

Reações de hidratação de alcinos catalisadas por zeólitas contendo prata

Maurício B. Closs¹, Christian W. Lopes^{*1}, Douglas B. Paixão¹, Katia Bernardo-Gusmão¹, Paulo H. Schneider¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.

* chriswittee@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - No presente trabalho, diferentes zeólitas contendo prata catiônica foram testadas como catalisadores em reações de hidratação de uma variedade de alcinos. Inicialmente, após otimização das condições reacionais, foi testado o escopo de uma zeólita Y contendo prata na hidratação de alcinos, com altos rendimentos obtidos para diversos exemplos. Também foi testada a capacidade de reutilização desta zeólita em reações consecutivas de hidratação. Por fim, foram testadas quatro diferentes zeólitas como catalisadores da reação, para comparar suas eficiências. Para cada material, foram necessárias quantidades diferentes de prata e de água para se obter conversões totais no produto desejado, indicando que as diferenças nas estruturas contribuem diferentemente na eficiência de cada zeólita. Mostrou-se que o tamanho do poro limita o acesso de grupos volumosos ao interior da zeólita, confirmando que a reação ocorre realmente no interior do poro.

Palavras-chave: Hidratação de alcinos; zeólitas; troca iônica; prata; catálise heterogênea.

ABSTRACT – In the present work, different silver ion-exchanged zeolites were tested as catalysts on hydration reactions of a variety of alkynes. Initially, after optimization of the reaction conditions, the performance of AgY zeolite was tested as a catalyst in the hydration of alkynes, with high yields obtained for several examples. The reuse capacity of this zeolite was also tested in consecutive hydration reactions. Finally, four different zeolites were tested as catalysts for the reaction, in order to compare their efficiencies. For each material, different amounts of silver and water were necessary to obtain full conversions to the desired product, indicating that structural differences contribute differently to the efficiency of each zeolite. It was shown that pore size limits the access of bulky groups into the interior of the zeolite, confirming that the reaction actually occurs inside the pore.

Keywords: Alkyne hydration; zeolites; ion exchange; silver; heterogeneous catalysis.

Introdução

A hidratação de alcinos é uma reação de grande interesse, considerando a ampla disponibilidade de alcinos (1-3) e a importância de compostos carbonílicos na síntese orgânica moderna (4). Durante as duas últimas décadas, sua importância vem crescendo consideravelmente devido ao seu apelo ambiental: este processo apresenta, teoricamente, 100% de economia atômica (5); isto, aliado ao uso de água como reagente (6), faz com que esta reação se encaixe nos princípios da Química Verde (7).

Dentre as diversas metodologias desenvolvidas para a catálise deste processo, envolvendo o uso de metais de transição, um metal que se destaca é a prata, com diversos trabalhos reportando o uso de sais e complexos deste metal como catalisadores na hidratação de diferentes alcinos às respectivas cetonas (produto Markovnikov) (8-15), exibindo altos rendimentos e mecanismo reacional similar ao de compostos de ouro (8, 9).

Como alternativa aos problemas associados ao uso de sais e complexos metálicos tradicionais, vem emergindo o uso de zeólitas como catalisadores. Zeólitas apresentam, entre outras características, fácil manuseio, alta estabilidade térmica, seletividade de moléculas pelo tamanho via controle do diâmetro do poro (16), a presença de sítios ácidos em sua estrutura (17) e a capacidade de troca iônica,

o que acabam por dar grandes vantagens a estes materiais como catalisadores na síntese orgânica. Além disso, reações catalisadas por zeólitas contendo metais vindos de troca iônica acabam por tornar o sistema heterogêneo, o que facilita a recuperação e subsequente reutilização do precursor catalítico, dando grande vantagem de um ponto de vista ambiental (18).

Até o momento, foram publicados diversos trabalhos reportando reações de hidratação de alcinos catalisadas por zeólitas contendo diferentes íons metálicos (19-22), assim como prótons (23, 24), vindos de troca iônica. Entretanto, a literatura sobre zeólitas contendo prata para a catálise deste processo permanece extremamente limitada (21, 25). Logo, apesar do grande potencial da prata na hidratação de alcinos e de zeólitas como catalisadores, os estudos sobre zeólitas contendo prata como catalisadores desta reação ainda são escassos. Portanto, este trabalho tem como objetivo testar a eficiência de compostos zeolíticos contendo prata como catalisadores em reações de hidratação de alcinos. A partir de troca iônica, foram sintetizadas quatro zeólitas contendo prata, identificadas aqui como AgFAU, AgUSY, Ag β e AgZSM-5, com diferentes características e tamanhos de poro.

Experimental

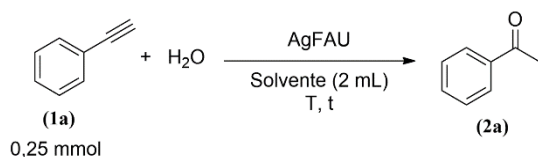
Síntese dos catalisadores zeolíticos

Os materiais foram sintetizados por troca iônica a partir das respectivas zeólitas de origem, reagindo com nitrato de prata, substituindo cátions de sódio ou prótons. A cada zeólita foi adicionada uma solução aquosa de nitrato de prata, com a quantidade de íons Ag^+ ajustada para uma proporção $\text{Ag}:\text{C}$ (C = o cátion de origem da zeólita) de 1:1, e com a concentração ajustada para se ter uma razão líquido/sólido (m/m) de 100. A mistura foi agitada magneticamente a temperatura ambiente por 24 horas, na ausência de luz. Após a reação, as amostras foram filtradas, lavadas com água destilada e secas a 100 °C.

O material AgFAU foi sintetizado a partir da zeólita identificada como NaY (CBV100 – Zeolyst) (26), havendo troca de sódio por prata; a zeólita AgUSY foi sintetizada a partir do material CBV720, trocando prótons por prata; a zeólita Ag β foi sintetizada a partir da zeólita H β , trocando prótons por prata; e para o material AgZSM-5, a zeólita de origem foi a do tipo ZSM-5, havendo troca tanto de íons Na^+ quanto de íons H^+ .

Otimização das condições reacionais

Em um tubo vedado e seco, foi adicionada uma quantidade da zeólita AgFAU de acordo com a proporção molar de prata de cada reação. Adicionou-se 2 mL do solvente anidro, e em seguida o fenilacetileno (**1a**) (0,25 mmol) e a quantidade respectiva de água. A reação foi mantida sob agitação magnética na temperatura (T) e pelo tempo (t) determinados de acordo com cada reação. Ao final de cada reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, e o produto foi purificado. Os parâmetros testados foram a proporção molar de água, a proporção molar de prata contida no catalisador, a temperatura, o tempo reacional e o solvente.



Hidratação de diferentes alcinos

Em um tubo vedado flambado e seco, adicionou-se a zeólita AgFAU (0,075 mmol de prata, contendo 0,322 mmol de água contida no material). Adicionou-se 2 mL de diclorometano seco, e em seguida 0,25 mmol do respectivo alcino (**1**), terminal ou interno, e 1,25 mmol de água. A reação foi mantida sob agitação magnética por 18 horas a 100 °C. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, e o produto foi purificado.

Testes de reciclabilidade

Em um tubo vedado e seco, adicionou-se a zeólita AgFAU (0,15 mmol de prata, contendo 0,644 mmol de água

no material). Foram adicionados 4 mL de diclorometano anidro, 0,5 mmol de 4-etinilanisol (**1e**) e 2,5 mmol de água. Manteve-se a reação sob agitação magnética por 18 horas a 100 °C. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente e centrifugado para remoção do material zeolítico. O produto foi purificado, e a zeólita foi aplicada nas reações seguintes.

Testes com diferentes zeólitas

Em um tubo vedado e seco, adicionou-se uma quantidade determinada do material zeolítico escolhido, especificada de acordo com a proporção molar de prata, seguida de 2 mL de diclorometano anidro, 0,25 mmol do alcino (4-etinilanisol (**1e**) ou difenilacetileno (**1p**)) e quantidade suficiente de água para que, somada à quantidade de água da zeólita, totalize 1,58 mmol. A reação foi mantida sob agitação magnética por 18 horas a 100 °C. Ao final, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente e o produto foi purificado.

Resultados e Discussão

Os catalisadores zeolíticos

O material AgFAU possui uma célula unitária representada na **Figura 1a**, e o poro de acesso ao seu interior (**Figura 1b**) tem diâmetro de 7,4 Å. A célula unitária do material AgUSY também é representada pela **Figura 1a**, mas por consequência de um processo de dealuminação, este material possui mesoporos em sua estrutura, tendo diâmetros consideravelmente maiores do que os da AgFAU. A zeólita Ag β tem sua célula unitária representada na **Figura 1c** e poros de acesso representados na **Figura 1d**; seus poros têm diâmetros de 5,6, 6,6 e 7,7 Å. Já a zeólita AgZSM-5 tem sua célula unitária representada na **Figura 1e** e seus poros representados na **Figura 1f**, com diâmetros entre 5,1 e 5,6 Å (27).

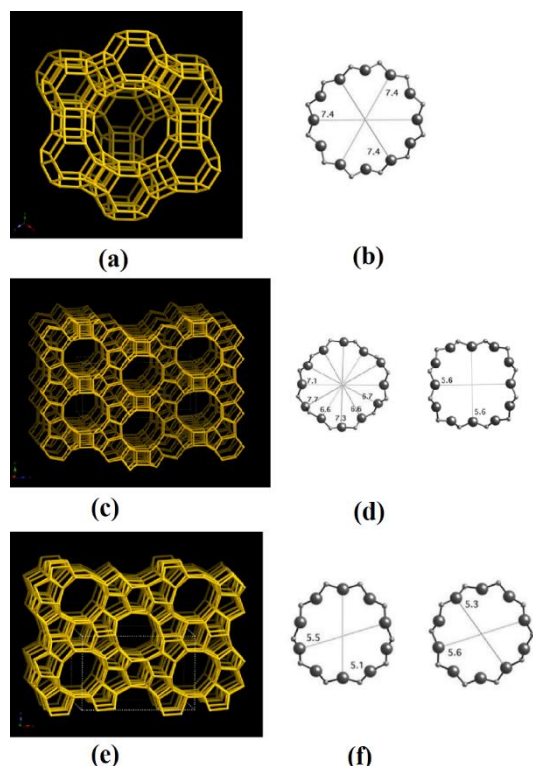


Figura 1. (a) Estrutura dos materiais AgFAU e AgUSY; (b) poro de acesso ao interior da zeólita AgFAU; (c) estrutura do material Agβ; (d) poros de acesso ao interior da zeólita Agβ; (e) estrutura do material AgZSM-5; (f) poros de acesso ao interior da zeólita AgZSM-5.

Foram realizadas análises elementares por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) para determinação dos teores de silício, alumínio e prata dos materiais (% em massa), assim como análise termogravimétrica (TGA) para determinar a quantidade de água (% em massa) em cada material. Estes resultados estão contidos na **Tabela 1**.

Tabela 1. Composição química dos materiais zeolíticos.

Zeólita	Si (%)	Al (%)	Ag (%)	H ₂ O (%)
AgFAU	22,5	8,1	27,4	19,7
AgUSY	40,3	2,7	2,4	20,1
Agβ	36,7	1,6	1,8	15,0
AgZSM-5	37,3	1,6	1,0	6,9

Otimização das condições reacionais

Após a realização dos testes, foram determinados os parâmetros reacionais otimizados: 5 equivalentes molares

de água com relação ao substrato; 30 mol% da zeólita AgFAU com relação ao substrato; temperatura reacional de 100 °C; tempo reacional de 18 horas; e diclorometano como solvente da reação. Não é necessária a presença de atmosfera inerte.

Hidratação de diferentes alcinos

De posse das condições reacionais otimizadas, passou-se a testar a eficiência da zeólita AgFAU em reações de hidratação de diversos alcinos diferentes, terminais e internos, sob estas condições, com os respectivos rendimentos obtidos apresentados na **Tabela 2**. Primeiramente, foram testados diferentes alcinos terminais aromáticos com substituintes alquílicos variados, e seus rendimentos foram comparados com os da hidratação do fenilacetileno (**1a**) (**Tabela 2**, Entradas 1 – 4). Todos os substratos levaram à formação dos produtos em altos rendimentos, exceto pelo alcino contendo a porção mesitileno em sua estrutura (**1d**), tendo rendimento de apenas 51% (Entrada 4), o que provavelmente ocorreu devido a efeitos estéricos dos substituintes em *orto*, dificultando a reação.

Em seguida, passou-se a testar alcinos terminais aromáticos com substituintes doadores e retiradores de densidade eletrônica (**Tabela 2**, Entradas 5 – 10). Alcinos com grupos doadores (**1e**, **1f**) se mostraram excelentes substratos para a reação, resultando nos maiores rendimentos deste escopo (Entradas 5 e 6). Já grupos retiradores (**1h** – **1j**) acabaram por resultar em quedas abruptas no rendimento (Entradas 8 – 10), mostrando que alcinos com este tipo de substituintes não são substratos eficientes para a reação; a exceção para isto foi a hidratação do 1-etinil-4-fluorobenzeno (**1g**), que teve rendimento de 82% (Entrada 7). Isto pode ser explicado por que o substituinte flúor é um grupo fracamente retirador de densidade eletrônica, somente por indução, portanto resultando num rendimento alto, apesar de mais baixo que o do fenilacetileno; enquanto os outros substratos apresentam substituintes fortemente retiradores por ressonância.

Em seguida, a reação foi testada em alcinos alifáticos, com estruturas cíclicas (**1k**, **1l**) e acíclicas (**1m**, **1n**). Estes testes tiveram rendimentos significativamente mais baixos do que os alcinos aromáticos (**Tabela 3**, Entradas 1 – 4), o que era esperado de acordo com a literatura. Por fim, alcinos não-terminais foram testados, sendo dois alcinos internos e um bromoalcino. A reação do alcino interno alifático (**1o**) não mostrou nenhuma formação de produto (Entrada 5), o que era esperado, considerando que seu equivalente terminal também não apresentou formação de produto. O difenilacetileno (**1p**) resultou num rendimento de apenas 35% (Entrada 6), e o bromoalcino (**1q**) resultou num rendimento de 36% (Entrada 7). Tais baixos rendimentos também podem ser explicados por fatores estéricos.

Tabela 2. Resultados das reações de hidratação de diferentes alcinos aromáticos.

$\text{R}^1\text{—}\equiv + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[100\text{ }^\circ\text{C}, 18\text{ h}]{\text{AgFAU}, \text{CH}_2\text{Cl}_2} \text{R}^1\text{—}\text{C}(=\text{O})\text{—CH}_3$			
Reação ^a	Substrato	Produto	Rend. (%) ^b
1			92
2			83
3			93
4			51
5			95
6			89
7			82
8			11
9			< 1
10			0

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 0,25 mmol de substrato, 5 equivalentes de água, 30 mol% de zeólita AgFAU e 2 mL de diclorometano; (b) rendimentos determinados por pesagem do produto após purificação por cromatografia em coluna.

Tabela 3. Resultados das reações de hidratação de diferentes alcinos não-aromáticos e não-terminais.

$\text{R}^1\text{—}\equiv\text{—}\text{R}^2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[100\text{ }^\circ\text{C}, 18\text{ h}]{\text{AgFAU}, \text{CH}_2\text{Cl}_2} \text{R}^1\text{—}\text{C}(=\text{O})\text{—}\text{CH}_2\text{—}\text{R}^2$			
Reação ^a	Substrato	Produto	Rend. (%) ^b
1			39
2			28
3			22
4			0
5			0
6			35
7			36

(a) Reações realizadas em tubo vedado sob agitação magnética, com 0,25 mmol de substrato, 5 equivalentes de água, 30 mol% de zeólita AgFAU e 2 mL de diclorometano; (b) rendimentos determinados por pesagem do produto após purificação por cromatografia em coluna.

Baseado em todos estes dados das **Tabelas 2 e 3**, observa-se que a hidratação mais eficiente ocorre quando o substrato é um alcino terminal aromático com substituintes doadores de densidade eletrônica. O alcino que resultou em maior rendimento foi o 4-etinilanisol (**1e**).

Testes de reciclabilidade

Por ser o alcino mais eficiente no escopo reacional, escolheu-se o 4-etinilanisol (**1e**) como o substrato para os testes de reciclabilidade. Foram realizadas cinco reações consecutivas, sem trocar o material catalítico, e o produto é o mesmo obtido na Entrada 5 da **Tabela 3** (**2e**).

A primeira reação, como esperado, teve rendimento de 94%. Entretanto, o segundo teste já apresentou uma queda brusca no rendimento para 33%, e a eficiência do material permaneceu caindo: a terceira reação teve rendimento de 18%; a quarta reação, 4%; e na quinta reação não houve formação de produto.

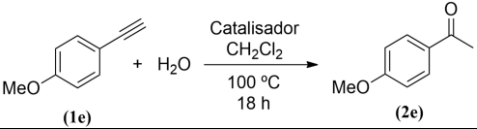
Desta forma, observa-se que à medida que o catalisador é utilizado, sua eficiência cai. A causa desta queda ainda é

incerta, mas algumas possibilidades indicam uma provável mudança da estrutura da zeólita após a reação, afetando seu mecanismo e reatividade; a aderência das moléculas de água à estrutura da zeólita, resultando em competição entre a água e o substrato pela coordenação ao catalisador; e lixiviação da prata e consequente perda de material catalítico.

Testes com diferentes zeólitas

Para analisar a possibilidade do uso de diferentes materiais na hidratação de alcinos e comparar sua eficiência com a da zeólita AgFAU, foram testados outros materiais contendo prata, assim como outras zeólitas, como catalisadores na reação. O substrato escolhido foi novamente o 4-etinilanisol (**1e**), e os resultados estão contidos na **Tabela 4**.

Tabela 4. Reações de hidratação do 4-etinilanisol (**1e**) catalisadas por diferentes materiais.

			
Reação ^a	Catalisador	Ag (mol%)	Rendimento (%)
1	AgFAU	30,0	95
2	NaY	-	35
3	AgNO ₃	30,0	0
4	AgUSY	5,6	91
5	Agβ	3,2	0
6	AgZSM-5	4,4	84

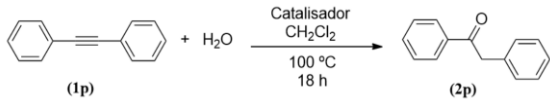
A reação catalisada pela zeólita NaY – que originou a zeólita AgFAU – apresentou rendimento de apenas 35% (**Tabela 4**, Entrada 2), enquanto o uso do nitrato de prata não resultou na formação de nenhum produto (Entrada 3), mostrando que é necessária a combinação da zeólita com íons prata para a reação acontecer eficientemente.

Depois, foram testadas as outras zeólitas sintetizadas para este trabalho. Como mostrado na **Tabela 4**, para todos os materiais foi necessária uma quantidade diferente de prata para serem obtidas conversões completas no produto **2e**: enquanto a AgFAU requeria 30 mol% de prata (Entrada 1), os outros materiais exigiram proporções muito menores, variando de 3,2% a 5,6% (Entradas 4 – 6) para atingir rendimentos quase tão altos quanto para AgFAU. Contudo, ao analisar os teores de prata de cada material específico (**Tabela 1**), observa-se que o teor da AgFAU é muito maior em comparação aos outros materiais; assim, em termos de quantidade total, em massa, de espécie catalítica, ainda é necessária uma menor quantidade para a AgFAU. Dessa forma, ainda não é possível determinar o material mais eficiente na catálise desta reação.

Visando investigar mais profundamente o efeito do diâmetro do poro na eficiência da reação, todas as zeólitas de prata foram também testadas em um substrato com maior

impedimento estérico: o difenilacetileno (**1p**), para determinar se zeólitas com poros maiores resultariam em rendimentos mais altos para substratos mais impedidos. Foram realizados os testes sob as condições reacionais otimizadas, e com as quantidades respectivas de prata otimizadas de acordo com a **Tabela 4**. Os resultados estão contidos na **Tabela 5**.

Tabela 5. Reações de hidratação do difenilacetileno (**1p**) catalisadas por diferentes materiais.

			
Reação ^a	Catalisador	Ag (mol%)	Rendimento (%)
1	AgFAU	30,0	35
2	AgUSY	5,6	72
3	Agβ	3,2	47
4	AgZSM-5	4,4	0

Como esperado, os rendimentos, de forma geral, foram mais baixos. Enquanto a AgFAU, com um poro de diâmetro de 7,4 Å, apresentou um rendimento de apenas 35% (**Tabela 5**, Entrada 1), a zeólita AgUSY, que apresenta mesoporos (> 20 Å) teve rendimento de 72% (Entrada 2). A zeólita Agβ, que tem poros de diâmetros ligeiramente maiores que a AgFAU – entre 5,6 e 7,7 Å –, foi capaz de hidratar o substrato com 47% de rendimento. Já a zeólita AgZSM-5, com os menores poros – entre 5,1 e 5,6 Å –, não foi capaz de realizar a reação. Estes resultados demonstram claramente a influência do tamanho do poro na seletividade da reação: substratos menores são impedidos estericamente de acessar o interior da zeólita, favorecendo substratos menores pela sua seletividade por tamanho. Para substratos maiores, pode-se escolher zeólitas com poros maiores.

Conclusões

Neste trabalho, foram testados diferentes materiais zeolíticos, todos contendo prata vinda de troca iônica, como catalisadores na hidratação de alcinos. As quantidades de prata necessárias para cada material foram diferentes, indicando que diferenças nas estruturas de cada material são importantes influências na eficiência deles. Estudos posteriores ainda são necessários para determinar estas influências, tais como estrutura e composição da zeólita, razões Si/Al e Ag/Al, teor de água, entre outros.

Foi possível otimizar as condições reacionais da hidratação de alcinos, e testes de aplicabilidade a diferentes substratos demonstraram que grupos substituintes doadores de densidade eletrônica favorecem a reação. Não foi possível reutilizar com eficiência o material, mas ainda faz-se necessário estudos posteriores para determinar as causas desta queda nos rendimentos, para poder minimizar estas causas em trabalhos futuros.

Diferentes zeólitas de prata puderam catalisar com eficiência a reação, com proporções catalíticas de prata muito baixas. O material Ag β foi o que necessitou a menor proporção de prata para se ter conversão completa no produto, mas o material AgFAU foi o que necessitou da menor quantidade de zeólita total, indicando certa competitividade na eficiência destes materiais. Também pôde ser observado o efeito do tamanho do poro no rendimento da reação, na medida em que materiais com poros de diâmetros maiores têm a vantagem de poderem catalisar reações de hidratação para substratos mais volumosos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CMM-UFRGS pelas análises de EDX das zeólitas. CWL agradece ao PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS) e Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela bolsa de Pesquisador Visitante.

Referências

1. M. Beller; J. Seayad; A. Tillack; H. Jiao. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368-3398.
2. F. Chen; T. Wang; N. Jiao. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8613-8661.
3. F. Alonso; I. P. Beletskaya; M. Yus. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079-3160.
4. S. Saito; H. Yamamoto in *Modern Carbonyl Chemistry*, J. Otera, Ed.: Wiley-VCH, Weinheim, 2000, Vol. 1, 33-65.
5. R. A. Sheldon. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 1233-1246.
6. Z. Chen; H. Ren. *Solvents As Reagents In Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.
7. P. Tundo; P. Anastas; D. S. Black; J. Breen; T. J. Collins; S. Memoli; J. Miyamoto; M. Polyakoff; W. Tumas. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 1207-1228.
8. K. T. V. Rao; P. S. S. Prasad; N. Lingaiah. *Green Chem.*, **2012**, *14*, 1507-1514.
9. R. Das; D. Chakraborty. *Appl. Organomet. Chem.*, **2012**, *26*, 722-726.
10. M. B. T. Thuong; A. Mann; A. Wagner. *Chem. Comm.*, **2012**, *48*, 434-436.
11. Z. -W. Chen; D. -N. Ye; Y. -P. Qian; M. Ye; L. -X. Liu. *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 6116-6120.
12. Z. -W. Chen; D. -N. Ye; M. Ye; Z. -G. Zhou; S. -H. Li; L. -X. Liu. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, *55*, 1373-1375.
13. Q. Dong; N. Li; R. Qiu; J. Wang; C. Guo; X. Xu. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *799-800*, 122-127.
14. J. Xiang; N. Yi; R. Wang; L. Lu; H. Zou; Y. Pan; W. He. *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 694-699.
15. J. Santhi; B. Baire. *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 4338-4342.
16. J. J. Jafar; P. M. Budd. *Microporous Mat.*, **1997**, *12*, 305-311.
17. S. Bhatia. *Zeolite Catalysis: Principles And Applications*. Crc Press, Boca Raton, 1989.
18. Z. Ma; F. Zaera. *Encyclopedia Of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2006.
19. D. Kalló; G. Onyestyák. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1987**, *34*, 605-612.
20. A. Finiels; P. Geneste; F. Marichez; P. Moreau. *Catal. Lett.*, **1989**, *2*, 181-184.
21. D. Kalló; G. Onyestyák. *J. Mol. Catal.*, **1990**, *62*, 307-320.
22. D. Kalló; G. Onyestyák. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, *42*, 435-440.
23. N. Mamedá; S. Peraka; M. R. Marri; S. Kodumuri; D. Chevella; N. Gutta; N. Nama. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2015**, *505*, 213-216.
24. S. S. Poly; S. M. A. H. Siddiki; A. S. Touchy; S. Yasumura; T. Toyao; Z. Maeno; K. -I. Shimizu. *J. Catal.*, **2018**, *368*, 145-154.
25. G. Gut; K. Aufderreggen. *Helv. Chim. Acta*, **1974**, *57*, 441-452.
26. Zeolyst International. Disponível em <<https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders.html>>.
27. International Zeolite Association, Structure Commission. Database of Zeolite Structures. 2017. Disponível em: <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php>.