculo da área de uma linha, sem a deconvolução das curvas, estaríamos somando contribuições da outra linha e vice versa. Além disso, em geral, os espectros não apresentam boa relação sinal/ruído. Para evitar tais erros, propusemos um outro método de quantificação de alumínio, que consiste em calcular a área de cada curva *manualmente*, a partir da intensidade e largura da linha a meia altura, tomando esta curva como uma Lorentziana. Para isso precisamos saber somente a amplitude H do pico e a sua largura a à meia altura,  $2\alpha$ , Fig.38. A área desta curva é dada por :

$$\text{ Area} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{H dx}}{(1 + x^2/\alpha^2)} = \pi \, \alpha \, \text{H}$$
(Eq.25)

onde H é a amplitude da linha e  $2\alpha$  é sua largura à meia altura.



Fig.38: Curva Lorentziana.

Quando queremos analisar a quantidade de <sup>27</sup>Al em ambas configurações, pelo método da *deconvolução manual*, utilizamos sempre a hidratação e impregnação

com acac de modo a melhorar as medidas que fazemos diretamente nos espectros.

Para analisar, de modo absoluto, a quantidade de <sup>27</sup>Al em uma amostra, precisamos inicialmente fazer a análise de uma amostra padrão, com concentração de alumínio conhecida e posteriormente comparar a área desta linha com aquelas medidas nas zeólitas. Com base neste método, fizemos a análise da quantidade relativa de <sup>27</sup>Al nas configurações octa e tetraédrica da zeólita Y.

Na Fig. 43b podemos observar que seria muito difícil integrar as duas linhas correspondentes aos  $^{27}$ Al octa e tetraédricos, visto que ocorre uma grande superposição das linhas. No entanto, medindo somente H e 2 $\alpha$  para cada linha espectral, determinamos as quantidades relativas de  $^{27}$ Al em cada uma das configurações, em moles.

Além disso, para efetuar estas medidas, devemos conhecer os tempos de relaxação longitudinais,  $T_1$ , de todos <sup>27</sup>Al contidos nas zeólitas, uma vez que estes tempos de relaxação podem ser alterados pelo tipo de tratamento que as amostras sofrem. Para isso, utilizamos uma sequência de pulsos chamada de *Inversão Recuperação*. Nesta técnica, um pulso de  $\pi$  é inicialmente aplicado para inverter o vetor magnetização líquida do eixo z positivo para o eixo z negativo. Após a aplicação do pulso  $\pi$ , a relaxação  $T_1$  toma lugar. Para jogar a magnetização no plano transversal xy, para que ela possa ser medida, um pulso  $\pi/2$  é aplicado. O intervalo de tempo entre os pulsos  $\pi$  e  $\pi/2$  é denominado de tempo de inversão (TI). O sinal de RMN resultante obtido, é função da quantidade de relaxação  $T_1$  que ocorreu durante o intervalo compreendido entre os pulsos, fig. 39.



Capítulo 5: Resultados e Discussão

Fig.39: Técnica de Inversão Recuperação.

Com esta técnica medimos os tempos de relaxação do <sup>27</sup>Al octaédrico para a solução de sulfato de alumínio, Fig. 40, e para para amostra impregnada com acac, Fig. 41. Para a amostra hidratada, onde a intensidade do sinal de RMN não era suficiente para utilizar a técnica de Inversão-Recuperação, fizemos apenas duas medidas com tempo de aquisição diferentes e comparamos as intensidade das linhas, Fig. 42., onde verificamos que para um t<sub>R</sub>=100ms havia uma saturação de ambas as linhas.



Fig.40: Medida do tempo de relaxação do <sup>27</sup>Al octaédrico da solução de sulfato de alumínio.









t<sub>R</sub> para o experimento (100ms).

Conhecidos os tempos de relaxação longitudinais, podemos definir adequadamente o tempo de repetição dos experimentos sem, portanto, afetar a intensidade das linhas espectrais por saturação do sistema de spins nucleares.

Assim, com base nos valores de amplitude e largura de linha dos espectros medidos, Fig. 43, e utilizando o processo de deconvolução manual, obtivemos a quantificação dos <sup>27</sup>Al nas amostras da zeólita Y, que pode ser observada na tabela 6.

#### Capítulo 5: Resultados e Discussão

FSERVI,



Fig. 43: Para quantificar os alumínios nas zeólitas precisamos saber, de forma precisa, a área debaixo de cada pico. Para as amostras de zeólitas com acac (c) e para solução de sulfato de alumínio (a), podemos obter esta área com boa precisão uma vez que a contribuição do pico tetraédrico é muito pequena, o que não acontece com a amostra hidratada, que apresenta tal contribuição.

	largura (ppm)		intensidade (u.a.)		Al(µmoles)	
amostra	tetra	octa	tetra	octa	tetra	octa
sulf.de Al	-	1	-	3.4	-	628
hidrat.	40	18	0.05	0.2	62	128
c/acac	-	13	-	2.1	-	500

tabela 6: Tabela de quantificação do Al, calculada apartir da deconvolução manual.

Destes resultados observamos que ao fazermos o tratamento com acac, ocorreu um aumento muito grande na quantidade de <sup>27</sup>Al octaédrico, o que podemos explicar pelo fato de que a impregnação com acac, não somente nos permite observar, <sup>27</sup>Al extra estruturais originalmente octaétricos, como também aqueles extra estruturais não octaédricos que não surgiam visualmente no espectro devido à sua grande largura de linha, e possivelmente pode ter ocorrido uma desaluminação da zeólita.

### 5.6 - CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi aprender a teoria básica sobre Espectroscopia de Alta Resolução e ao mesmo tempo aprender a utilizar o espectrômetro. Isto foi feito na prática, através de várias medidas Espectroscopia de Alta Resolução de <sup>13</sup>C e de <sup>27</sup>Al em RMN nas amostras de zeólitas Y e ZSM-5, obtidas dos grupos de zeolitas do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, da Fabrica Carioca de Catalisadores (RJ) do Prof. Dr.Eduardo Falabella e do Prof. Paulo Cesar Gomes Bodstein, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Também foi possível aprender a síntese da zeólita ZSM-5, o que foi feito junto com o Prof. Paulo C. G. Bodstein.

Neste trabalho dominamos a caracterização de zeólitas a partir da técnica de Espectroscopia de Alta Resolução de núcleos de <sup>13</sup>C e de <sup>27</sup>Al. Tornando-se possível agora, analisar as coordenações de <sup>27</sup>Al em sítios tetraédricos e octaédricos, assim como fazer a quantificação, através de processos de deconvolução manual, de <sup>27</sup>Al em amostras de zeolitas Y e estudar o posicionamento de moléculas direcionadoras, através de medidas de <sup>13</sup>C em zeólitas ZSM-5.

Desde o começo deste trabalho convivemos com três problemas: o primeiro foi a falta de um conjunto de amostras, com as quais pudessemos fazer medidas sequências de tratamentos químicos; o segundo a quase ausência dos produtores das amostras, o que impediu obter maiores informações sobre as mesmas e além disso, as amostras utilizadas era a únicas que tinhamos em mãos.

Para superar tais dificuldades pretendemos posteriormente, fazer um estudo mais completo destas zeólitas, de uma forma mais completa, sequêncial e com amostras de melhor qualidade.

#### Bibliografia

# **Bibliografia**

[1] Vaughan, D.W., <u>Properties and Applications of Zeolites</u>, (R.P.Townsend Ed.), Soc. Chem. Ind., London (1980)

[2] Barrer, M. Richard, Zeolites, 1, 130 (1981).

[3] Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves", Wiley-Interscience, New York, 1974

[4] Haeberlen, U., <u>High Resolution NMR in Solids:selective averaging</u>, USA, Academic Press, 1976. (Advances in Magnetic Resonance, 1).

[5] Klinowski, J., Progress in NMR Spectroscopy, 16, 237 (1984).

[6] Dybowski, C., Lichter, R. L., NMR Spectroscopy Techniques, USA, Marcel Dekker, Inc., 1987 (Practical Spectroscopy Series, 5).

[7] Mehring, M., <u>High Resolution NMR Spectroscopy in Solids. Spectroscopy</u>, Germany, Springer-Verlag, 1982 (NMR Basic Principles and Progress, 11).

[8] CXP Apliccation Note: High Resolution NMR in Solids by Magic Angle Spinning, West Germany, Brucker Instruments.

[9] Bonagamba, Tito J. ,São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1991, Tese (física aplicada) IFQSC-USP.

[10] Harris, R. K., <u>Nuclear Magnetic Resonance: a Physicochemical view</u>, England, Longman Scientific and Technical, 1986.

[11] Silva, Tereza Giotto, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1991, Dissertação (física aplicada) IFQSC-USP.

[12] Giuseppe, Giannetto P., Zeolitas, Edit. Caracas, Venezuela, 1990.

[13] Fyfe, Colin A.; Thomas, John M.; Klinowski, Jacek and Gobbi, C.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22, 259 (1983).

[14] Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. W. and Meier, W. M., J. Chem. Soc. 195 (1959.

[15] Meier, W. M., Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., London, 1968.

[16] Smith, J.V., Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph 171 (J. Rabo Ed.), Washington D. C., 1976.

[17] Kokotailo, G.T.; Chu, P.; Lawton, S.L.; Meier, M.W., Nature, 272, 437 (1978).

[18] Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H., Nature, 275, 119 (1978).

[20] Bibby, D. M.; Milestone, N. B. and Aldridge, L. P., Nature, 280, 664 (1979).

[21] Dejaifve, P.; Vedrine, V. Bolis and Derouane, E. J., J. Catal., 63, 331 (1980).

[22] Jacobs, P.; Martens, J.; Wietkamp, J. and Beyer, H., Faraday Discuss. Chem. Soc. 72, 354 (1982).

[23] Weisz, P. B., Int. Congr. Catalysis. (T. Seiyama and K. Tanabe Eds.)Kodansha Ltd., Tokyo, Parte A, 1980.

[24] Grobet, P. J.; Geerts, H.; Martens, J.A. and Jacobs, P. A., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1688 (1987).

[25] Ray, G.J.; Meyers, B. L. and Marshall, C. L., Zeolites, 7, 307(1987).

[26] Kentegens, A.P.; Scholle, K.F.M.G.J. and Veeman, W.S., J. Phys.Chem., 87, 4357(1983).

[27] Fukushima, E.; Roeder, S.B.W., <u>Experimental Pulse NMR: a nuts and bolts</u> approach, USA, Addison - Wesley, 1981.

[28] Nagy, Janos B.; Gabelica, Zélimir; Derouane, Eric G., Zeolites, 3, 43 (1983).

[29] Lok, B. M.; Cannan, T.R.; Messsina, C.A., Zeolites, 3, 282 (1983).

[30] Moretto, G., <u>Instrumentação para Implementação da Técnica de Rotação em</u> <u>Torno do Ângulo Mágico para Espectroscopia de Sólidos por RMN</u>, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1991, Dissertação (física aplicada) IFQSC-USP.

[31] Gil, Victor M. S.; Geraldes, Carlos F.G.C., <u>Ressonância Magnética Nuclear</u>, **Portugal, Fundação Calouste Gulberkian**, 1987.

Bibliografia

[32] Bonagamba, Tito J., Vidoto, Edson L. G., Panepucci, Horácio C., <u>Construção</u> <u>de Sondas de Dupla Ressonância para Espectroscopia de Alta Resolução por</u> <u>Ressonância Nuclear Magnética (RMN)</u>, São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1993.

[33] Bonagamba, Tito J., Moretto, G., Panepucci, Horácio C., <u>Construção</u> <u>deRotores para Espectroscopia de Alta Resolução em sólidos por Ressonância</u> <u>Nuclear Magnética (RMN)</u>.São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, 1991.

[34] Bonagamba, Tito J., <u>Construção de Sistemas de Rotação de Amostras em</u> torno do Ângulo Mágico para RMN de Alta Solução em Sólidos, São Carlos, Departamento de Física e Ciências dos M is- USP, 1993.