



UNIVERSITÀ DEL PIEMONTE ORIENTALE

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DEL PIEMONTE ORIENTALE
“AMEDEO AVOGADRO”**

Dipartimento di Scienze ed Innovazione Tecnologica

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche

*Approcci top-down e bottom-up per lo
sviluppo di zeoliti gerarchiche*

Relatore: Prof. Chiara Bisio

Co-Relatore: Prof. Enrica Gianotti

Secondo co-Relatore: Gioele Ancora

Candidato: Federico Morari

Anno Accademico 2022/2023

Indice

Capitolo 1: Introduzione	pag 4
1.1 Storia delle zeoliti e delle loro applicazioni	pag 4
1.2 Proprietà distintive delle zeoliti	pag 8
1.3 Materiali gerarchici e metodi sintetici correlati	pag 13
1.4 Tecniche <i>Bottom-up</i>	pag 16
1.5 Tecniche post-sintetiche Top-down	pag 24
1.6 Utilizzo di molecole sonda per la caratterizzazione superficiale	pag 35
1.7 obiettivi di tesi	pag 40
1.8 Bibliografia	pag 42
Capitolo 2: Zeolite H-ZSM5	pag 46
2.1 La zeolite H-ZSM5	pag 46
2.2 Materiali e metodi	pag 49
2.3 Caratterizzazione	pag 51
2.4 Bibliografia	pag 73
Capitolo 3: Zeolite Y	pag 77
3.1 La zeolite Y (Faujasite)	pag 77
3.2 Materiali e metodi	pag 81
3.3 Caratterizzazione	pag 83
3.4 Bibliografia	pag 99
Capitolo 4: Clinoptilolite	pag 103
4.1 Le zeoliti naturali	pag 103
4.2 La clinoptilolite	pag 104

4.3 Materiali e metodi	pag 106
4.4 Caratterizzazione	pag 107
4.5 Bibliografia	pag 125
Capitolo 5: SAPO-34 gerarchiche	pag 129
5.1 SAPO-34	pag 129
5.2 Procedura sperimentale	pag 130
5.3 Caratterizzazione chimico fisica	pag 133
5.4 Bibliografia	pag 143
Capitolo 6: Conclusioni	pag 146

Capitolo 1: Introduzione

1.1 Storia delle zeoliti e delle loro applicazioni

Le zeoliti sono materiali cristallini estremamente interessanti e versatili e ad oggi, grazie alle loro uniche proprietà chimiche e strutturali, ricoprono un ruolo di vitale importanza in svariati ambiti, sia nel campo della ricerca che in quello industriale. Dal punto di vista chimico sono classificate come alluminosilicati microcristallini, la cui struttura è caratterizzata da una successione regolare di unità tetraedriche SiO_4 e AlO_4 , legate tra loro attraverso atomi di ossigeno condivisi, in modo tale da formare un framework tridimensionale provvisto di canali e cavità regolari. Una simile organizzazione spaziale permette alle zeoliti di possedere una struttura microporosa (pori di dimensione inferiore ai 2nm) uniforme e ordinata. La prima zeolite ad essere stata scoperta fu la stilbite, che venne per la prima volta osservata da Cronstedt nel 1756 [1]. Fu lui stesso a coniare il termine 'zeolite' in riferimento al particolare comportamento esibito dal materiale quando riscaldato su una fiamma. Sotto l'azione del forte calore, il materiale solido sembrava infatti bollire a causa della presenza, ad oggi ben nota, di acqua all'interno dei pori. Per questo motivo Cronstedt decise di unire le parole greche 'zein' (bollire) e 'lithos' (pietra) coniando così il termine 'zeolite'. Malgrado la scoperta di Cronstedt, le zeoliti non furono immediatamente prese in considerazione dalla comunità scientifica, anche se non rimasero del tutto ignorate. Nel corso degli anni successivi ci si limitò a catalogarle ed esporle nei musei. A partire dal 1792, quando venne caratterizzata con precisione la prima zeolite, la chabasite, ne vennero catalogate numerose altre, tanto che nel 1850 ne erano note già 20 tipologie differenti. (figura 1.1)

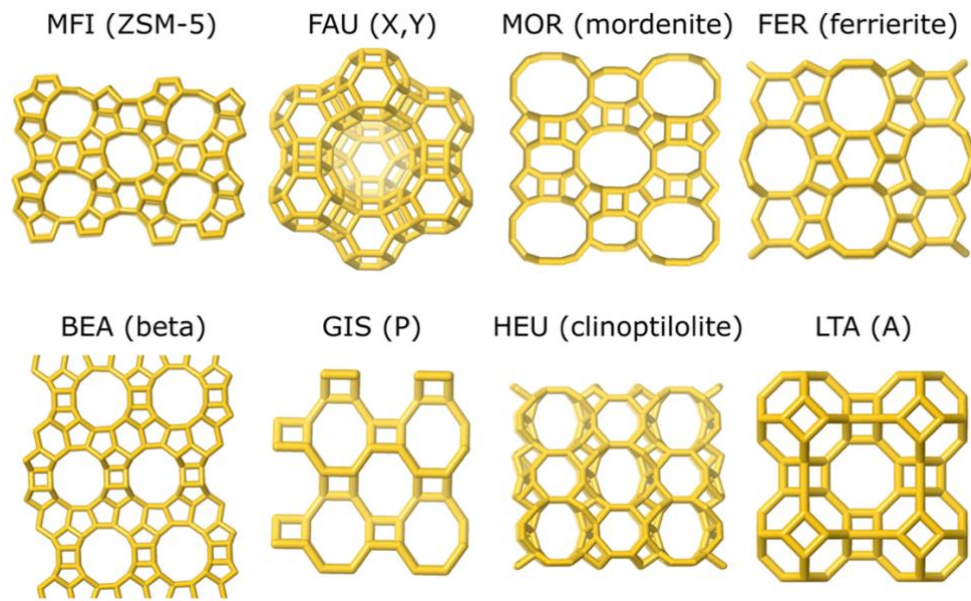


Figura 1.1. Rappresentazione grafica delle porosità principali di alcune zeoliti comuni. I codici di tre lettere scritti sopra ogni immagine sono i nomi ufficiali dati a ciascuna struttura dall'International Zeolite Association. Tra parentesi è indicato il nome comune della zeolite.[2]

Per la quasi totalità dei 200 anni successivi alla scoperta delle zeoliti, il problema principale riguardo al loro studio ed alla loro applicazione restava la mancanza di metodologie adatte alla loro sintesi. I campioni disponibili risultavano essere solamente quelli di origine naturale, i quali erano piuttosto rari e ricchi di impurezze di altri minerali. Circa un secolo dopo la scoperta delle zeoliti, nel 1857, Damour riuscì a dimostrare la reversibilità del processo di adsorbimento e desorbimento di acqua in precedenza osservato da Cronstedt e notò che questa tipologia di materiali fosse in grado andare incontro ad un numero apparentemente infinito di cicli di disidratazione e idratazione.[3] Durante l'anno successivo, nel 1858, il chimico tedesco Eichorn osservò per la prima volta la capacità delle zeoliti di agire come scambiatori di ioni. [1] Queste ultime due scoperte aprirono le porte a quelle che furono le prime applicazioni pratiche, su scala industriale, delle zeoliti. Esse vennero infatti inizialmente impiegate sia come agenti disidratanti in sistemi per il trattamento di liquidi e gas, sia come scambiatori cationici in impianti di addolcimento delle acque. [1,3] Nel 1896 Friedel, studiando il fenomeno dell'adsorbimento di differenti sostanze organiche quali alcool, benzene e cloroformio, su substrati zeolitici disidratati, propose per la prima volta l'idea che le zeoliti possedessero una struttura caratterizzata da un framework aperto e altamente poroso, che lui definì come "sponge-like". [1] Il suo lavoro venne in seguito portato avanti in un primo momento da Grandjean, che nel 1909 replicò quanto ottenuto da Friedel, ed in seguito, nel 1925, da Weigel e Steinhoff. Questi ultimi, lavorando con dei campioni di una zeolite nota come chabasite, ottennero per la prima volta la

dimostrazione pratica dell'azione di un setaccio molecolare. Essi notarono infatti come il solido in questione fosse perfettamente in grado di adsorbire rapidamente vapori di sostanze come acqua, alcool metilico, alcool etilico e acido formico, ma non riuscisse ad adsorbire in maniera consistente molecole di altre sostanze organiche quali acetone, etere o benzene. [1]

Simili risultati riguardo all'adsorbimento selettivo di determinate sostanze, unite alle evidenze derivanti dalla prima ricostruzione della struttura di una zeolite, ottenuta da Taylor e Pauling nel 1930 mediante l'impiego della diffrattometria di raggi X, portarono McBain a coniare il termine "*molecular sieve*", ovvero setaccio molecolare. [3] Negli anni successivi, grazie principalmente al lavoro pionieristico di Barrer e Milton, venne sviluppato un sistema di classificazione ufficiale per le zeoliti (1945). [1] Inoltre, vennero messe a punto numerose vie sintetiche, tra le quali quelle adatte all'ottenimento di zeoliti A, X e Y, di primario interesse industriale.

La presenza di protocolli sintetici versatili ed efficaci diede una grande spinta all'intero campo di ricerca delle zeoliti e ne favorì l'implementazione anche nel campo della catalisi.

Le più importanti proprietà di questi materiali, che spinsero verso lo studio e la loro applicazione nell'ambito della catalisi eterogenea, risultano essere principalmente tre: (i) la presenza di una porosità regolare, con una dimensione dei pori solitamente inferiore ai 2 nm, la quale favorisce il comportamento di setaccio molecolare, con una elevata selettività di forma; (ii) le elevate capacità di scambio ionico che consentono loro di allocare a contatto con il framework cristallino una grande varietà di ioni, con diverse proprietà catalitiche; (iii) lo scambio dei controcationi metallici, necessari per la neutralità del framework, con ioni H⁺, che permette alle zeoliti di possedere un elevato numero di siti acidi di forza variabile. [4]

Dal momento in cui iniziarono ad essere impiegate come catalizzatori acidi, tra il 1950 ed il 1960, le zeoliti divennero sempre più diffuse in differenti applicazioni industriali di catalisi eterogenea. [3,5] Queste nuove implementazioni si andarono così ad affiancare a quelle già esistenti, nelle quali le zeoliti venivano da anni usate con successo: come disidratanti e purificanti in impianti di trattamento dell'aria e come componente fondamentale nella produzione di detersivi. [1,6]

Di conseguenza il mercato globale delle zeoliti crebbe enormemente per tutta la fine del '900, tanto che nel 1998 si stima che valesse circa 1,7 miliardi di dollari. [1]

Ad oggi le zeoliti rappresentano più del 40% dei catalizzatori solidi utilizzati nell'industria chimica dal momento che vengono impiegate in modo quasi del tutto ubiquitario nei processi di raffinamento del petrolio. (Figura 1.2)[7]

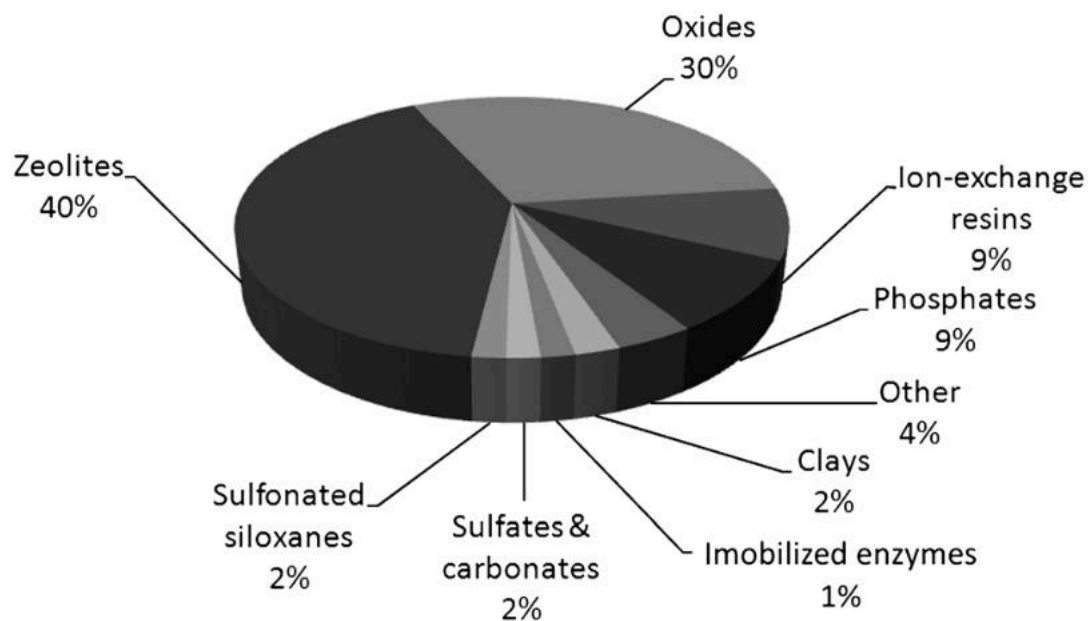


Figura 1.2. Materiali solidi usati come catalizzatori nell'industria chimica.[7]

Un simile dato risulta particolarmente esemplificativo riguardo all'importanza che questi materiali hanno assunto nell'industria chimica, soprattutto se si considera che non fa nemmeno riferimento all'ambito nel quale vengono usate maggiormente. L'impiego in catalisi, infatti, copre solamente il 17% dell'utilizzo annuale delle zeoliti ed è ampiamente superato dall'impiego nella produzione di detersivi, che occupa invece circa il 72% del totale. (Figura 1.3)[8]

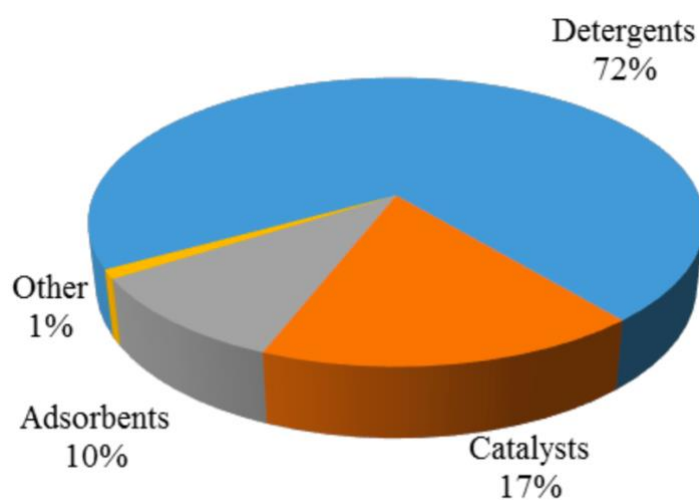


Figura 1.3. Tassi di impiego delle zeoliti negli ambiti industriali maggiormente rappresentativi.[8]

Nel corso degli anni le zeoliti sono state impiegate come catalizzatori eterogenei in numerosi processi industriali e ad oggi sono più di 70 quelli che le sfruttano con successo.

La prima applicazione pratica in cui le zeoliti vennero usate efficacemente come catalizzatori eterogenei riguarda il processo di alchilazione di composti aromatici, dove grazie all'introduzione di questo tipo di supporti si ottiene una riduzione dell'utilizzo di catalizzatori omogenei alogenati, portando quindi benefici anche dal punto di vista ambientale.

In questo contesto ebbe particolare importanza la messa a punto del processo Mobil-Badger negli anni 70. Quest'ultimo prevedeva l'alchilazione del benzene ad etilbenzene mediante lo sfruttamento di un materiale zeolitico come catalizzatore acido in fase solida.[9]

Inizialmente il processo veniva svolto interamente in fase vapore e sfruttava letti catalitici composti da zeolite H-ZSM5 (Zeolite Socony Mobil number 5), sintetizzata per la prima volta pochi anni prima nei laboratori della stessa azienda americana Mobil. Questa zeolite mostrava una eccellente resistenza ai processi di deattivazione per deposizione di coke e poteva essere rigenerata con ottimi risultati a temperature non eccessivamente elevate.

In seguito, nei primi anni 90, il processo venne riadattato in modo tale che potesse funzionare in fase liquida e venne ulteriormente migliorato mediante l'implementazione di una nuova zeolite, denominata MCM-22 (Mobil Composition of Matter-22) e brevettata nel 1990.[3]

L'impiego della zeolite MCM-22 si dimostrò estremamente profittevole in quanto, possedendo una forte preferenza verso l'adsorbimento del benzene rispetto all'etilene, risultava meno sensibile alla disattivazione conseguente alla polimerizzazione di quest'ultimo; quest'ultimo fenomeno rappresentava una criticità comune a molti impianti all'epoca operativi e basati principalmente sull'impiego di zeoliti Y. [9]

1.2 Proprietà distintive delle zeoliti

Come dimostrato dalle numerose applicazioni in ambito industriale, le zeoliti possiedono una commistione di alcune caratteristiche uniche che le rendono particolarmente adatte all'impiego nell'ambito della catalisi eterogenea.

Nel dettaglio, tra queste, oltre all'elevata stabilità termica vi sono l'estesa area superficiale specifica (SSA), la presenza di siti acidi di forza variabile e l'elevata microporosità; quest'ultima caratteristica riveste un ruolo di fondamentale importanza nella definizione del comportamento chimico-fisico del materiale.

La presenza di micropori all'interno del framework cristallino, infatti, sta alla base della capacità delle zeoliti di agire come setacci molecolari, rendendole altamente selettive rispetto a quali molecole possano entrare in contatto con i siti attivi all'interno delle cavità di dimensione caratteristica.

In altre parole, soltanto le molecole con dimensioni minori rispetto a quelle del canale di entrata del poro possono allocarsi o reagire al suo interno e, similmente, soltanto le molecole più piccole rispetto alla dimensione critica, dettata dal volume interno del poro, possono effluire come prodotti.[4]

Un simile comportamento viene comunemente definito "selettività di forma" e si può manifestare secondo tre modalità differenti: i) può riguardare la diffusione dei reagenti nei pori del materiale; ii) può disincentivare la formazione di quei determinati prodotti che per generarsi richiederebbero il passaggio attraverso uno stato di transizione di dimensioni troppo grandi per potersi originare all'interno della cavità; iii) eventuali prodotti potrebbero essere troppo grandi per diffondere al di fuori delle cavità zeolitiche (Figura 1.4).[4]

In questo caso, tuttavia, le molecole bloccate all'interno dei pori possono andare in contro a successivi processi di frazionamento, portando alla formazione di molecole più piccole in grado di occludere i pori.

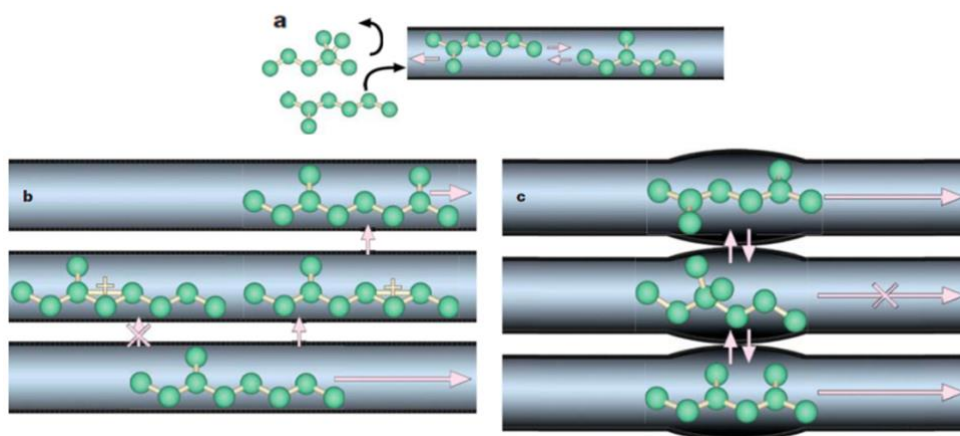


Figura 1.4. Rappresentazione grafica delle tre differenti tipologie di selettività di forma in materiali zeolitici: a) selettività di forma verso i reagenti; b) selettività di forma verso lo stato di transizione; c) selettività di forma nei confronti dei prodotti.[4]

La commistione tra l'esistenza di un ambiente caratterizzato da una forte selettività di forma e la presenza di diverse tipologie di siti acidi, fa sì che le cavità porose presenti nel framework zeolitico possano agire come siti attivi di eccezionale versatilità in diverse applicazioni catalitiche. Le proprietà

acide delle zeoliti, infatti, determinano gran parte del loro successo nell'ambito della catalisi eterogenea. È noto che parametri come il grado di conversione della reazione catalizzata, la resa della reazione stessa, la selettività, il tempo di vita del catalizzatore e l'eventuale possibilità di rigenerazione sono direttamente correlati con il numero, la natura e la distribuzione spaziale dei siti acidi all'interno della struttura zeolitica.[10]

Secondo la classificazione IUPAC esistono due tipologie di acidi: gli acidi di Bronsted, definiti come "entità molecolari in grado di donare un protone (ione H^+) ad una base" e acidi di Lewis, descritti come "specie molecolari capaci di comportarsi da accettori di doppietti elettronici e pertanto, in grado di formare addotti reagendo con basi di Lewis in seguito alla condivisione del doppietto elettronico proveniente da quest'ultime".[11]

Entrambe le tipologie di siti acidi possono essere presenti all'interno delle zeoliti rendendole, di fatto, catalizzatori acidi allo stato solido.[10]

Nelle zeoliti, l'acidità è associata alla presenza di alluminio, o di altri metalli trivalenti, all'interno della struttura del reticolo cristallino. Questi, sostituendosi ad atomi di silicio per mezzo di un processo di sostituzione isomorfa portano alla formazione di una carica elettrica netta negativa nel framework cristallino; questa si localizza su un atomo di ossigeno che si trova quindi legato a ponte tra due atomi metallici con diversa valenza e può venire compensata dalla presenza di ioni H^+ sulla superficie del materiale. [10,12]

Questo meccanismo di neutralizzazione della carica elettrica negativa porta, di conseguenza, alla formazione di siti superficiali Si-OH-Al che prendono il nome di acidi di Bronsted ("Bronsted acid sites", BAS)

I siti BAS hanno una forza acida comparabile con quella dell'acido solforico e possiedono proprietà riconducibili a quelle tipiche degli acidi in soluzione. [10] Tuttavia, a differenza di questi ultimi, la reattività catalitica dei siti BAS nelle zeoliti non è determinata unicamente dalla loro natura chimica ma anche dalle caratteristiche topologiche della matrice zeolitica che li incorpora.[12]

Questa rappresenta la principale differenza nei confronti dei convenzionali catalizzatori acidi omogenei per i quali, invece, una relazione tra acidità e reattività catalitica può essere più facilmente prevista.

Nel caso dei BAS zeolitici, le variabili da tenere in considerazione non derivano solamente dall'esistenza di molteplici possibili organizzazioni strutturali del materiale, ma riguardano anche l'esistenza di difetti cristallini e disomogeneità strutturali.[12]

Un esempio di come le caratteristiche della struttura del reticolo cristallino possano influenzare l'acidità dei siti acidi di Bronsted è dato dalla dipendenza di quest'ultima dall'angolo di legame T-O-T relativo ai due tetraedri adiacenti, tra i quali si trova l'ossidrile acido a ponte.

È stato osservato, infatti, come ad un aumento del suddetto angolo per via della maggiore tensione di legame, sia correlata una diminuzione dell'energia di deprotonazione dell'ossidrile a ponte e di conseguenza, una maggiore acidità del protone coinvolto. (Figura 1.5)[10]

Per questa ragione, ad esempio, i siti acidi in zeoliti come la mordenite (H-MOR) e nelle zeoliti con reticolo di tipo MFI (mordenite framework inverted), che hanno angoli di legame variabili in un range che si estende fino ai 180°, possiedono una forza acida maggiore rispetto a quelli presenti nelle faujasiti, le quali possiedono invece angoli di legame più contenuti (133-147°).[10]

In maniera analoga, è possibile spiegare la minore acidità degli alluminosilicati amorfi. In questi materiali, infatti, non sussistono le costrizioni topologiche associate alla presenza del reticolo cristallino e di conseguenza la rete di legami esistente tra i tetraedri SiO₄ e AlO₄⁻ che compongono la struttura è soggetta ad angoli e tensioni minori, con una conseguente minore acidità del framework.

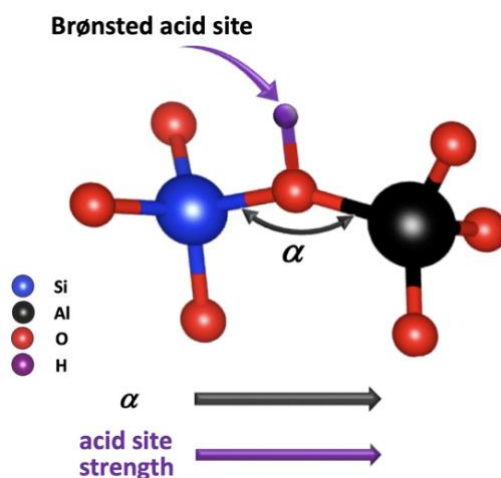


Figura 1.5. Rappresentazione schematica della correlazione tra la forza acida del sito acido di Bronsted e l'angolo di legame Si-O-Al. [10]

La presenza di idrogeni acidi sulla superficie delle zeoliti fa sì che, in seguito alla deprotonazione, si vengano a formare sulla superficie zeolitica dei siti anionici i quali, nel loro insieme, formano un ambiente opportuno alla stabilizzazione di specie cationiche, tra cui ioni mono e poliatomici.[12] In simili contesti si osserva la comparsa di siti acidi di Lewis ed eventualmente di siti redox che possono

enfaticamente le capacità catalitiche del materiale, aprendo le porte a numerose altre possibili applicazioni.

Tuttavia, nelle zeoliti, siti coordinativi con proprietà acide di Lewis possono sussistere anche a causa degli ioni Al^{3+} preesistenti nella matrice silicea. Questi infatti, per condizioni difettive o in seguito ad opportuni processi di estrazione, possono venirsi a trovare al di fuori del framework zeolitico sotto forma di specie idrossilate neutre come $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, AlOOH e $(\text{Al}(\text{OH})_3)_2$ oppure come specie cationiche formate con l'ossigeno tra le quali si pensa che le più rappresentative siano AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. [13,14]

Queste, interagendo con i siti anionici del materiale, trovano posto sia sulla superficie esterna che all'interno delle cavità tipiche della struttura zeolitica e portano così alla formazione di siti acidi di Lewis extra-framework, noti come EFAL (extra framework aluminium Lewis sites). (figura 1.6) [12]

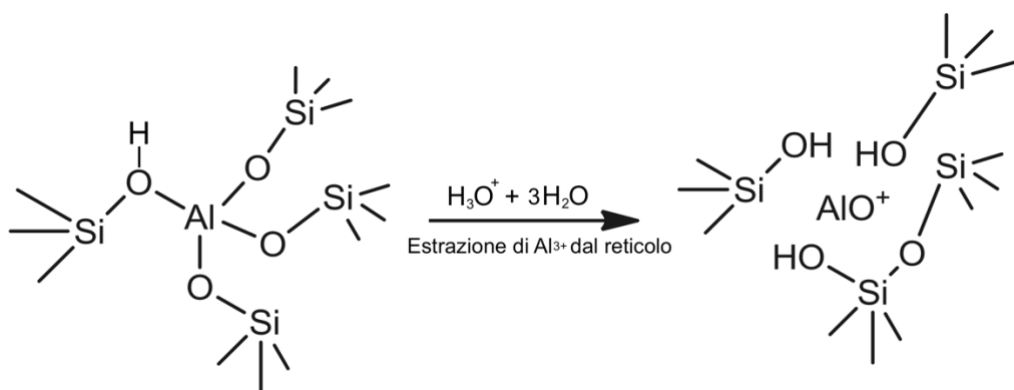


Figura 1.6. Illustrazione schematica del processo di estrazione di Al^{3+} dal reticolo cristallino e del posizionamento della specie EFAL. (in questo caso AlO^+).

A differenza delle specie extra-framework, nelle zeoliti possono essere presenti anche siti acidi di Lewis localizzati all'interno della matrice silicea. Quest'ultimi vengono definiti semplicemente LAS (Lewis acid sites) e possono esistere di diverse tipologie a seconda sia della natura dell'atomo coinvolto come centro metallico sia del suo particolare stato coordinativo.

Uno dei metodi maggiormente impiegato per generare LAS nelle zeoliti è la sostituzione isomorfa di atomi di silicio del reticolo originario con cationi metallici tetravalenti come, per esempio Sn^{4+} , Zr^{4+} e Ti^{4+} . In questo modo è possibile ottenere siti acidi uniformemente dispersi nella matrice senza creare squilibri di carica elettrica locale all'interno della stessa, i quali genererebbero invece dei BAS. [12]

Sebbene sia stato ritenuto per molto tempo che simili procedure di sostituzione portassero alla creazione di siti altamente omogenei nel materiale, recenti studi effettuati su zeoliti sostituite hanno dimostrato come, in realtà, esista un'eterogeneità non trascurabile nei siti acidi così ottenuti. [15]

Le differenze si osservano dal punto di vista della stabilità e della reattività dei LAS e derivano essenzialmente da due fattori: i) la possibilità di modificazioni chimiche dell'eteroatomo in seguito a parziale idrolisi dei legami O-M⁴⁺-O; ii) la locazione del catione stesso all'interno del framework zeolitico. Quest'ultima gioca infatti un ruolo primario nello stabilire quale sarà il suo intorno coordinativo oltre che la sua accessibilità da parte di un possibile reagente.[12]

Altri tipi di LAS che possono essere presenti nelle zeoliti sono rappresentati da: i) atomi di Silicio ed Alluminio con numero di coordinazione 3, ottenuti per deidrossilazione di siti BAS; ii) cationi Al³⁺ coinvolti in acidi di Bronsted ma coordinativamente insaturi. Questi possono essere descritti sulla base della risonanza del legame Si-O(H⁺)-Al⁻ nella forma SiOH - Al. In quest'ultima configurazione, infatti, l'alluminio non è coordinativamente saturo e può pertanto interagire con una base di Lewis.[10,12,16]

1.3 Materiali gerarchici e metodi sintetici correlati

Per quanto la microporosità risulti essere una delle maggiori qualità attribuibili alle zeoliti, essa porta con sé anche notevoli limitazioni, principalmente per quanto riguarda le applicazioni in ambito catalitico.

La presenza di pori unicamente di dimensione molecolare all'interno del framework cristallino, infatti, genera significanti problemi nella diffusione interna delle specie chimiche e limita il range di selettività per quanto riguarda i prodotti ottenibili. Inoltre, la struttura microporosa rende il materiale molto più incline a subire fenomeni di deposizione di specie carboniose amorphe.[10,17]

Queste ultime non solo portano alla disattivazione del materiale per via della progressiva riduzione nell'accessibilità dei pori ma possono anche incentivare la formazione di sottoprodotti indesiderati.[4]

Nel corso degli anni, per ovviare ai problemi derivanti dalla natura unicamente microporosa delle zeoliti, sono state sviluppate diverse metodologie atte alla modificazione strutturale del materiale con lo scopo di introdurre porosità di dimensioni maggiori.

Le zeoliti che presentano almeno due classi di pori differenti vengono definite "gerarchiche" in quanto possiedono una struttura interna organizzata su diversi livelli di porosità, in cui canali e cavità

di differenti dimensioni risultano essere interconnessi. Nel caso delle zeoliti gerarchiche, è quindi possibile osservare non solo la microporosità intrinseca al materiale, derivante dalla sua particolare struttura cristallografica, ma anche la presenza di una porosità secondaria, solitamente caratterizzata da meso- o macropori. Secondo quanto stabilito dalla IUPAC, i mesopori rientrano in un range di dimensioni che varia dai 2 ai 50 nm e nelle zeoliti gerarchiche sono in assoluto i più rappresentativi in termini di porosità secondaria, dal momento che permettono di ottenere notevoli vantaggi in termini di accessibilità della superficie interna del materiale senza tuttavia causare una decrescita eccessiva dell'area superficiale specifica dello stesso, che risulterebbe in una drastica alterazione delle proprietà catalitiche.[4]Ad oggi, le metodologie che vengono impiegate per la preparazione di zeoliti gerarchiche si distinguono in due classi fondamentali: *top-down* e *bottom-up*. Queste due vie sintetiche seguono approcci diametralmente opposti che differiscono sensibilmente per quanto riguarda la modalità con la quale la porosità secondaria viene introdotta nel materiale. Le tecniche basate sulla sintesi idrotermale, grazie alla quale i mesopori vengono formati mediante l'impiego di agenti templanti, vengono categorizzate come sintesi di tipo *bottom-up*; Viceversa, procedure che prevedono il trattamento post-sintetico di materiali microporosi precedentemente formati rientrano nella classe delle strategie *top-down*. (figura 1.7)[4]

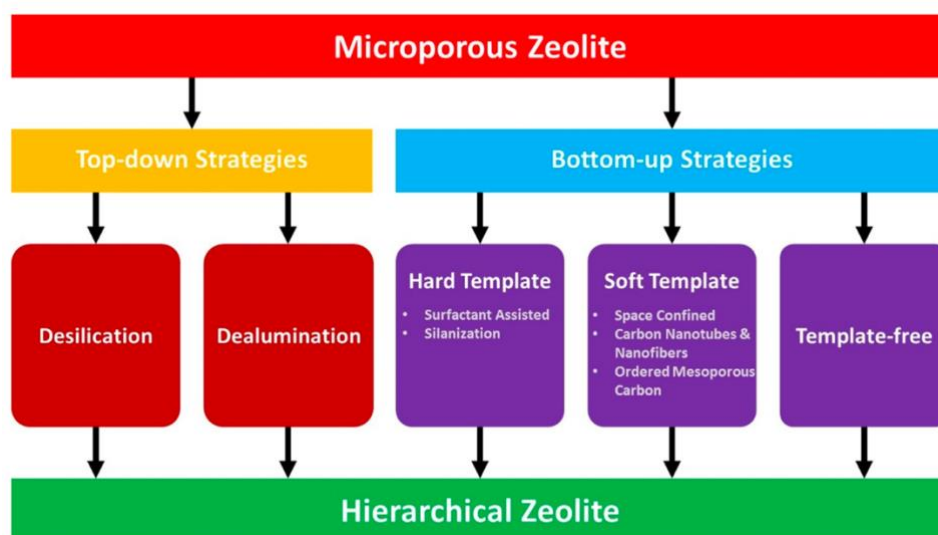


Figura 1.7. Rappresentazione schematica delle diverse strategie volte alla sintesi di zeoliti gerarchiche. [4]

Nel caso degli approcci *bottom-up*, quindi, la mesoporosità viene conferita durante la fase di sintesi, sfruttando le caratteristiche chimico fisiche degli agenti templanti, e la scelta del templante gioca un

ruolo primario nei confronti delle caratteristiche da conferire al materiale. Per quanto riguarda invece gli approcci *top-down*, la mesoporosità viene introdotta tramite trattamenti post-sintetici di dealluminazione o desilicizzazione; essi prevedono che il materiale sia messo a contatto con una soluzione acida (dealluminazione) o basica (desilicizzazione) a concentrazione nota, con lo scopo di degradare la struttura del materiale microporoso di partenza creando cavità di dimensioni maggiori; in quest'ultimo caso, la durata del trattamento (tempo di contatto con la soluzione) è il parametro chiave, responsabile della formazione di mesopori. Sebbene agiscano in momenti differenti del processo di formazione del materiale gerarchico, questi due approcci sintetici sono accumulati dal fatto che portano entrambi allo sviluppo di una porosità secondaria intracristallina. Di recente, sono inoltre stati riportati esempi di sintesi bottom-up "template free" in cui vengono generati mesopori intercrystallini sfruttando l'aggregazione spontanea di cristalliti di dimensioni nanometriche. In questo modo è possibile ottenere materiali composti da aggregati di nanoparticelle o, in alcuni casi, caratterizzati da una struttura di tipo lamellare in cui la porosità secondaria si viene a creare al di fuori dei domini cristallini zeolitici. [18] In figura 1.8 sono rappresentate le tre principali tipologie di organizzazione strutturale nelle zeoliti gerarchiche. I mesopori possono coesistere con i micropori all'interno del framework cristallino, possono essere presenti sotto forma di cavità intercrystalline oppure, più raramente, possono esistere in entrambe le forme. [18]

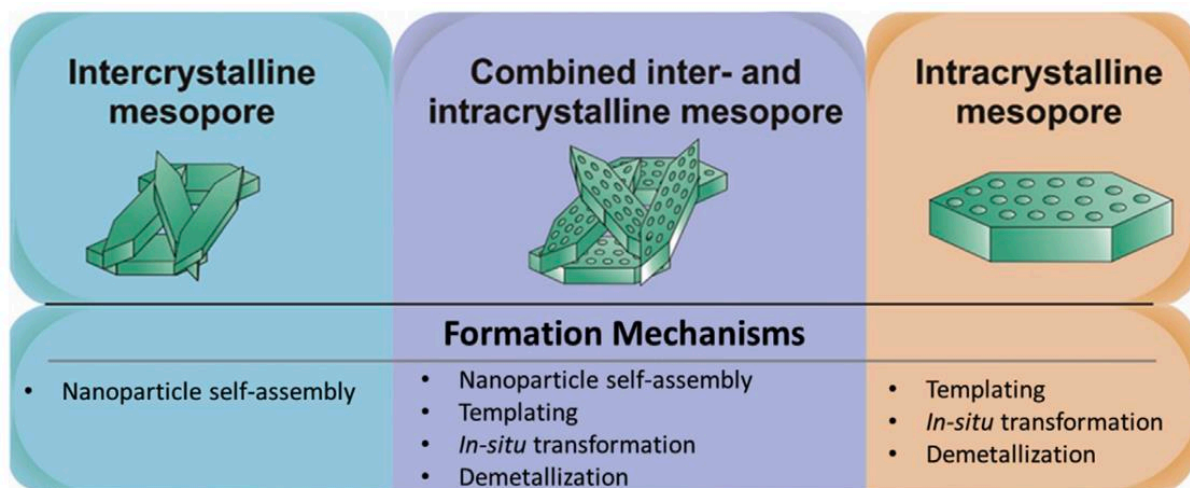


Figura 1.8. tre principali organizzazioni strutturali nelle zeoliti gerarchiche e dei meccanismi sintetici per ottenerle. [18]

1.4 Tecniche *bottom-up*

Nelle tecniche di tipo *bottom-up* possono essere sfruttati agenti templanti di vario genere e, a seconda delle caratteristiche di questi ultimi, si identificano due classi di sintesi. Quelle che fanno uso di templanti solidi vengono definite “Hard template”; esse si servono solitamente di materiali nanostrutturati a base di carbonio, come nanoparticelle, nanotubi e nanofibre o direttamente specie di carbonio mesoporoso (Figura 1.9).[4] In queste tecniche, la struttura microporosa, sintetizzata grazie all’ausilio di appositi agenti strutturanti (SDA, structure directing agents), viene confinata spazialmente dalla presenza dei templanti solidi e vi si sviluppa attorno formando una struttura ricca di cavità. I pori secondari così formati vengono in seguito liberati tramite trattamento termico di calcinazione, che rimuove i templanti generando la duplice porosità finale del supporto inorganico.

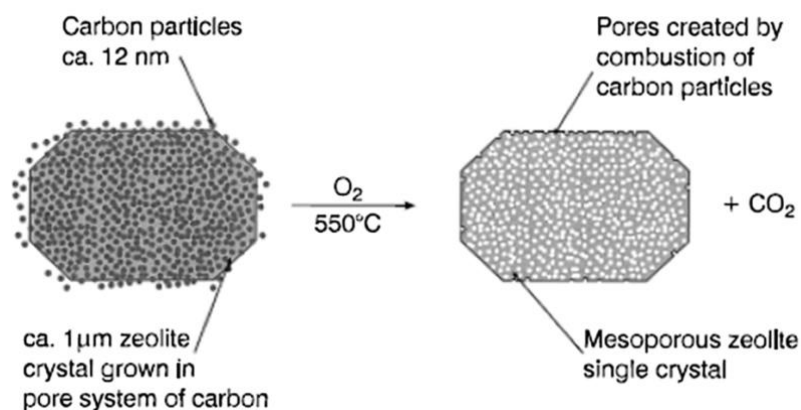


Figura 1.9. Schematizzazione della crescita di un cristallo zeolitico attorno a nanoparticelle di carbonio. La struttura gerarchica è ottenuta in seguito alla combustione delle nanoparticelle carboniose.[4]

In alternativa, nelle vie sintetiche che rientrano nella categoria “soft template”, vengono sfruttati templanti mesostrutturanti in soluzione, quali tensioattivi e polimeri. Il primo tentativo di sintesi di una zeolite mesoporosa tramite l’impiego di un tensioattivo come agente templante fu riportato da Kresge et al. nel 1992.[19] Essi poterono osservare con successo la solidificazione della struttura inorganica attorno alle micelle del tensioattivo con la conseguente formazione della struttura mesoporosa. Tuttavia, il materiale sintetizzato presentava solo riflessi a bassi angoli all’analisi XRD (X-ray diffraction), sintomo di una struttura amorfa con ordine a lungo raggio, indicando quindi che

le pareti dei pori ottenuti risultavano essere amorfe. Negli anni seguenti, con l'intento di risolvere tale problematica, vennero proposte numerose altre strategie di sintesi volte all'introduzione di mesoporosità in materiali zeolitici per mezzo dell'impiego simultaneo di tensioattivi e agenti SDA microstrutturanti. In queste vie sintetiche definite "dual templating", il tensioattivo, mediante la formazione di micelle, è responsabile del confinamento spaziale necessario alla formazione delle cavità mesoporose mentre l'SDA permette lo sviluppo della microporosità lungo tutta la struttura zeolitica. Per quanto efficaci, anche i metodi dual templating presentano alcune criticità; queste riguardano principalmente problemi di separazione e segregazione di fase che possono portare alla formazione di materiali dalla composizione disomogenea, caratterizzati dall'alternanza di porzioni cristalline ed amorfe.[4] L'insorgenza di simili problematiche può essere sensibilmente ridotta mediante la selezione accurata delle specie mesostrutturanti. Per questo motivo, nel corso degli anni sono state sviluppate procedure basate sull'applicazione di templanti sintetizzati specificatamente per questo genere di applicazioni. Per esempio, Choi et al. hanno riportato l'impiego di tensioattivi bifunzionali, in grado di agire quindi anche da SDA, dotati di molteplici siti cationici di ammonio quaternario per la sintesi di zeoliti ZSM-5 gerarchiche.[20–22] Sempre nell'ambito della sintesi di zeoliti con reticolo MFI, Serrano et al. hanno proposto per la prima volta l'impiego di semi di crescita zeolitici funzionalizzati con organosilani, come il fenilamminopropil-trimetossisilano (PHAPTMS).(Figura 1.10)[23]

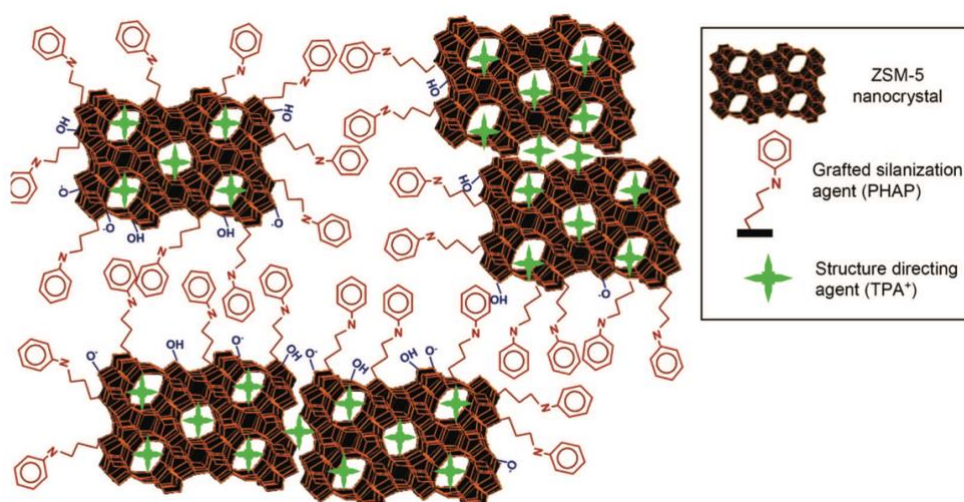


Figura 1.10. Sintesi *bottom-up dual-template*: rappresentazione schematica raffigurante la disposizione delle specie SDA (TPA^+) e degli agenti di silanizzazione superficiale (PHAPTMS) rispettivamente all'interno dei micropori e sulla superficie esterna dei cristalliti zeolitici.[23]

Un altro recente successo nell'ambito dell'applicazione pratica dei templanti di tipo *soft* in procedure sintetiche *bottom-up* è rappresentato dalla sintesi di silicoalluminofosfati (SAPO) gerarchici. Questi materiali possiedono una struttura di tipo zeolitico in cui tuttavia, all'interno del framework cristallino tridimensionale, coesistono cationi di silicio(IV), alluminio(III) e fosforo(V) in coordinazione tetraedrica.(Figura 1.11)[2,24]

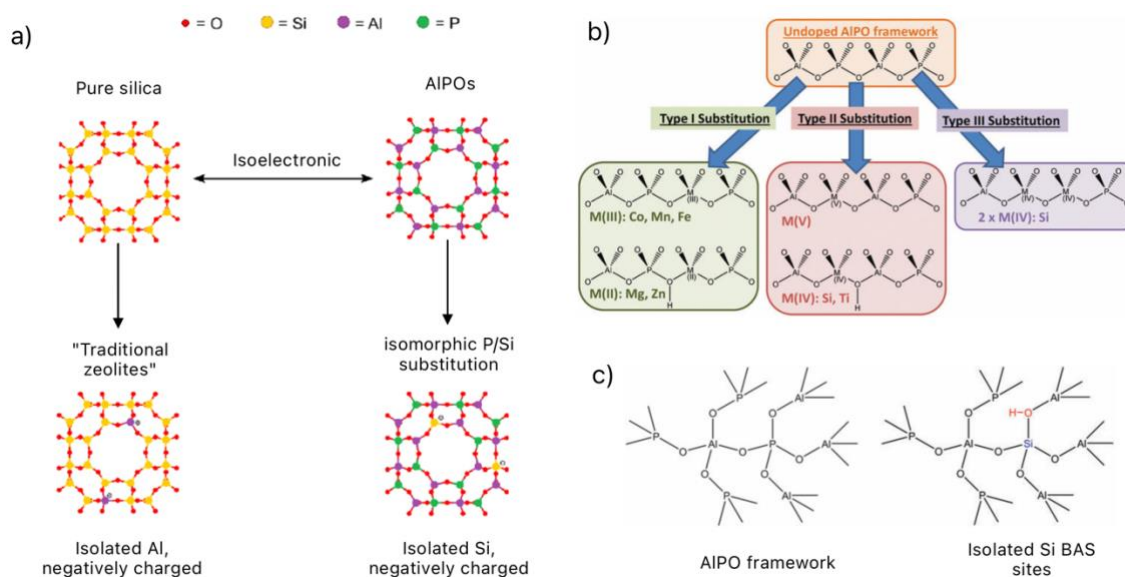


Figura 1.11. schematizzazione della sostituzione isomorfa che sta alla base della formazione dei silicoalluminofosfati. a) Framework di una silice pura dotata di una cavità LTA con indicata la localizzazione delle cariche negative; b) tipologie di sostituzione isomorfa possibili negli alluminofosfati (AlPO); c) formazione dei siti BAS mediante sostituzione P/Si. Adattato da: [2,24]

Dal punto di vista chimico possono essere considerati come derivati degli alluminofosfati (AlPO) in cui degli atomi di fosforo, per mezzo di una sostituzione isomorfa di tipo II (figura 1.11b) risultano rimpiazzati da atomi di silicio. Anche in questi materiali, in maniera simile a quanto avviene nel caso degli alluminosilicati, l'accostamento tra tetraedri di silicio e alluminio porta alla formazione di siti BAS superficiali (figura 1.11c) e pertanto, le SAPO possono rappresentare una valida alternativa rispetto alle zeoliti nel campo della catalisi eterogena. [25–27] Inoltre, la possibilità di integrare nel framework ioni metallici di diversa natura e aventi differenti stati di ossidazione, come, per esempio, Mg(II), Zn(II), Co(III) e Ti(IV), permette di sviluppare materiali dotati sia di siti acidi che di siti redox e quindi in grado di agire come catalizzatori multifunzionali.[25,26,28]

Solitamente, i silicoalluminofosfati vengono definiti come “*zeolite-types materials*” in quanto risultano essere caratterizzati da reticoli cristallini di tipo zeolitico. [2,26] Questo, tra le altre cose, li porta a soffrire delle stesse problematiche relative alla scarsa diffusione delle specie chimiche all’interno delle cavità porose e fa sì che, anche per questa classe di materiali, la ricerca di strategie sintetiche atte alla realizzazione di varianti gerarchiche rivesta un ruolo di primaria importanza. A differenza di quanto avviene con le zeoliti, per le quali, come si vedrà in seguito, le tecniche di demetallazione *top-down* sono ampiamente sfruttate al fine di introdurre sistemi di porosità secondaria, nell’ambito della preparazione di SAPO gerarchici esse risultano essere meno vantaggiose a causa della minore stabilità dei silicoalluminofosfati nelle condizioni di trattamento. [26] Quest’ultima sembra essere legata direttamente alla particolare composizione elementare del framework in questa tipologia di materiali. infatti, come riportato da Verboekend et al., le differenze di stabilità in condizioni acide o basiche tra zeoliti e SAPO può essere razionalizzata sulla base della resistenza dei legami T-O-T a ponte esistenti tra le unità tetraedriche costituenti la struttura cristallina. [28] In condizioni di pH elevato si osserva il seguente trend di stabilità: Al-O-Si >> Si-O-Si > Al-O-P; mentre in ambiente acido l’andamento della resistenza al trattamento risulta essere: Si-O-Si > Al-O-P > Si-O-Al. (Figura 1.12) [28] L’elevata labilità dei legami Al-O-P presenti nei materiali SAPO rappresenta un impedimento all’applicazione controllata dei metodi di trattamento post-sintetico basati sulla degradazione localizzata del reticolo cristallino (i.e. *top-down*) e di conseguenza, ha spostato maggiormente l’attenzione verso la ricerca di strategie *bottom-up* in grado di permettere l’ottenimento di silicoalluminofosfati gerarchici. [26,29,30]

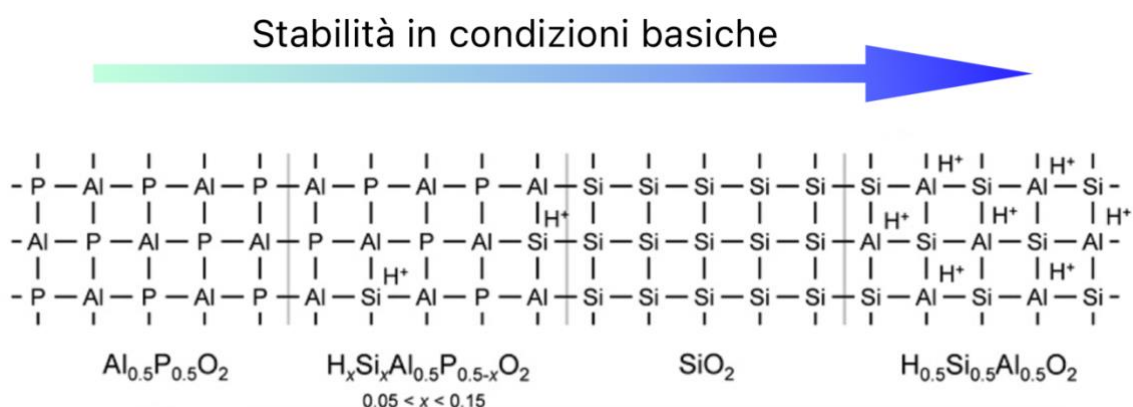


Figura 1.12. Ordine di stabilità relativa per materiali “*zeolite-types*” in condizioni basiche. La stabilità risulta crescente passando da AlPO a SAPO, a zeoliti puramente silicee verso zeoliti con elevato contenuto di alluminio. [28]

Solitamente, questa tipologia di sintesi si basa su un approccio di tipo “*one-pot*” che prevede la formazione del prodotto finale mediante una reazione eseguita in condizioni idrotermali a partire da un gel di sintesi comprensivo di tutti i reagenti necessari, compresi agenti templanti, SDA ed eventuali agenti funzionalizzanti.

Per la sintesi di SAPO gerarchici sono state proposte diverse possibili vie sintetiche *one-pot* differenziate principalmente in base al tipo di agente mesostrutturante utilizzato e al reagente impiegato come fonte di silicio. [27,31–33] Tra queste risultano essere particolarmente promettenti quelle procedure sintetiche che prevedono l’impiego di silici mesoporose non calcinate e pertanto ancora dotate di molecole di tensioattivo all’interno dei canali porosi, come fonte unica sia di silicio che di agente templante.[27,29] I vantaggi derivanti da un simile approccio sintetico sono principalmente due: il primo, di natura economica, deriva dal fatto che queste strategie sintetiche non necessitano l’impiego di tensioattivi elaborati e sintetizzati su misura. Il secondo, invece, deriva dall’enfaticata capacità templante assunta dal tensioattivo nel momento in cui si trova già disposto in aggregati supramolecolari a stretto contatto con la matrice silicea precorritrice del prodotto finale.[26,29]

Per esempio, Gianotti et al. hanno ottenuto con successo la sintesi di un SAPO-34 gerarchico servendosi di una silice porosa di tipologia MCM-41 pre-sintetizzata e ancora provvista di micelle di CTAB incapsulate nelle cavità interne.[26]

In questo caso, l’aggiunta di MCM-41 nella miscela di reazione porta alla graduale idrolisi del framework siliceo (step 1, Figura 1.13) ed alla conseguente formazione dei monomeri $\text{Si}(\text{OH})_4$ necessari alla formazione del reticolo microporoso del silicoalluminofosfato finale. (step 2, Figura 1.13)[26]

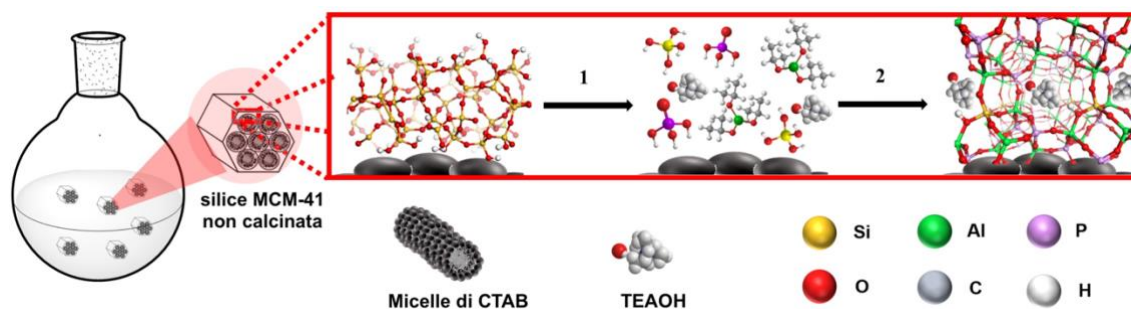


Figura 1.13. Illustrazione della strategia sintetica *one-pot* per la preparazione di SAPO-34 gerarchico partendo da una silice MCM-41 non calcinata. Adattato da: [26]

Come anticipato, la presenza di micelle preformate nelle cavità interne della struttura porosa esagonale del MCM-41 gioca un ruolo fondamentale nel processo sintetico: essa, infatti, determina un rallentamento nella cinetica del processo di idrolisi del framework siliceo precursore e contestualmente favorisce la cristallizzazione preferenziale dei monomeri lungo la direzione del sistema poroso del materiale di partenza, garantendo quindi lo sviluppo di una struttura gerarchica in cui il reticolo microporoso di tipo CHA (chabasite) del SAPO-34 si sviluppa attorno alle regioni di spazio occupate dal tensioattivo.[26]

L'impiego di silici porose non calcinate per la sintesi di silicoalluminofosfati può essere inoltre adattato per l'ottenimento di materiali con sviluppo bidimensionale in cui la gerarchicità deriva dalla presenza di intercapedini tra i cristalliti di forma lamellare presenti nel prodotto finale. In quest'ottica, diversi gruppi di ricerca hanno riportato la sintesi di SAPO-34 caratterizzata da una morfologia stratificata impiegando della silice SBA-15 ancora dotata di tensioattivo Pluronic P-123 nelle cavità interne. [29,30]

Anche in questo caso si osserva un effetto sinergico tra template e matrice silicea nel momento in cui i reagenti vengono esposti alle condizioni di sintesi. In particolare, i monomeri AlO_2^- e PO_2^+ , responsabili della crescita dei cristalli di SAPO, muovendosi per diffusione all'interno dell'intercapedine polare situata tra le micelle di P123 e la struttura silicea in lenta degradazione, interagiscono con i silanoli superficiali (Si-OH) dando vita ad un processo di cristallizzazione morfologicamente controllato. (Figura 1.14) [29]

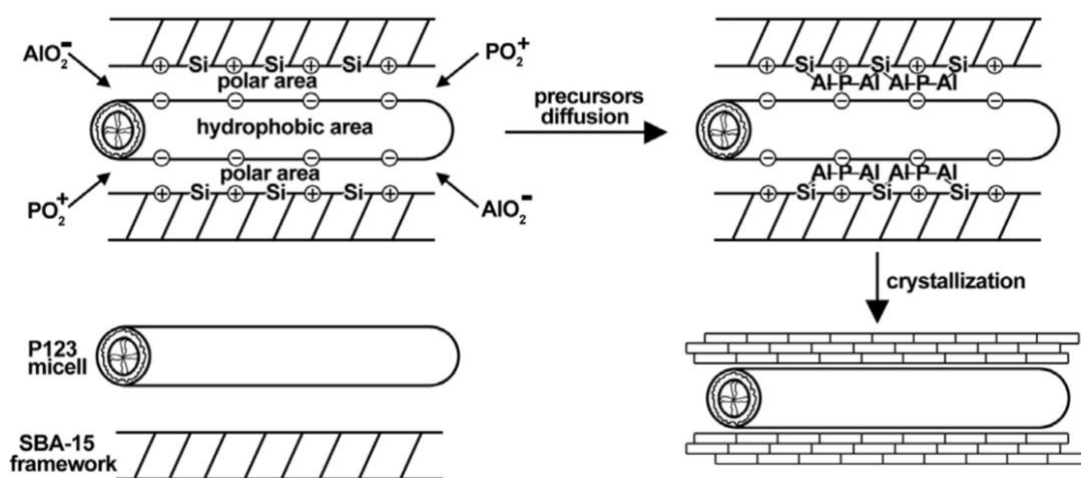


Figura 1.14. Illustrazione del meccanismo relativo alla sintesi del SAPO-34 stratificato.[29]

Nell'ambito delle sintesi "*bottom-up*", la profonda differenza a livello di composizione chimica, oltre che puramente morfologica, tra le classi di templanti "*hard*" e "*soft*" fa sì che vi siano notevoli differenze nei prodotti ottenibili dalle due diverse strategie sintetiche.

Per quanto concerne i metodi *hard template*, i principali vantaggi sono direttamente collegati alle caratteristiche dei templanti solidi impiegati. Solitamente, infatti, queste specie carboniose sono reperibili a basso costo e in alcuni casi possono anche essere ottenute da materiali organici di scarto. Inoltre, possiedono un'elevata inerzia chimica, che ne agevola l'impiego in condizioni di sintesi idrotermale. [4,18]

Nella maggior parte dei casi, tuttavia, le zeoliti gerarchiche sintetizzate avvalendosi di questa tipologia di templanti mostrano una minore organizzazione strutturale interna; esse sono quindi caratterizzate da una porosità secondaria avente un'ampia variabilità in termini di dimensione dei pori oltre che una scarsa interconnessione tra micro e mesopori. Quest'ultima caratteristica riveste un ruolo di primaria importanza nell'ottica di una potenziale applicazione pratica del materiale gerarchico.

Infatti, la sola presenza di meso o macropori secondari non è sufficiente per incentivare i fenomeni di trasferimento di massa all'interno del materiale; è fondamentale invece che vi sia una corretta disposizione ed interconnessione tra le due differenti porosità. I pori secondari devono essere direttamente accessibili, in modo tale che possano fungere da canali interni al materiale nei quali le molecole, una volta entrate, possano diffondere efficacemente verso il framework microporoso. [4,17]

Nei materiali sintetizzati mediante l'ausilio di templanti di tipo "*soft*" questo genere di problematiche risulta meno incidente. L'azione strutturante svolta da tensioattivi e polimeri all'interno del gel di sintesi, infatti, risulta essere maggiormente omogenea e controllabile in quanto la disposizione e il diametro dei pori introdotti sono direttamente correlate alla dimensione ed alla organizzazione spaziale delle micelle del tensioattivo o delle macromolecole polimeriche.

Un ulteriore vantaggio connesso a questo approccio sintetico consiste nella possibilità di impiegare agenti mesostrutturanti bifunzionali in grado di provvedere alla formazione del framework microporoso così come di assolvere alla funzione di confinamento spaziale necessaria alla generazione delle cavità più grandi. Templanti di questo genere consistono solitamente in molecole simmetriche dotate di lunghe catene alchiliche idrofobiche intervallate da porzioni cationiche composte da centri di ammonio quaternario, a loro volta collegati tra loro da corti linkers alchilici o aromatici. (Figura 1.15) [20–22]

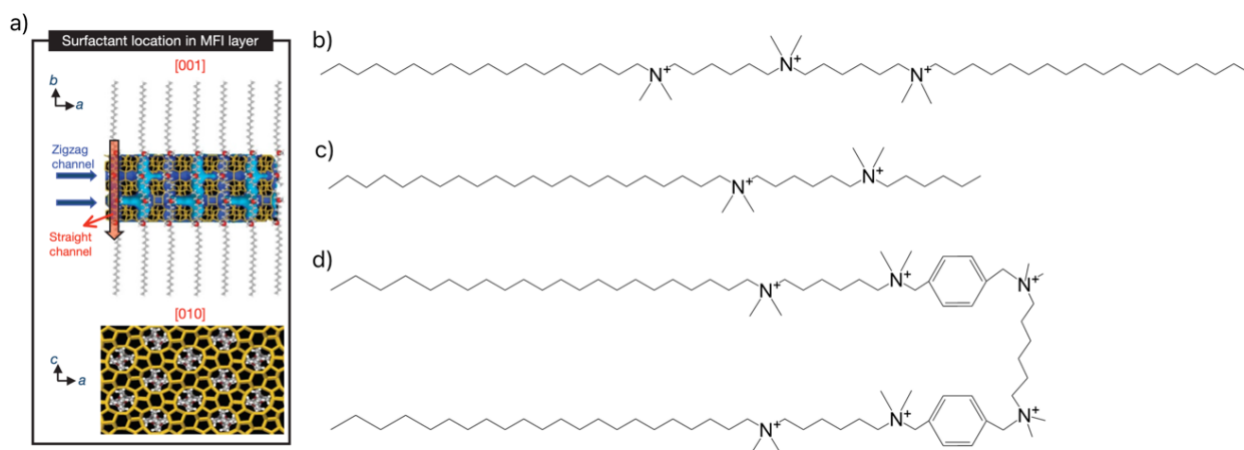


Figura 1.15. a) Illustrazione della struttura di un singolo elemento lamellare su scala nanometrica sintetizzato con l'impiego di tensioattivi bifunzionali. b) $C_{18}H_{37}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-C_{18}H_{37}$; c) $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}$; d) $[C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-(Me)_2Ph-N^+(CH_3)_2-C_3H_6]_2$. [20–22]

L'azione templante di questi tensioattivi può essere spiegata come segue. Le code idrofobiche prendono parte alla formazione di uno spesso strato apolare inaccessibile ai monomeri di crescita del reticolo zeolitico, portando alla formazione di una struttura lamellare mesoporosa; allo stesso tempo, le teste polari di ammonio quaternario agiscono efficacemente da SDA promuovendo la formazione del framework microporoso (Figura 1.15, a). [4,21,34]

Esistono però alcuni svantaggi associati all'utilizzo dei templanti di tipo "soft" che rendono irrealizzabile, ad oggi, l'impiego in ambito industriale di tali procedure sintetiche. Solitamente, infatti, si tratta di composti dal costo elevato, sintetizzati "su misura" per avere specifiche caratteristiche, il cui utilizzo è associato ad un maggiore impatto ambientale per via non solo del rischio ecologico intrinseco all'utilizzo di questa tipologia di molecole, ma anche alla scarsa sostenibilità del processo di calcinazione richiesto per la loro rimozione.[4] Quest'ultimo, infatti, oltre che richiedere grandi quantità di energia al fine di raggiungere e mantenere le elevate temperature, prossime ai $600^\circ C$, necessarie alla rimozione del templante, produce direttamente CO_2 , contribuendo all'immissione in atmosfera di gas serra.[18,35,36]

1.5 Tecniche post-sintetiche *Top-down*

Le sintesi di tipo *top-down* rappresentano una valida alternativa e negli ultimi anni hanno attratto notevole attenzione in quanto, non richiedendo l'impiego di reagenti costosi e difficilmente tollerabili dal punto di vista della sostenibilità, dimostrano maggiori potenzialità verso un possibile "*scale-up*" a livello industriale. [37] Il loro principale vantaggio risiede nell'economicità del trattamento post-sintetico con il quale è possibile ricavare una porosità secondaria, composta da macro e mesopori, all'interno di zeoliti ed alluminosilicati.

Questa tipologia di trattamenti, a differenza delle tecniche *bottom-up*, non interviene direttamente nella fase di formazione del materiale; di conseguenza, non necessita dell'impiego di alcun tipo di agente template ed agisce in maniera aspecifica sull'intera superficie del materiale. Per questo motivo, la porosità risultante non possiede ordine a lungo raggio e dimensione definita come nel caso delle sintesi template, ma si caratterizza per la sua disomogeneità.

I trattamenti post-sintetici si basano sulla possibilità di dissolvere parzialmente, in maniera più controllata possibile, una piccola frazione dell'intero framework microporoso del materiale, creando canali e cavità in un range dimensionale di poche decine di nanometri. Così facendo è possibile creare una vasta rete di meso e macropori, direttamente collegati ai micropori intrinseci alla struttura zeolitica, migliorando di conseguenza i fenomeni di diffusione di massa all'interno del materiale.

Le tecniche generalmente impiegate nei trattamenti *top-down* vengono anche definite come processi di "demetallazione", in quanto si basano sulla rimozione dal framework cristallino di atomi di metalli e semimetalli e sono essenzialmente di due tipologie: dealluminazione e desilicazione.

Si tratta di procedure di trattamento post-sintetico del materiale note sin dai primi anni 60. Il primo esempio di dealluminazione risale infatti al 1964 quando Barrer e Makki riuscirono a completare con successo la procedura di estrazione di ioni Al^{3+} da un campione di clinoptilolite naturale. Utilizzando una soluzione di acido cloridrico 1M e lavorando ad una temperatura di 373K ottennero una zeolite con un contenuto di alluminio inferiore del 65% rispetto a quella di partenza senza accusare una sensibile perdita di cristallinità. [38]

Sebbene il trattamento in soluzione acida sia stato il primo metodo descritto per effettuare la dealluminazione di zeoliti, in seguito ne furono sviluppati diversi con lo scopo di ottenere un maggior controllo del processo di demetallazione, in modo tale da limitare il più possibile l'amorfezza del materiale di partenza e ottenere zeoliti con specifici rapporti AlO_2/SiO_4 .

In quest'ottica si colloca il lavoro effettuato da Kerr nel 1968. Quest'ultimo studiò un nuovo approccio che non prevedeva l'uso di una soluzione acida, bensì l'impiego di una soluzione di EDTA (acido etilendiamminotetraacetico) il quale, agendo da complessante, permetteva l'estrazione di cationi di alluminio dal reticolo cristallino zeolitico. Con questa tecnica Kerr riuscì, per esempio, ad ottenere un grado di dealluminazione del 50% in un campione di zeolite NaY limitando i fenomeni di disgregazione del framework cristallino. [39,40]

Nel corso degli anni, con l'aumentare degli studi e delle sperimentazioni pratiche delle zeoliti, diventò sempre più chiaro come il rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ giocasse un ruolo fondamentale nel definire le caratteristiche chimico-fisiche delle zeoliti e degli alluminosilicati in generale. Da esso, infatti, dipendono fortemente proprietà quali la stabilità termica, il grado di idrofobicità e l'attività catalitica; pertanto, lo studio e l'implementazione di metodi atti alla modifica del quantitativo di alluminio all'interno delle zeoliti hanno consentito la diffusione e l'applicazione su vasta scala di questa tipologia di materiali. È ben noto, infatti, come a bassi valori del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ siano associati seri problemi di instabilità termica delle zeoliti, soprattutto se in presenza di acqua; una simile condizione si presenta come una forte limitazione se si considera la presenza quasi ubiquitaria di acqua nell'ambito dei processi industriali nei quali le zeoliti possono trovare applicazione.[41,42] Durante il processo di dealluminazione, l'estrazione di ioni Al^{3+} dal reticolo cristallino zeolitico avviene come conseguenza diretta dell'idrolisi dei legami Al-O-Si. Quest'ultima può essere ottenuta, oltre che per contatto con soluzione acide o complessanti, anche in seguito al trattamento della zeolite con vapore acqueo ad elevate temperature. [4,41–43] Durante questi processi, generalmente definiti di "steaming", il contatto tra il framework zeolitico e le molecole d'acqua derivanti dal vapore provoca l'idrolisi dei legami a ponte Al-O-Si e porta alla formazione di specie di alluminio extra-framework (EFAl).[42] Contestualmente si osserva la comparsa di vacanze nei siti da cui gli ioni Al^{3+} vengono estratti dalla struttura. [43] Si ritiene che la rimozione di ogni ione Al^{3+} comporti alterazioni ben localizzate sul reticolo cristallino del materiale, portando alla formazione di cavità caratterizzate dalla presenza di quattro silanoli di tipo "nest" che per via della reciproca vicinanza possono interagire tra loro mediante la formazione di legami ad idrogeno.[43] La parziale disgregazione del framework zeolitico che si registra durante i processi di dealluminazione può quindi essere sfruttata al fine di originare all'interno del materiale un sistema di porosità secondaria. Tuttavia, esistono alcune importanti limitazioni all'impiego di questi trattamenti per la preparazione di zeoliti gerarchiche. Il principale svantaggio associato a questa classe di trattamenti riguarda la tipologia di porosità che è possibile originare nel materiale; solitamente, infatti, i mesopori così ottenuti

dimostrano una grande disomogeneità in termini di forma e dimensioni e dal momento che sono localizzati in prossimità del sito di estrazione dell'alluminio, sono spesso isolati dall'esterno risultando di conseguenza inefficaci nell'aumentare i fenomeni di trasferimento di massa.[17] Inoltre, può capitare che le specie di alluminio extra-framework generate durante il processo di demetallazione rimangano intrappolate all'imboccatura dei pori, limitandone l'accessibilità.[41] Per ovviare ai problemi di occlusione dei pori dovuta alla presenza di specie EFAl è possibile eseguire ulteriori trattamenti con soluzione acide diluite.[41,42]

Anche in seguito a simili trattamenti però, il grado di interconnessione dei mesopori secondari rimane insufficiente in quanto, operando in condizioni blande, non è possibile ottenere un'ulteriore dealluminazione a livello del framework cristallino. D'altro canto, l'impiego di soluzioni acide maggiormente concentrate consentirebbe l'estrazione sia di specie EFAl sia di ioni Al^{3+} direttamente dal reticolo cristallino garantendo l'apertura di nuovi canali e di conseguenza una migliore interconnessione dei pori; questa via risulta però impedita in quanto si andrebbe incontro ad una dealluminazione troppo elevata, risultante in una forte alterazione della popolazione dei siti acidi presenti sulla superficie interna ed esterna del materiale.[41] Esiste infatti una profonda correlazione tra il numero e la forza dei siti acidi di Bronsted all'interno del reticolo zeolitico ed il rapporto Si^{4+}/Al^{3+} caratteristico del materiale.[10] Questa dipendenza ha molteplici spiegazioni: dal punto di vista quantitativo, il numero massimo teorico di siti acidi di Bronsted equivale al numero di cariche elettriche negative presenti nel reticolo e quindi al numero di cationi trivalenti (Al^{3+}), coinvolti nella formazione di legami Si-O-Al, presenti al suo interno. Per quanto riguarda invece la forza dei siti acidi, le variazioni rispetto al rapporto Si^{4+}/Al^{3+} derivano principalmente dalla variazione dell'affinità protonica del reticolo cristallino, la quale diminuisce al diminuire del contenuto di alluminio nello stesso.[10,16] Di conseguenza, la rimozione di atomi di alluminio dalla struttura zeolitica può risultare in: i) una diminuzione della concentrazione totale dei siti acidi, dovuta sia alla diretta distruzione degli stessi sia all'interazione degli ioni di alluminio espulsi dal reticolo con i rimanenti gruppi idrossilici a ponte caratteristici dei siti acidi di Bronsted; ii) un generale incremento nella forza acida dei BAS, dovuto all'interazione di questi ultimi con le specie EFAl generate nel corso della dealluminazione. È noto, infatti, che composti extra-framework dell'alluminio in grado di agire da acidi di Lewis, come $Al(OH)_3$ e $Al(OH)^{2+}$ possono interagire con gli ossigeni silossanici adiacenti agli idrossili acidi provocando un indebolimento del legame O-H e di conseguenza, l'aumento della forza acida del sito di bronsted; (Figura 1.16)[12,16,42]

iii) un cambiamento nella distribuzione spaziale dei siti acidi di forza differente, derivante dalla rimozione preferenziale di atomi di alluminio da specifiche posizioni nel framework. In particolare, l'acidità dei protoni presenti sulla superficie zeolitica risulta essere ridotta in presenza di ioni Al^{3+} nelle posizioni reticolari più prossime a loro; di conseguenza, un protone che ha un solo Al^{3+} nelle sue vicinanze appartiene ad un sito acido più forte, mentre, un protone circondato da ioni Al^{3+} appartiene ad un sito acido più debole. Per questa ragione, la rimozione disomogenea di cationi Al^{3+} può dare luogo alla comparsa di siti maggiormente acidi localizzati in porzioni preferenziali nel reticolo cristallino. [10,42]

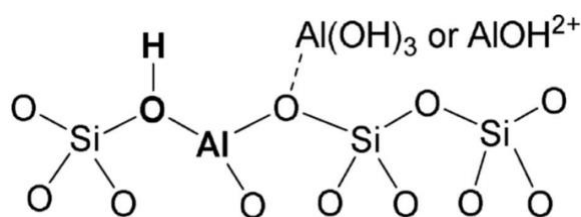


Figura 1.16. Schematizzazione dell'effetto sinergico tra un sito acido di Bronsted (BAS) e due tra le più comuni specie EFAI mononucleari. [12]

Considerata la complessità strutturale dei diversi framework zeolitici, simili eventualità non sono rare e dipendono, oltre che dalle caratteristiche topologiche del reticolo, anche dalle condizioni sperimentali del trattamento. In questo senso, un esempio è dato dalla risposta che si ottiene in seguito alla dealluminazione con vapore ad alta temperatura della zeolite H-ZSM5. È stato infatti dimostrato che, tra le 24 possibili posizioni reticolari non equivalenti occupate dai cationi di alluminio all'interno del reticolo monoclinico di questa zeolite, quelle in prossimità delle intersezioni dei canali porosi possiedono ioni Al^{3+} più labili e quindi particolarmente predisposti alla rimozione.[14] Sebbene in seguito ai trattamenti di dealluminazione si registri un lieve incremento della forza acida dei siti di Bronsted rimasti nel materiale e si assista alla comparsa di specie extra-framework in grado di agire da acidi di Lewis, le problematiche relative alla perdita di siti acidi e alla scarsa interconnessione dei mesopori ottenibili rendono queste tecniche, ad oggi, tutt'altro che ottimali nell'ottica della realizzazione di zeoliti gerarchiche.[4,36,41]

Una possibile alternativa è rappresentata dai processi di desilicizzazione, anch'essi appartenenti alla categoria degli approcci *top-down* al fine di introdurre un sistema di porosità secondaria nella struttura cristallina del materiale. I primi studi riguardo la rimozione di silicio da materiali zeolitici

risalgono alla fine degli anni '80 quando Aouali et al. indagarono riguardo alla stabilità in condizioni basiche di alcuni campioni di zeolite Y variamente dealluminati.[34,44] Tuttavia, a differenza di quanto avvenuto nel caso dei processi di dealluminazione, che riscossero sin da subito grande interesse dal momento che permettevano la preparazione di zeoliti con elevata stabilità idro-termica, i processi di desilicizzazione hanno iniziato ad essere studiati nel dettaglio solo in tempi più recenti.[34] La principale differenza rispetto alle tecniche di dealluminazione risiede nella modalità con la quale viene eseguita la rimozione di atomi dal reticolo cristallino. Nelle tecniche di desilicizzazione, infatti, si sfrutta la parziale instabilità del framework zeolitico in condizioni basiche piuttosto che acide, al fine di estrarre atomi di silicio dalla struttura cristallina. La procedura più comune per eseguire questa tipologia di trattamenti prevede di lasciare in contatto il materiale microporoso con una soluzione diluita di idrossido di sodio (NaOH), solitamente in concentrazione non superiore a 0,5 M, in condizioni di forte agitazione e blando riscaldamento; il trattamento viene condotto per un lasso di tempo variabile, compreso in un range che spazia tra le poche decine di minuti fino a superare, seppure raramente, le 10 ore nel caso dei substrati meno sensibili.[45],[46] Durante il procedere del trattamento, il contatto tra la zeolite e la soluzione alcalina porta, per mezzo dell'azione degli ioni idrossile (OH^-), all'idrolisi selettiva dei legami silossanici Si-O-Si e alla conseguente rimozione di Si dal framework zeolitico.[34,45] (Figura 1.17)[47–49]

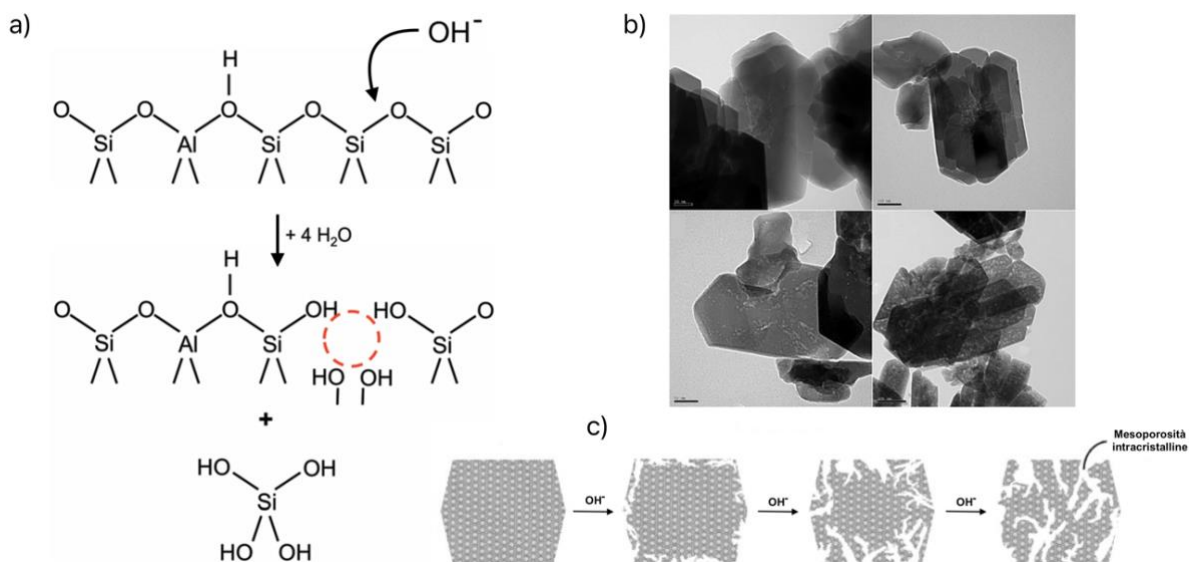


Figura 1.17. a) Rappresentazione dell'azione idrolitica degli ioni OH^- nei confronti dei legami silossanici Si-O-Si;[48] b) Immagini TEM di cristalli di zeolite H-ZSM-5 con crescente grado di desilicizzazione;[47] c) Illustrazione dei mesopori introdotti nel framework zeolitico.[49]

La necessità di un contatto diretto tra i legami idrolizzabili e gli ioni OH^- fa sì che le caratteristiche chimico-fisiche della zeolite, in grado di influenzare tale interazione, assumano un ruolo di fondamentale importanza nel definire l'efficacia del trattamento e quindi la possibilità di dirigere in maniera più controllata possibile l'introduzione della mesoporosità nel materiale. Tra tutte, il contenuto di alluminio all'interno del reticolo cristallino, così come la sua disposizione all'interno dello stesso, risulta essere quella più critica, tanto che, generalmente, è possibile individuare intervalli di rapporti Si/Al più o meno ottimali ai fini della desilicizzazione. Prendendo come modello la zeolite H-ZSM5, dotata di un reticolo di tipo MFI, è stato osservato come il rapporto Si/Al ottimale ai fini della desilicizzazione si attesti in valori compresi tra 25 e 50. Come è possibile osservare in Figura 1.18, Per valori inferiori a 15, infatti, l'elevata concentrazione di alluminio nel framework previene l'estrazione di atomi di Si portando ad una ridotta formazione di mesopori.[4] Viceversa, valori del rapporto Si/Al troppo elevati (ad esempio $\text{Si/Al} > 200$, nel caso di zeoliti dealluminate) portano ad una rimozione eccessiva ed incontrollata di silicio dal framework con una conseguente elevata dissoluzione del materiale, associata talvolta alla perdita di cristallinità nel materiale in favore di un suo carattere amorfo.[4,50-52]

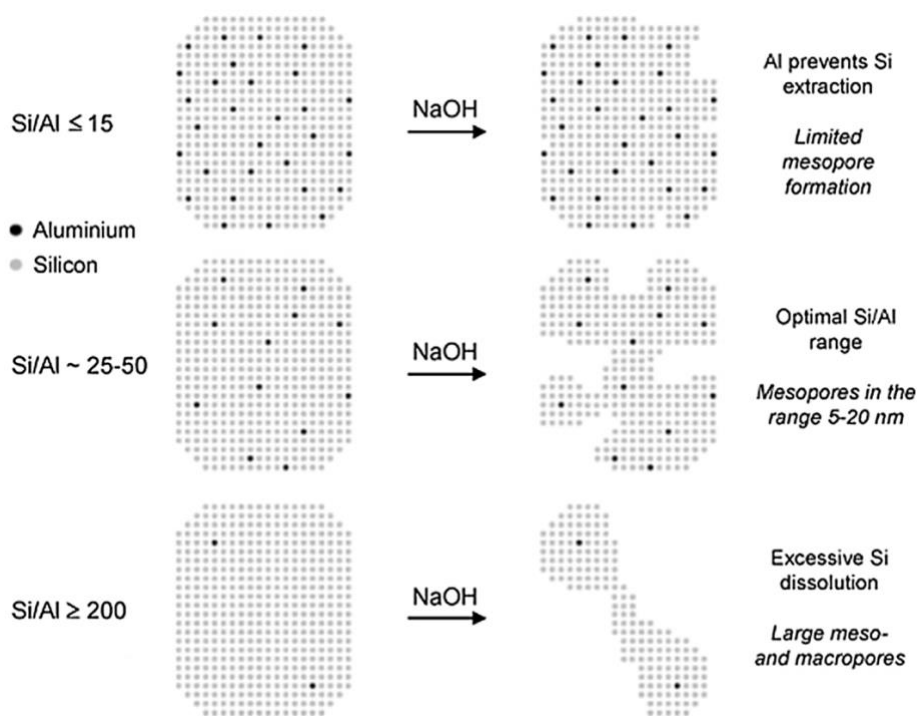


Figura 1.18. Rappresentazione schematica semplificata dell'influenza del contenuto di alluminio nel processo di desilicizzazione di una zeolite MFI con una soluzione di NaOH. [4]

L'influenza del contenuto di alluminio all'interno del framework zeolitico sull'azione del trattamento di desilicizzazione deriva principalmente dalla carica elettrica negativa che si sviluppa nel reticolo in presenza di specie tetraedriche (AlO_4)⁻. [50,51]

La presenza di siti carichi negativamente, infatti, essa genera una forte repulsione nei confronti degli ioni OH⁻ necessari per innescare l'idrolisi dei legami Si-O-Si proteggendo quindi il reticolo dall'azione della soluzione basica.[52],[50]

Per questo motivo, nell'ambito dei processi di desilicizzazione l'alluminio può essere considerato come un agente moderatore per il trattamento, dal momento che la sua presenza è associata alla comparsa di cariche negative localizzate che prevengono l'estrazione delle specie di silicio ad esse adiacenti.[34]

Gli effetti derivanti dalla presenza di alluminio nelle zeoliti sottoposte a desilicizzazione non si limitano semplicemente ad una mitigazione dell'intensità del trattamento stesso, ma possono comportare anche fenomeni di desilicizzazione disomogenea e ri-alluminazione; questi rendono maggiormente difficile la previsione degli esiti dei trattamenti sui differenti substrati zeolitici e di conseguenza la loro comprensione è di vitale importanza per l'identificazione delle corrette condizioni operative. [46,52]

Infatti, non solo la concentrazione ma anche la natura e la localizzazione delle diverse specie di alluminio rivestono un ruolo di primaria importanza nel definire le modalità con il quale la struttura zeolitica viene alterata dal trattamento alcalino.

In simili condizioni, il processo di formazione dei mesopori è associato alla dissoluzione di una porzione significativa del framework zeolitico e pertanto, è responsabile della rimozione sia di atomi di silicio che, anche se in misura minore, di atomi di alluminio. [52,53] Tuttavia, come riportato da Groen et al., per la desilicizzazione di campioni di zeolite H-ZSM5, solitamente nel filtrato derivante dal trattamento basico si registrano concentrazioni di alluminio inferiori a quelle attese sulla base del volume di materiale disciolto.[52,54] Secondo gli autori e in accordo con quanto riportato in letteratura, una simile evidenza potrebbe derivare da una parziale reintroduzione di alluminio nel framework zeolitico.[52,55–58]

I fenomeni di ri-alluminazione sono particolarmente evidenti nel trattamento di zeoliti derivanti da processi di dealluminazione in quanto sono enfatizzati dalla presenza di specie EFAI nel materiale anche se, in generale, sembrano dipendere principalmente dalla presenza di specie di alluminio disciolte nella soluzione alcalina. Sono infatti riportati casi in cui la ri-alluminazione del reticolo zeolitico in ambiente basico è stata incentivata unicamente dall'aggiunta di sali di ossidi di alluminio

alla soluzione come, per esempio, NaAlO_2 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. [55,59] In quest'ottica, può essere spiegata anche l'eventuale azione promotrice delle specie EFAI al fenomeno. Queste possono infatti essere in un primo momento disciolte, nelle condizioni di elevato pH (≈ 13) tipiche dell'inizio del trattamento e successivamente reintrodotte nel framework zeolitico quando il pH della soluzione raggiunge valori inferiori ($\approx 11-12$) in seguito al consumo di ioni OH^- nel processo di idrolisi.[52]

Le specie di alluminio reintrodotte sono solitamente collocate in prossimità della superficie del materiale, sia esterna che interna alle mesoporosità create nel corso della desilicazione, e pertanto dimostrano una elevata accessibilità. Questo tipo di deposizione preferenziale porta, inoltre, ad una maggiore concentrazione di alluminio sulla superficie esterna dei cristalliti zeolitici riducendone la suscettibilità verso l'intero processo di desilicazione. [52,59]

Per questo motivo, i processi di ri-alluminazione, oltre che moderare l'azione del trattamento basico possono generare casi di desilicazione disomogenea, in cui il "core" delle particelle cristalline risulta maggiormente alterato rispetto alla superficie.[55]

Dall'analisi della letteratura è possibile notare come, sebbene la reintroduzione di alluminio nel framework zeolitico sia una evidenza ben dimostrata per mezzo principalmente di analisi elementari XPS e ICP-OES, la natura specifica delle specie di alluminio reintrodotte non è ancora del tutto chiara.[52,55–58] L'ostacolo principale nei confronti di una loro corretta localizzazione e caratterizzazione è rappresentato dalla grande variabilità nella speciazione dell'alluminio all'interno dell'ambiente zeolitico eterogeneo.

Basandosi sul confronto di spettri derivanti dall'analisi MAS-NMR del nucleo ^{27}Al di zeoliti Y prima e dopo il trattamento basico, è stato possibile determinare che l'alluminio reintrodotta in ambiente alcalino si trova prevalentemente in uno stato tetraordinato.[55,57] Tuttavia, esistono pareri discordanti in merito al grado di integrazione di tali specie con il framework zeolitico ed alla possibilità che queste ultime possano contribuire all'acidità complessiva del materiale gerarchico. Per esempio, secondo quanto riportato da Perez et al., in seguito al trattamento di desilicazione si osserverebbe la comparsa di specie $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ parzialmente integrate nella struttura zeolitica, in grado di prendere parte sia all'acidità di Bronsted che di Lewis.[59]

Contrariamente, Pagis et al. identificano la causa della decrescita del rapporto Si/Al della superficie più esterna dei cristalli con la reintroduzione di specie $\text{Al}(\text{OSi})_4$ nel framework zeolitico. [55] Questa ipotesi è avvalorata dalla presenza di studi che riportano, sulla base di analisi FTIR, l'incremento della popolazione di siti acidi di Bronsted con struttura Si-(OH)-Al, in quanto, questi ultimi, sono associati alla presenza di Al nel reticolo cristallino.[52,60]

Tuttavia, come riportato da Tarach et al., è possibile che un incremento del segnale IR relativo a tali specie dipenda esclusivamente dalla maggiore concentrazione di alluminio nella zeolite desilicata e non comporti l'introduzione di nuovi idrossili a ponte.[56]

Questa disamina è sostenuta da osservazioni effettuate sul processo di deidrossilazione dei siti acidi relativi alle specie di alluminio parzialmente reintrodotte durante la desilicazione. Questi ultimi infatti, così come i gruppi Si-(OH)-Al preesistenti nel framework possono evolvere verso la formazione di siti di Lewis in seguito alla calcinazione del materiale eliminando una molecola d'acqua, ma lo fanno con un rapporto stechiometrico 1:1 piuttosto che 2:1.[56]

Un altro fattore determinante nella definizione dell'efficacia del processo di desilicazione è la tipologia di reticolo cristallino presente nella zeolite sottoposta al trattamento.

Alle diverse strutture zeolitiche esistenti, sono infatti associate caratteristiche topologiche differenti che possono portare a diversi gradi di stabilità nei confronti dell'azione idrolitica degli ioni OH⁻. [45,50]

Queste sono principalmente rappresentate dall'accessibilità dei canali interni al materiale, esprimibile in termini di numero di atomi compresi nella circonferenza dei micropori e numero di siti reticolari tetraedrici coinvolti in anelli a 4 o 5 atomi. [35,45,50]

L'accessibilità dei canali è una caratteristica che può determinare la severità del trattamento in quanto, influenzando sui fenomeni di trasferimento di massa dalla superficie esterna verso il centro dei cristalli, può promuovere o viceversa, limitare, la diffusione di ioni idrossile attraverso il materiale.[45]

Questa dipende non solo dalla larghezza dell'imboccatura dei canali ma anche dal loro grado di interconnessione, dallo sviluppo mono, bi o tridimensionale della struttura e dalla dimensione delle cavità poliedriche, quando presenti.

È stato osservato, per esempio, che zeoliti dalla struttura maggiormente aperta, con canali composti da anelli a 12 o 10 atomi e sviluppo tridimensionale come *BEA e MFI, a parità di rapporto Si/Al risentono maggiormente dell'azione del trattamento alcalino rispetto a zeoliti caratterizzate da uno sviluppo bidimensionale e dotate di una rete secondaria di canali più stretti, come MOR e FER.[45]

Tuttavia, per quanto il grado di accessibilità generale della struttura rappresenti un parametro utile a comprendere i differenti gradi di stabilità dimostrati dai diversi reticoli zeolitici, non è sufficiente per spiegare alcune eccezioni esistenti tra zeoliti con canali di dimensione comparabile. Inoltre, talvolta, si registrano differenze anche nella dipendenza temporale del grado di desilicazione così come nella dimensione dei mesopori creati. [61]

Si ritiene che simili difformità di comportamento nei confronti del trattamento di desilicazione possano derivare da differenze nella localizzazione dei tetraedri (AlO)₄⁻ all'interno delle diverse

strutture zeolitiche.[50] Infatti, quando gli atomi di Al in coordinazione tetraedrica sono costretti a partecipare ad anelli a 4 termini, essi risentono di una elevata tensione di legame che ne provoca una destabilizzazione e contestualmente, li predispone alla rimozione.

Di conseguenza, in strutture zeolitiche ricche di anelli a 4 termini si osserva un minore effetto protettivo sul framework nei confronti del trattamento di desilicizzazione da parte degli atomi di alluminio dal momento che la loro stabilità è ridotta.[50]

In figura 1.19a sono riportate tre differenti strutture zeolitiche al cui interno sono evidenziati i siti tetraedrici coinvolti in anelli a 4 termini.[50,62]

Come si può notare, nei reticoli di tipo CHA (chabasite) ogni atomo in coordinazione tetraedrica è coinvolto nella formazione di tre anelli a 4 termini e pertanto, le zeoliti appartenenti a questa classe topologica, come la H-SSZ13, risultano fortemente sensibili alla desilicizzazione. Questo risultato è in controtendenza con quanto atteso unicamente sulla base dell'accessibilità della struttura, dal momento che la chabasite possiede canali con circonferenze composte da solamente 8 atomi, caratteristica che, riducendo l'accessibilità, dovrebbe invece portare ad una sensibilità al trattamento minore.[50]

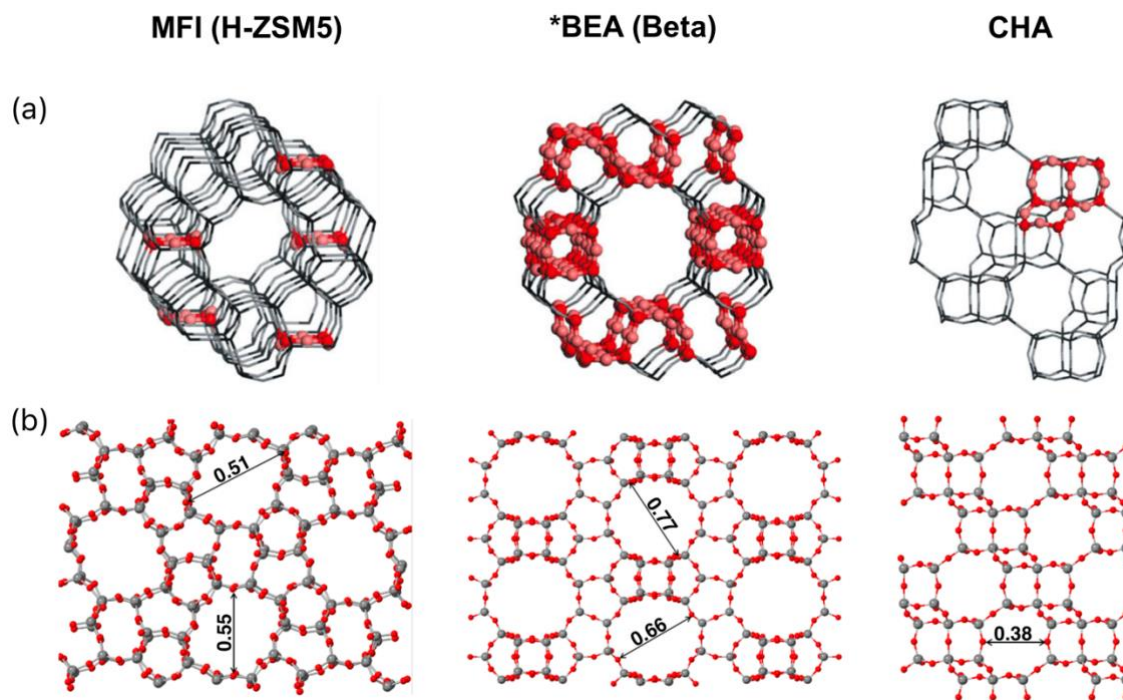


Figura 1.19. a) Illustrazione degli anelli a 4 termini all'interno dei reticoli cristallini e b) rappresentazione della struttura zeolitica di alcune tra le zeoliti più comuni. Le dimensioni dei pori di diametro maggiore sono indicate in nanometri (nm). Adattato da: [50,62]

In maniera analoga è possibile spiegare le differenze di comportamento tra le zeoliti con reticolo di tipo *BEA e quelle con struttura MFI, come la H-ZSM5.

Nel caso delle zeoliti *BEA il numero di atomi in coordinazione tetraedrica destabilizzati dalla tensione di legame raggiunge il 75% del totale mentre nei reticoli MFI questo valore si ferma al 17%. Di conseguenza, come riportato da Groen et al., in seguito al trattamento di desilicazione, le zeoliti di tipo *BEA accusano la comparsa di una maggiore superficie porosa secondaria; quest'ultima è caratterizzata da mesopori aventi dimensione minore del 70% rispetto a quanto osservato per le zeoliti MFI.

Per mezzo di analisi FT-IR eseguite sul filtrato basico recuperato in seguito al trattamento è stato ipotizzato che i pori di dimensioni minori possano derivare dalla rimozione di entità di materiale più piccole rispetto a quanto osservato in uguali condizioni per le zeoliti MFI.

Anche questo fenomeno potrebbe derivare dalla destabilizzazione dei domini tetraedrici di alluminio nel reticolo di tipo *BEA. È possibile, infatti, che in simili condizioni di instabilità, la dimensione delle porzioni di reticolo preservate dall'alluminio sia minore. [50,61]

La grande variabilità in termini di resistenza al processo di desilicazione dimostrata dai reticoli cristallini appartenenti alle diverse classi topologiche esistenti tra le zeoliti evidenzia l'importanza dello sviluppo di procedure differenziate e adattabili ai diversi contesti operativi. In quest'ottica, la composizione della soluzione alcalina gioca un ruolo di primaria importanza.

Durante il processo di desilicazione è possibile operare sia in presenza di basi inorganiche sia organiche. Nel caso di quest'ultime, tuttavia, data la loro minore reattività, per ottenere la formazione di una quantità significativa di mesopori è necessario operare in condizioni più severe, che implicano concentrazioni maggiori e temperature più elevate.[34]

Le basi organiche più comunemente utilizzate sono idrossidi d'ammonio quaternario come il TPAOH (idrossido di tetraetilammonio), il TPAOH ed il TBAOH. Il loro impiego è associato ad un rallentamento della cinetica del processo di desilicazione che risulta in una maggiore possibilità di controllo nell'evoluzione della porosità secondaria e in una minore perdita di superficie microporosa.[4]

Inoltre, il trattamento con questa tipologia di basi risulta essere meno selettivo nei confronti della rimozione del silicio rispetto a quello eseguito con NaOH e consente quindi di trattare zeoliti con rapporto Si/Al più elevato, le quali possiedono quindi un rischio di amorfizzazione più alto come conseguenza del minore effetto protettivo dell'alluminio. [4,34]

Il particolare comportamento dimostrato dagli idrossidi organici durante la desilicizzazione sembra derivare dalla capacità di quest'ultimi di liberare in soluzione specie cationiche TAA⁺ (tetraalchilammonio). Quest'ultime, infatti, interagendo con le porzioni anioniche del framework mediante forze di attrazione intermolecolari, possono agire da agenti protettivi nei confronti degli ioni OH⁻. [57]

Per questa ragione, spesso i cationi TAA⁺ vengono considerati alla stregua di agenti moderatori per il trattamento (PDA, *pore-directing agents*) e di conseguenza, aggiunti alle soluzioni di NaOH con l'obiettivo di ottenere miscele di trattamento in grado di agire rapidamente e in condizioni di blando riscaldamento ma in grado di preservare meglio la struttura microporosa zeolitica.[4,59] L'impiego di questa classe di basi consente anche di facilitare l'ottenimento delle zeoliti mesoporose nella forma protonata richiesta per le applicazioni catalitiche. Infatti, il trattamento con idrossidi organici introduce direttamente nel framework zeolitico i cationi di ammonio quaternario precursori degli ioni H⁺, che altrimenti andrebbero necessariamente inseriti attraverso un dispendioso passaggio sintetico aggiuntivo.

Tuttavia, anche considerando il risparmio garantito dalla possibilità di evitare la procedura di scambio cationico con NH₄NO₃, il problema principale associato all'impiego di idrossidi organici rimane il costo elevato rispetto a basi inorganiche come NaOH e Na₂CO₃. [4]

Indipendentemente dalla tipologia di base impiegata per il processo di desilicizzazione e all'utilizzo di eventuali PDA nel corso del trattamento, le zeoliti gerarchiche prodotte presentano solitamente una sensibile alterazione della popolazione dei siti acidi presenti sulla loro superficie. La rimozione di silicio dal framework porta infatti ad una perturbazione della rete di micropori in favore della formazione delle cavità mesoporose e, contestualmente, provoca una crescita della concentrazione di difetti strutturali con evidenti ripercussioni sull'accessibilità dei silanoli superficiali (Si-OH) e dei siti acidi di Bronsted. [63]

1.6 Utilizzo di molecole sonda per la caratterizzazione superficiale

Una tecnica efficace al fine di ottenere informazioni riguardo alla conformazione e alla concentrazione delle specie chimiche superficiali nelle zeoliti gerarchiche consiste nella caratterizzazione tramite spettroscopia FTIR coadiuvata dall'impiego di apposite molecole sonda adsorbite sulla superficie del materiale. La spettroscopia infrarossa si basa sull'iterazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia e nella variante FT-IR, si sfrutta un interferometro per

scandire tutte le frequenze presenti nella radiazione IR emessa dalla sorgente. Questa scansione è resa possibile da uno specchio mobile che, mediante il suo movimento, introduce una differenza di cammino ottico, causando interferenze costruttive o distruttive con il raggio riflesso da uno specchio fisso. Così facendo, si ottiene un interferogramma che rappresenta l'intensità della radiazione nel dominio del tempo. Attraverso l'applicazione della trasformata di Fourier, mediante un calcolatore, è possibile ottenere lo spettro infrarosso, che rappresenta, invece, l'andamento dell'intensità in funzione della frequenza. Da quest'ultimo è possibile ricavare informazioni riguardanti le specie chimiche presenti all'interno del materiale in esame. Queste, infatti, interagendo con la radiazione incidente, possono assorbire fotoni infrarossi a determinate frequenze (misurate nello spettro in numeri d'onda, $1/\nu$ [cm^{-1}]) e passare dallo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato; questo fenomeno fa sì che nello spettro di assorbimento risultante si formino segnali, sotto forma di picchi o a bande più allargate, direttamente riconducibili alle specie molecolari presenti nel materiale.

La variante FT-IR fornisce prestazioni migliori rispetto alla tecnica tradizionale e tra i principali vantaggi, vi è l'elevata velocità di scansione.[64] Questa, consente di eseguire molteplici acquisizioni in brevi lassi di tempo e si traduce in un rapporto segnale/rumore nettamente superiore. Altri vantaggi a livello strumentale risultano essere la netta riduzione delle quantità di luce diffusa e la presenza di potere risolutivo costante lungo tutta la scala di frequenze dello spettro IR.

L'analisi in spettroscopia infrarossa può essere integrata attraverso lo studio dell'interazione dei gruppi idrossile superficiali con determinate molecole sonda, aventi differenti proprietà chimico-fisiche, al fine di ottenere una più dettagliata caratterizzazione della superficie del materiale.[26]

L'interazione tra le molecole sonda e la superficie zeolitica genera infatti una perturbazione dello spettro IR di entrambe le parti coinvolte e consente di conseguenza di ricavare informazioni qualitative e quantitative rispetto ai siti acidi.[10] (Figura 1.20)

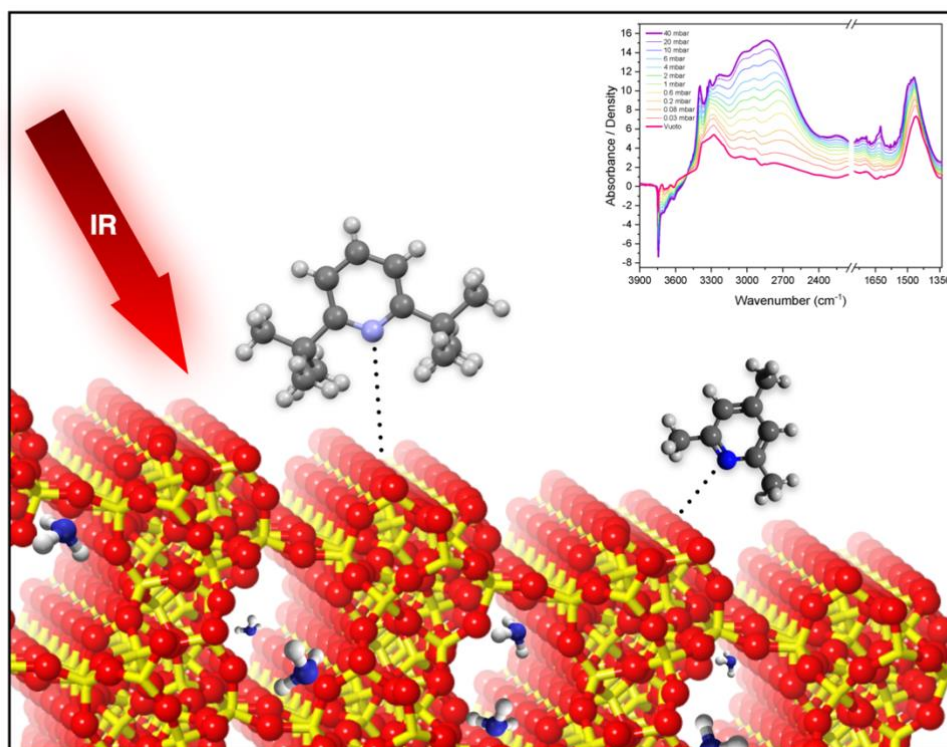


Figura 1.20. Illustrazione relativa all'interazione superficiale di alcune comuni molecole sonda impiegate per lo studio di materiali gerarchici. Nel riquadro in alto a destra è riportato un esempio di spettro FT-IR di un materiale sviluppato in ambito di tesi, elaborato in differenza.

Come discusso in precedenza, nella struttura zeolitica sussiste una grande varietà di siti idrossilici, che differiscono tra loro a seconda non solo della natura del sito tetraedrico dal quale si originano, ma anche sulla base delle differenti proprietà acide e del tipo di interazione esistente con le specie che compongono il loro intorno chimico. Inoltre, nel contesto di un materiale gerarchico anche il grado di accessibilità dei diversi siti assume un ruolo di primaria importanza e richiede pertanto di essere indagato.

In questo tipo di analisi si procede confrontando gli spettri IR ottenuti prima e dopo l'adsorbimento sulla superficie del materiale di un certo quantitativo di molecola sonda e valutando le eventuali differenze. I metodi utilizzati per la determinazione della forza acida mediante l'impiego di molecole sonda sono essenzialmente due.

Il metodo della coppia ionica si basa sulla protonazione di basi forti, tipicamente ammoniaca o piridina, che vengono inviate sottoforma di gas al campione; si monitorano quindi le diverse nuove bande generate dalla loro interazione con le specie superficiali esposte dal materiale. Il vantaggio principale di questo approccio risiede nel fatto che l'eventuale comparsa nello spettro IR del segnale

relativo alla base protonata permette di ottenere una prova inequivocabile della presenza di siti BAS. Inoltre, questa modalità di analisi consente anche l'identificazione di siti di adsorbimento debolmente acidi come, per esempio, le diverse tipologie di gruppi -OH superficiali.

I gruppi idrossilici possono trovarsi legati sia ad atomi di silicio che di alluminio, prendendo parte alla formazione rispettivamente di silanoli ed alluminoli, e possiedono segnali IR ben definiti a seconda della loro conformazione.[63]

Per quanto riguarda i silanoli, è possibile distinguerne diverse tipologie; a seconda che si trovino all'interno delle cavità porose o sulla superficie esterna del materiale vengono distinti in interni (SiOH_{int}) ed esterni (SiOH_{ext}), mentre, nel caso in cui più silanoli si trovino a coesistere in posizioni reticolari adiacenti, l'insorgere di interazioni di legame a idrogeno tra i gruppi ossidrilici porta alla formazione di silanoli vicinali e di tipo "nest" ($\text{SiOH}_{\text{nest}}$). (Figura 1.21)[65] Quest'ultimi possono essere considerati alla stregua di difetti puntuali del reticolo cristallino dove quattro atomi di idrogeno, legati a loro volta ad altrettanti atomi di ossigeno, sostituiscono un atomo di Si in coordinazione tetraedrica.[50]

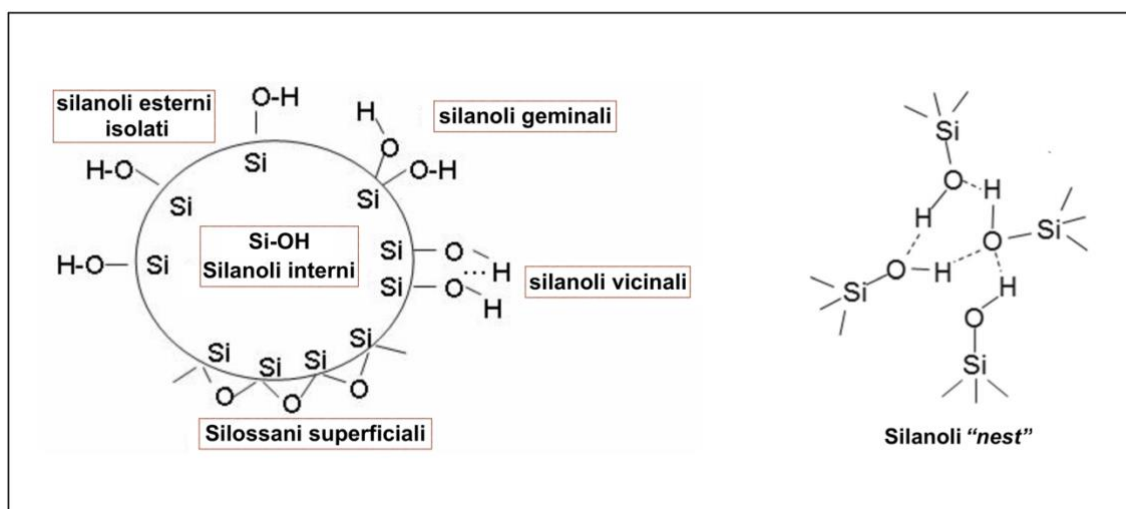


Figura 1.21. Illustrazione delle differenti tipologie di silanoli presenti in materiali zeolitici.

Adattato da: [65]

Anche la presenza di gruppi -OH legati ad atomi di alluminio nei materiali zeolitici è ampiamente documentata.[12,13,50,63,66] Questi, a differenza di quanto avviene nel caso del silicio, possono essere localizzati sia su ioni Al^{3+} appartenenti al reticolo cristallino, come nel caso degli alluminoli (Al-OH), che in specie di alluminio extra-framework.[10]

Malgrado l'impiego di sonde basiche consenta di ottenere riscontri utili all'identificazione dei diversi siti idrossilici sopracitati, a causa della mancanza di una caratteristica spettrale direttamente proporzionale alla forza di interazione sonda-substrato, questa metodologia non permette di misurare in maniera quantitativa la forza acida. Per farlo, risulta necessario combinare l'uso di più basi differenti o servirsi di esperimenti di desorbimento a temperatura variabile.

Contrariamente, con il metodo del legame ad idrogeno, è possibile misurare quantitativamente la forza acida dei diversi idrossili presenti nel framework zeolitico. Questo approccio si basa sull'interazione tra l'idrossile acido ed una base debole, solitamente monossido di carbonio (CO). Come risultato di tale interazione, l'ordine di legame del legame O-H decresce e la rispettiva banda IR per il modo vibrazionale di stretching subisce uno spostamento nello spettro verso numeri d'onda inferiori in maniera proporzionale alla forza acida del sito di adsorbimento.[67] Per quanto il CO, in virtù della sua moderata basicità e per via delle sue favorevoli caratteristiche spettroscopiche, risulti una molecola sonda eccellente per lo svolgimento di analisi puramente quantitative, il suo ridotto diametro cinetico lo rende inadatto per la discriminazione dei siti acidi in base alla loro posizione nel reticolo cristallino. Di contro, mediante l'impiego di molecole sonda dotate di maggiore ingombro sterico, l'analisi FTIR può essere anche impiegata per valutare l'accessibilità dei siti acidi presenti nel materiale e di conseguenza, per verificare l'effettiva presenza di sistemi di porosità secondarie nelle zeoliti gerarchiche. In questo ambito le piridine sostituite risultano essere largamente utilizzate in quanto, in virtù del loro elevato diametro cinetico, risultano in grado di interagire selettivamente con i siti acidi presenti all'interno di meso e macropori. (figura 1.22)

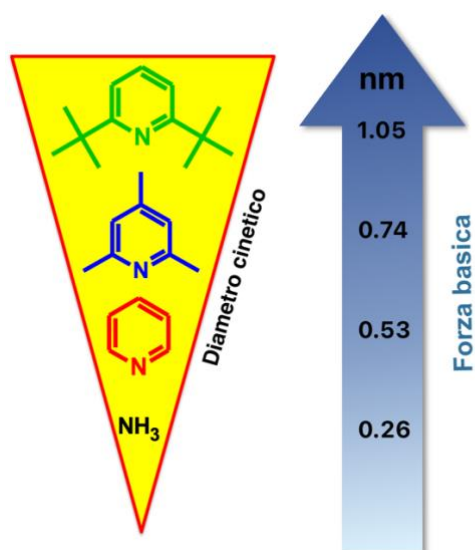


Figura 1.22. Rappresentazione schematica di alcune delle molecole sonda basiche ad oggi maggiormente utilizzate per la caratterizzazione dei siti acidi sulla superficie di alluminosilicati porosi.

Solitamente, per ottenere uno studio esaustivo della superficie di una zeolite gerarchica, risulta necessario avvalersi di più di una di queste molecole sonda, in modo tale da valutare la differente accessibilità dei siti acidi. Per esempio, la piridina può penetrare nei micropori della maggior parte delle zeoliti cataliticamente rilevanti poiché il suo diametro cinetico risulta essere pari a 0,53 nm e per questo motivo viene impiegata, così come l'ammoniaca, per l'identificazione dei siti BAS e LAS presenti sulla totalità della superficie del materiale.[10] Molecole più ingombranti, invece, come la collidina (2,4,6-trimetilpiridina) e la 2,6-di-tert-butilpiridina hanno un accesso limitato ai micropori e vengono perciò utilizzate per valutare la popolazione dei siti acidi collocati al di fuori delle cavità microporose.

Ad esempio, Gianotti et al., hanno dimostrato l'efficacia di questa tecnica di caratterizzazione superficiale per quanto riguarda l'analisi della variazione della popolazione dei siti acidi in una zeolite H-ZSM5 commerciale in seguito ad un trattamento di desilicazione.[63]

In questo caso, la presenza di drastico incremento della banda IR a 1638 cm^{-1} , relativa alla forma protonata della collidina (2,4,6-TMPH⁺) sul campione desilicato in condizione basiche, ha permesso di stabilire con certezza l'efficacia del trattamento nello sviluppo di mesoporosità secondarie. Infatti, la collidina, essendo caratterizzata da un diametro cinetico di 7.4 nm, risulta troppo voluminosa per poter diffondere nei canali microporosi tipici delle zeoliti e pertanto, un eventuale incremento nell'intensità della banda IR relativa alla sua interazione con i siti BAS prova l'effettiva introduzione di mesoporosità all'interno del framework.[63]

1.7 Obiettivi di tesi

In questo lavoro di tesi sono stati sperimentati due differenti approcci per la produzione di zeoliti gerarchiche. In accordo con le metodologie di tipo *top-down*, l'efficacia del trattamento di desilicazione in ambiente basico, eseguito in tre diverse condizioni, è stata studiata su 3 differenti zeoliti, di cui due di origine sintetica ed uno di provenienza naturale.

Per quanto riguarda i materiali sintetici, sono state selezionate due tra la più comuni zeoliti commerciali, la ZSM-5 e la USY (*Ultra Stable Y*), caratterizzate entrambe da un rapporto $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ e dotate rispettivamente di reticoli cristallini di tipo (MFI) e (FAU); l'impiego di materiali con differenti strutture cristalline ma medesimo rapporto Si/Al ha permesso di valutare l'influenza delle caratteristiche morfologiche sull'efficacia del trattamento di desilicazione e di conseguenza,

sull'introduzione controllata di un sistema di mesoporosità secondario all'interno dei materiali microporosi di partenza. Come terzo campione, invece, con l'obiettivo di valutare le eventuali differenze nell'efficacia del trattamento tra materiali sintetici e non, è stata selezionata una clinoptilolite naturale, contraddistinta da un di reticolo cristallino di tipo (HEU).

Parallelamente, secondo un approccio *bottom-up*, è stata eseguita la sintesi di due differenti silicoalluminofosfati SAPO-34 gerarchici avvalendosi di una strategia sintetica di tipo *one-pot* e impiegando, a seconda dei casi, dell'MCM-41 e della SBA-15 non calcinati come unica fonte di silicio e di agente mesostrutturante.

Tutti i materiali gerarchici sintetizzati sono stati in seguito sottoposti a procedure di caratterizzazione volte a verificare il mantenimento delle caratteristiche topologiche proprie dei diversi reticoli cristallini così come l'effettiva introduzione di mesopori all'interno degli stessi. Per lo studio delle caratteristiche strutturali e tessiturali sono state impiegate rispettivamente tecniche di analisi di diffrazione ai raggi X (XRPD) e di fisisorbimento di N₂ a 77K, mentre per valutare il comportamento dei differenti materiali in condizioni di temperatura crescente, è stata sfruttata l'analisi TGA. Inoltre, una dettagliata caratterizzazione spettroscopica (FT-IR) coadiuvata dall'impiego di molecole sonda è stata eseguita per ottenere informazioni sia qualitative che quantitative riguardo all'accessibilità ed alla concentrazione dei diversi siti acidi superficiali.

1.8 Bibliografia

- (1) Flanigen, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 11–35.
- (2) Pérez-Botella, E.; Valencia, S.; Rey, F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (24), 17647–17695.
- (3) Masters, A. F.; Maschmeyer, T. Zeolites - From Curiosity to Cornerstone. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142* (2–3), 423–438.
- (4) Jia, X.; Khan, W.; Wu, Z.; Choi, J.; Yip, A. C. K. Modern Synthesis Strategies for Hierarchical Zeolites: Bottom-up versus Top-down Strategies. *Adv. Powder Technol.* **2019**, *30* (3), 467–484.
- (5) Rabo, J. A.; Schoonover, M. W. Early Discoveries in Zeolite Chemistry and Catalysis at Union Carbide, and Follow-up in Industrial Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *222* (1–2), 261–275.
- (6) Mgbemere, H. E.; Ekpa, I. C.; Lawal, G. I.; Ekpe, I. C.; Lawal, G. I. Zeolite Synthesis, Characterisation and Application Areas: A Review. *Int. Res. J. Environ. Sci.* **2017**, *6* (10), 45–59.
- (7) Rinaldi, R.; Schüth, F. Design of Solid Catalysts for the Conversion of Biomass. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (6), 610–626.
- (8) Kianfar, E.; Mahler, A. Zeolites: Properties, Applications, Modification and Selectivity. *Zeolites: Advances in Research and Applications*, 1. **2020**, No. April.
- (9) Bhoomi, R.; Maerz, B. Badger Ethylbenzene Technology (Case Study). *Ind. Arene Chem. Mark. Technol. Sustain. Process. Cases Stud. Aromat. Commod. Vol. 1-4* **2023**, *2*, 645–671.
- (10) Palčić, A.; Valtchev, V. Analysis and Control of Acid Sites in Zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *606* (May 2020), 117795.
- (11) Geer, M. F.; Mazzuca, J.; Smith, M. D.; Shimizu, L. S. Short, Strong Halogen Bonding in Co-Crystals of Pyridyl Bis-Urea Macrocycles and Iodoperfluorocarbons. *CrystEngComm* **2013**, *15* (46), 9923–9929.
- (12) Li, G.; Pidko, E. A. The Nature and Catalytic Function of Cation Sites in Zeolites: A Computational Perspective. *ChemCatChem* **2019**, *11* (1), 134–156.
- (13) Holm, M. S.; Svelle, S.; Joensen, F.; Beato, P.; Christensen, C. H.; Bordiga, S.; Bjørgen, M. Assessing the Acid Properties of Desilicated ZSM-5 by FTIR Using CO and 2,4,6-Trimethylpyridine (Collidine) as Molecular Probes. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *356* (1), 23–30.
- (14) Holzinger, J.; Beato, P.; Lundegaard, L. F.; Skibsted, J. Distribution of Aluminum over the Tetrahedral Sites in ZSM-5 Zeolites and Their Evolution after Steam Treatment. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (27), 15595–15613.
- (15) Bordiga, S.; Groppo, E.; Agostini, G.; Van Bokhoven, J. A.; Lamberti, C. Reactivity of Surface Species in Heterogeneous Catalysts Probed by in Situ X-Ray Absorption Techniques. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (3), 1736–1850.
- (16) Derouane, E. G.; Védrine, J. C.; Ramos Pinto, R.; Borges, P. M.; Costa, L.; Lemos, M. A. N. D. A.; Lemos, F.; Ramôa Ribeiro, F. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2013**, *55* (4), 454–515.

- (17) Mitchell, S.; Pinar, A. B.; Kevin, J.; Crivelli, P.; Kärger, J.; Pérez-Ramírez, J. Structural Analysis of Hierarchically Organized Zeolites. *Nat. Commun.* **2015**, *6*.
- (18) Maghfirah, A.; Ilmi, M. M.; Fajar, A. T. N.; Kadja, G. T. M. A Review on the Green Synthesis of Hierarchically Porous Zeolite. *Mater. Today Chem.* **2020**, *17*.
- (19) Sun, D.; Sun, L.; Luo, M.; Gou, Z. One-Pot Preparation of 3-Hydroxymethyl 2,5-Diketopiperazine for Total Synthesis of Peticinnamin E. *Asian J. Chem.* **2011**, *23* (11), 5169–5170.
- (20) Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. Stable Single-Unit-Cell Nanosheets of Zeolite MFI as Active and Long-Lived Catalysts. *Nature* **2009**, *461* (7261), 246–249.
- (21) Möller, K.; Bein, T. Pores within Pores - How to Craft Ordered Hierarchical Zeolites. *Science (80-.)*. **2011**, *333* (6040), 297–298.
- (22) Möller, K.; Bein, T. Mesoporosity – a New Dimension for Zeolites. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 3689–3707.
- (23) Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Peral, A. Catalytic Cracking of Polyethylene over Zeolite Mordenite with Enhanced Textural Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *85* (1–2), 352–358.
- (24) Raja, R.; Potter, M. E.; Newland, S. H. Predictive Design of Engineered Multifunctional Solid Catalysts. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (45), 5940–5957.
- (25) Gianotti, E.; Manzoli, M.; Potter, M. E.; Shetti, V. N.; Sun, D.; Paterson, J.; Mezza, T. M.; Levy, A.; Raja, R. Rationalising the Role of Solid-Acid Sites in the Design of Versatile Single-Site Heterogeneous Catalysts for Targeted Acid-Catalysed Transformations. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (5), 1810–1819.
- (26) Miletto, I.; Paul, G.; Chapman, S.; Gatti, G.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Mesoporous Silica Scaffolds as Precursor to Drive the Formation of Hierarchical SAPO-34 with Tunable Acid Properties. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (41), 9952–9961.
- (27) Gao, L.; Miletto, I.; Ivaldi, C.; Paul, G.; Marchese, L.; Coluccia, S.; Jiang, F.; Gianotti, E.; Pera-Titus, M. Rational Design of Bifunctional Hierarchical Pd/SAPO-5 for the Synthesis of Tetrahydrofuran Derivatives from Furfural. *J. Catal.* **2021**, *397*, 75–89.
- (28) Verboekend, D.; Milina, M.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical Silicoaluminophosphates by Postsynthetic Modification: Influence of Topology, Composition, and Silicon Distribution. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (15), 4552–4562.
- (29) Liu, Y.; Wang, L.; Zhang, J.; Chen, L.; Xu, H. A Layered Mesoporous SAPO-34 Prepared by Using as-Synthesized SBA-15 as Silica Source. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *145* (1–3), 150–156.
- (30) Kang, E. A.; Kim, T. W.; Chae, H. J.; Kim, M.; Jeong, K. E.; Kim, J. W.; Kim, C. U.; Jeong, S. Y. Synthesis of Mesoporous SAPO-34 Zeolite from Mesoporous Silica Materials for Methanol to Light Olefins. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13* (11), 7498–7503.
- (31) Ali, D.; Zeiger, C. R.; Azim, M. M.; Lein, H. L.; Mathisen, K. Evaluation of Surfactant Templates for One-Pot Hydrothermal Synthesis of Hierarchical SAPO-5. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *306* (April), 110364.
- (32) Miletto, I.; Ivaldi, C.; Paul, G.; Chapman, S.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Hierarchical SAPO-34 Architectures with Tailored Acid Sites Using Sustainable Sugar Templates. *ChemistryOpen* **2018**, *7* (4), 297–301.
- (33) Zhu, J.; Cui, Y.; Wang, Y.; Wei, F. Direct Synthesis of Hierarchical Zeolite from a Natural Layered Material. *Chem. Commun.* **2009**, No. 22, 3282–3284.

- (34) Kerstens, D.; Smeyers, B.; Van Waeyenberg, J.; Zhang, Q.; Yu, J.; Sels, B. F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (44), 1–47.
- (35) Wardani, M. K.; Kadja, G. T. M.; Fajar, A. T. N.; Subagio; Makertihartha, I. G. B. N.; Gunawan, M. L.; Suendo, V.; Mukti, R. R. Highly Crystalline Mesoporous SSZ-13 Zeolite Obtained via Controlled Post-Synthetic Treatment. *RSC Adv.* **2019**, *9* (1), 77–86.
- (36) Verboekend, D.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical γ and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (5), 916–928.
- (37) Maghfirah, A.; Susanti, Y.; Fajar, A. T. N.; Mukti, R. R.; Kadja, G. T. M. The Role of Tetraalkylammonium for Controlling Dealumination of Zeolite γ in Acid Media. *Mater. Res. Express* **2019**, *6* (9).
- (38) Barrer, R. M.; Makki, M. B. Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite. *Can. J. Chem.* **1964**, *42* (6), 1481–1487.
- (39) Kerr, G. T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. V. Preparation of Aluminum-Deficient Faujasites. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72* (7), 2594–2596.
- (40) Lutz, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties - A Case Revisited. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*.
- (41) Dong, P.; Zhang, J.; Li, T.; Wang, C.; Xu, J.; Wang, T.; Yue, Y.; Jiang, L.; Bao, X. Dealumination of Y Zeolite through an Economic and Eco-Friendly Defect-Engineering Strategy. *AIChE J.* **2023**, *69* (9), 1–15.
- (42) Heard, C. J.; Grajciar, L.; Uhlík, F.; Shamzhy, M.; Opanasenko, M.; Čejka, J.; Nachtigall, P. Zeolite (In)Stability under Aqueous or Steaming Conditions. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (44), 1–29.
- (43) Sun, J.; Fang, H.; Ravikovitch, P. I.; Sholl, D. S. Understanding Dealumination Mechanisms in Protonic and Cationic Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (1), 668–676.
- (44) Chérif-Aouali, L.; Teanjan, J.; Dereigne, A.; Tougne, P.; Delafosse, D. Structural Evolution of Dealuminated Y Zeolites during Various Chemical Treatments. *Zeolites* **1988**, *8* (6), 517–522.
- (45) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Mouljin, J. A.; Pérez-Ramírez, J. On the Introduction of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites upon Desilication in Alkaline Medium. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69* (1–2), 29–34.
- (46) Silaghi, M. C.; Chizallet, C.; Raybaud, P. Challenges on Molecular Aspects of Dealumination and Desilication of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *191*, 82–96.
- (47) Da Silva, L. S.; Araki, C. A.; Marcucci, S. M. P.; Da Silva, V. L. dos S. T.; Arroyo, P. A. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 Zeolites with Different Crystal Sizes: Effect on Acidity and Mesoporous Initiation. *Mater. Res.* **2019**, *22* (2).
- (48) Gounder, R. Hydrophobic Microporous and Mesoporous Oxides as Brønsted and Lewis Acid Catalysts for Biomass Conversion in Liquid Water. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (9), 2877–2886.
- (49) Pérez-Ramírez, J.; Abelló, S.; Bonilla, A.; Groen, J. C. Tailored Mesoporosity Development in Zeolite Crystals by Partial Detemplation and Desilication. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (1), 164–172.
- (50) Sommer, L.; Mores, D.; Svelle, S.; Stöcker, M.; Weckhuysen, B. M.; Olsbye, U. Mesopore Formation in Zeolite H-SSZ-13 by Desilication with NaOH. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132* (3), 384–394.
- (51) Yang, S.; Yu, C.; Yu, L.; Miao, S.; Zou, M.; Jin, C.; Zhang, D.; Xu, L.; Huang, S. Bridging Dealumination and Desilication for the Synthesis of Hierarchical MFI Zeolites. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (41), 12553–

12556.

- (52) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11* (17), 4983–4994.
- (53) Abelló, S.; Bonilla, A.; Pérez-Ramírez, J. Mesoporous ZSM-5 Zeolite Catalysts Prepared by Desilication with Organic Hydroxides and Comparison with NaOH Leaching. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *364* (1–2), 191–198.
- (54) Groen, J. C.; Jansen, J. C.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (35), 13062–13065.
- (55) Pagis, C.; Morgado Prates, A. R.; Bats, N.; Tuel, A.; Farrusseng, D. High-Silica Hollow γ Zeolite by Selective Desilication of Dealuminated NaY Crystals in the Presence of Protective Al Species. *CrystEngComm* **2018**, *20* (11), 1564–1572.
- (56) Tarach, K. A.; Góra-Marek, K.; Martínez-Triguero, J.; Melián-Cabrera, I. Acidity and Accessibility Studies of Desilicated ZSM-5 Zeolites in Terms of Their Effectiveness as Catalysts in Acid-Catalyzed Cracking Processes. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (4), 858–873.
- (57) Gackowski, M.; Tarach, K.; Kuterasiński, Ł.; Podobiński, J.; Sulikowski, B.; Datka, J. Spectroscopic IR and NMR Studies of Hierarchical Zeolites Obtained by Desilication of Zeolite Y: Optimization of the Desilication Route. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *281* (March), 134–141.
- (58) Sadowska, K.; Wach, A.; Olejniczak, Z.; Kuśtrowski, P.; Datka, J. Hierarchic Zeolites: Zeolite ZSM-5 Desilicated with NaOH and NaOH/Tetrabutylamine Hydroxide. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *167*, 82–88.
- (59) Verboekend, D.; Pérez-Ramírez, J. Desilication Mechanism Revisited: Highly Mesoporous All-Silica Zeolites Enabled through Pore-Directing Agents. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (4), 1137–1147.
- (60) G. Lietz, K. H. Schnabel, Ch. Peuker, Th. Gross, W. Storek, and J. V. Modifications of H-ZSM-5 Catalysts by NaOH Treatment. *Journal of catalysis* 1993, pp 562–568.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1242>.
- (61) Groen, J. C.; Abelló, S.; Villaescusa, L. A.; Pérez-Ramírez, J. Mesoporous Beta Zeolite Obtained by Desilication. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114* (1–3), 93–102.
- (62) Toops, T. J.; Binder, A. J.; Kunal, P.; Kyriakidou, E. A. Trapping Materials under Realistic Exhaust Conditions. *Catalysts* **2021**, *11*, 449.
- (63) Erigoni, A.; Newland, S. H.; Paul, G.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Creating Accessible Active Sites in Hierarchical MFI Zeolites for Low-Temperature Acid Catalysis. *ChemCatChem* **2016**, *8* (19), 3161–3169.
- (64) Mohamed, M. A.; Jaafar, J.; Ismail, A. F.; Othman, M. H. D.; Rahman, M. A. *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*; Elsevier B.V., 2017.
- (65) Ek, S.; Iiskola, E. I.; Niinistö, L. *Atomic Layer Deposition of Amino-Functionalized Silica Surfaces Using N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilane as a Silylating Agent*; 2004; Vol. 108.
- (66) Sharbini Kamaluddin, H.; Gong, X.; Ma, P.; Narasimharao, K.; Dutta Chowdhury, A.; Mokhtar, M. Influence of Zeolite ZSM-5 Synthesis Protocols and Physicochemical Properties in the Methanol-to-Olefin Process. *Mater. Today Chem.* **2022**, *26*.
- (67) Chakarova, K.; Hadjiivanov, K. H-Bonding of Zeolite Hydroxyls with Weak Bases: FTIR Study of CO and N₂ Adsorption on H-D-ZSM-5. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (11), 4806–4817.

Capitolo 2: Zeolite H-ZSM5

2.1 – La zeolite H-ZSM-5

La zeolite ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil 5) è un alluminosilicato microporoso dotato di un reticolo cristallino di tipo MFI (Mobil Tipe Five) brevettato nel 1972 dalla Mobil Oil Corporation.[1] Il reticolo di questa tipologia di zeoliti è costruito attorno ad una unità strutturale fondamentale denominata “pentasil”, composta da otto anelli a 5 termini uniti tra loro.

L’arrangiamento spaziale di più unità pentasil (Figura 2.1, a) consente la formazione di strutture cave (cavità MFI) (Figura 2.1, b) che per ripetizione periodica nelle tre dimensioni portano alla formazione dell’intero reticolo cristallino (Figura 2.1, c).

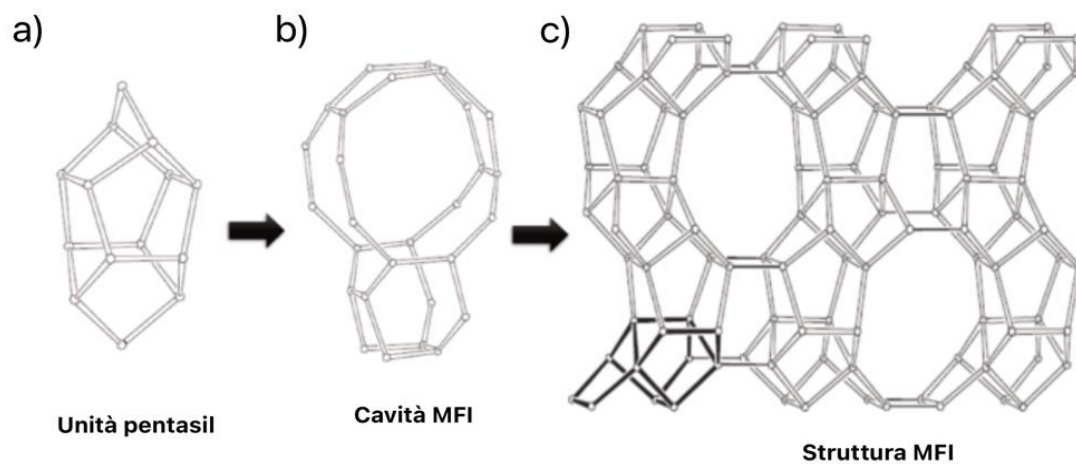


Figura 2.1. Rappresentazione dell’unità strutturale pentasil (a), delle cavità MFI (b) e della struttura tipica del reticolo cristallino MFI (c). Adattata da [1]

La presenza di cavità derivanti dall’assemblaggio delle unità fondamentali di pentasil fa sì che nel reticolo MFI si trovino due differenti famiglie di canali che si sviluppano parallelamente a due direzioni cristallografiche perpendicolari. (Figura 2.2)

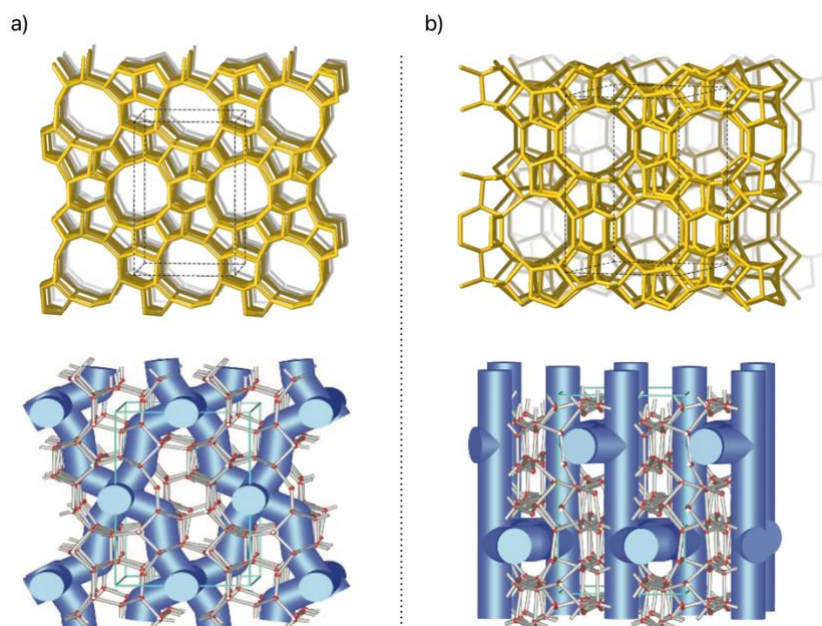


Figura 2.2. Rappresentazione schematica del reticolo cristallino e dei canali interni della zeolite H-ZSM5. a) Visuale lungo la direzione cristallografica [010]; b) Visuale lungo la direzione [100]. Adattata da: [2,3]

I canali che corrono lungo la direzione [010] presentano un andamento rettilineo ed una sezione ellittica composta da un anello a 10 atomi con dimensioni di 0,53 x 0,56 nm. Il secondo sistema di canali, invece, si sviluppa lungo la direzione cristallografica [100] e pur presentando anch'esso una sezione ellittica presenta alcune differenze a livello morfologico. Esso è infatti caratterizzato da canali con andamento sinusoidale, anche definito a zig-zag, che presentano un'apertura di 0,51 x 0,55 nm.[1,4] Le due famiglie di canali, inoltre, risultano essere tra loro interconnesse. Gli spazi vuoti ove si verifica l'intersezione sono delimitati dalle cavità MFI e possiedono una geometria sferica con un diametro di circa 0,64 nm. La zeolite ZSM-5 ha quindi attratto considerevole attenzione grazie alle sue uniche proprietà morfologiche. Queste, unite alle ben note proprietà acide e di stabilità termica comuni a numerose altre zeoliti, hanno reso questa zeolite una possibile alternativa in numerose applicazioni nel campo dell'adsorbimento e soprattutto, in quello della catalisi.[5,6] Ad oggi, la ZSM-5 risulta essere la zeolite maggiormente impiegata per applicazioni di "cracking" del petrolio con tecnologia FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) dove viene impiegata per aumentare la resa nei confronti delle olefine leggere.[6,7] Per questo tipo di applicazioni, l'aggiunta di ZSM-5 al letto catalitico permette di minimizzare le reazioni bimolecolari di trasferimento di idrogeno e viceversa, di enfatizzare i processi di rottura delle molecole di idrocarburi ad elevato peso molecolare in modo tale da incentivare la produzione di idrocarburi leggeri C₃₋₅. [7]

L'efficacia catalitica della zeolite è dovuta principalmente all'azione sinergica derivante dalla coesistenza di siti ad elevata forza acida e cavità sinusoidali all'interno del materiale. Le ristrette dimensioni dei pori esercitano infatti un effetto di confinamento spaziale che risulta in un incremento nella selettività dei prodotti derivanti da reazioni di cracking monomolecolari. [7,8] Un'altra significativa applicazione catalitica della zeolite ZSM-5 riguarda la reazione di idrossilazione del cicloesene per la sintesi del cicloesanololo. Questa reazione è particolarmente importante dal punto di vista industriale in quanto permette di sfruttare un reagente disponibile ad un costo relativamente basso al fine di ottenere un prodotto a valore aggiunto, che può essere sfruttato in numerose altre vie sintetiche come, per esempio, la sintesi dell'acido adipico e del caprolattame.[9] A questo proposito Meng et al. hanno riportato l'impiego di una zeolite H-ZSM-5 gerarchica, ottenuta mediante desilicazione con una soluzione 0,5 M di Na_2CO_3 , come catalizzatore eterogeneo nella reazione di idrossilazione del cicloesene. L'impiego del catalizzatore zeolitico ha permesso di ottenere una resa di conversione del cicloesene del 13% con una selettività per il cicloesanololo del 99%.[9] L'impiego della zeolite ZSM-5 in applicazioni catalitiche è stato fortemente incentivato dall'esistenza di una vasta gamma di strategie volte allo sviluppo di porosità gerarchiche all'interno del suo reticolo cristallino. Queste comprendono sia metodi di sintesi one-pot del materiale che processi di trattamento post-sintetico; tra questi ultimi, la desilicazione si è rivelata uno dei metodi di maggior successo per lo sviluppo di mesopori nel reticolo MFI.[5,6,10,11] Infatti, come già discusso nella sezione 1.5, per motivi legati principalmente alla sua particolare topologia, il reticolo MFI risulta particolarmente resistente nei confronti dei processi di idrolisi controllata dei legami strutturali Si-O-Si, soprattutto quando vengono impiegati materiali di partenza con un rapporto Si/Al specifico ($25 < \text{Si/Al} < 50$). [12–14] Per questo motivo, a differenza di altre zeoliti maggiormente sensibili alla desilicazione, come la zeolite Y (FAU) e la Beta (*BEA), la ZSM-5 può essere desilicata con soluzioni basiche più concentrate. Per quanto riguarda i trattamenti eseguiti con NaOH sono riportati esempi di desilicazione avvenuta con successo anche con soluzioni scarsamente diluite, con concentrazioni di base pari a 0,2 M e 0,5 M. Contrariamente, soluzioni della stessa base ma con concentrazione doppia (1,0 M) si sono rivelate eccessivamente aggressive e pertanto, nelle comuni condizioni sperimentali adottate per la desilicazione in termini di temperatura e tempo di contatto, tali concentrazioni rappresentano una sorta di limite operativo per questo tipo di zeolite.[15]

Sezione 2.2 – Materiali e metodi

In questo lavoro di tesi, la zeolite NH_4^+ -ZSM-5 commerciale (CBV 8014) acquistata presso la l'azienda Zeolyst International, caratterizzata da un valore del rapporto Si/Al pari a 48 ($\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$), è stata sottoposta a trattamenti di desilicazione basica in diverse condizioni di pH con l'obbiettivo di introdurre un sistema di porosità secondaria all'interno del materiale.

La zeolite è stata sottoposta al trattamento di desilicazione così come ricevuta dal venditore; la presenza di ammonio come controcatione è stata mantenuta per un duplice obiettivo: innanzitutto, dall'analisi della letteratura, è stato riscontrato come la presenza di questa specie cationica, così come quella di diversi cationi metallici, in prossimità dei siti anionici del framework zeolitico non influenza in modo sensibile il processo di formazione dei mesopori. [16,17] Inoltre, la sua rimozione, in favore dell'ottenimento della zeolite nella sua forma protonata, avrebbe richiesto l'impiego di un passaggio di calcinazione aggiuntivo con annessi costi in termini energetici.

Al fine di valutare l'influenza della concentrazione degli ioni ossidrilici (OH^-) nella soluzione di trattamento nei confronti della formazione della struttura gerarchica sono state impiegate tre differenti soluzioni di NaOH con valori di pH pari a 8, 9 e 13,3. Le soluzioni a pH 8 e 9, per ottenere una maggiore precisione, sono state prodotte servendosi dell'ausilio di un pHmetro mentre il valore di pH 13,3 è quello relativo ad una soluzione 0,2 M di NaOH.

Sulla base di quanto riportato in letteratura, per l'esecuzione dei trattamenti di desilicazione è stato mantenuto un rapporto tra campione solido e soluzione alcalina di 22 g/L ed è stata adottata una temperatura operativa pari a 65°C (338 K). [18,19] Come dimostrato da Perez et al., infatti, una simile temperatura risulta essere un compromesso ottimale nell'ottica dello svolgimento di un trattamento controllato in quanto permette di ottenere un significativo sviluppo di mesopori all'interno del reticolo zeolitico senza tuttavia provocare un'eccessiva alterazione delle proprietà relative alla struttura cristallina microporosa. [12] Per lo svolgimento del processo di desilicazione è stata mantenuta la medesima procedura operativa generale per tutti e tre i campioni trattati in condizioni di pH crescente. La zeolite NH_4^+ -ZSM-5 commerciale è stata dapprima portata in sospensione all'interno della soluzione basica preriscaldata ed in seguito lasciata in agitazione costante per 3h. Al termine dell'attesa, il trattamento è stato interrotto mediante l'immersione del pallone in un bagno di ghiaccio e la sospensione è stata raccolta in provette Falcon per centrifuga. In seguito, la polvere è stata lavata ripetutamente mediante centrifugazione con acqua deionizzata fino al raggiungimento di un valore di pH prossimo a 7 nella soluzione di lavaggio e riposta ad asciugare in stufa a 65°C per

una notte. Dal momento che durante il trattamento con NaOH la maggioranza dei cationi presenti sulla superficie zeolitica viene scambiata con gli ioni Na^+ derivanti dalla soluzione alcalina, al termine del processo di desilicizzazione risulta necessario eseguire un passaggio di scambio ionico del materiale per ripristinare la presenza degli ioni NH_4^+ sul framework zeolitico. Per farlo, i campioni trattati a con le soluzioni a diversi valori di pH, sono stati portati in sospensione in una soluzione 1M di nitrato d'ammonio (NH_4NO_3) preriscaldata ad $80\text{ }^\circ\text{C}$ mantenendoli sotto vigorosa agitazione per un tempo di contatto pari ad 1h. In questa fase, è stato adottato un rapporto solido/liquido pari a 6,7 g/L. Al termine del processo di scambio ionico, le polveri sono state lavate con acqua mediante centrifugazione ed asciugate in stufa per una notte ad una temperatura di $65\text{ }^\circ\text{C}$. Le zeoliti desilicate così ottenute sono quindi state calcinate in flusso d'aria per 6 h ad una temperatura di $600\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) al fine di riottenerle nella loro forma protonata in seguito alla decomposizione termica degli ioni NH_4^+ .

Al fine di ottenere un riferimento attendibile per valutare esclusivamente gli effetti del trattamento di desilicizzazione, anche la zeolite commerciale microporosa (parent) è stata sottoposta al medesimo trattamento di calcinazione, in modo tale da convertirla nella sua forma protonata. Il campione così ricavato è stato denominato HZSM5-P (Parent). In tabella 2.1, sono riportate gli acronimi adottati per l'identificazione dei campioni trattati assieme alle condizioni sperimentali dei trattamenti di desilicizzazione eseguiti.

Tabella 2.1. Acronimi dei campioni trattati e relative condizioni sperimentali per il processo di desilicizzazione.

Acronimi	Si/Al	T / $^\circ\text{C}$	Tempo di contatto /h	pH Soluzione basica (NaOH)
HZSM5-P	40	/	/	/
HZSM5-8	40	65	3	8
HZSM5-9	40	65	3	9
HZSM5-13.3	40	65	3	13.3

Le zeoliti desilicate sono state analizzate mediante differenti tecniche di caratterizzazione con lo scopo di indagare riguardo all'effettiva efficacia del trattamento basico nella realizzazione di materiali gerarchici.

Per verificare la conservazione della struttura cristallina in seguito al processo di desilicizzazione e quindi il mantenimento delle caratteristiche morfologiche del reticolo MFI in i campioni sono stati

innanzitutto caratterizzati mediante diffrazione a raggi X da polveri. Sulla base dei risultati ricavati da questa prima indagine preliminare, utili a fornire una prima indicazione riguardo alla risposta del materiale nei confronti dell'esposizione prolungata alle diverse condizioni di pH, sono stati selezionati i campioni più rappresentativi sui quali, in seguito, sono state eseguite ulteriori caratterizzazioni. Dal momento che il processo di desilicizzazione agisce direttamente a livello atomico sul reticolo cristallino, le proprietà tessiturali del framework zeolitico sono state studiate mediante analisi volumetriche di fisisorbimento di N₂ a 77K. Inoltre, al fine di ottenere una maggiore comprensione delle proprietà superficiali ed ottenere dettagliate informazioni riguardo alla distribuzione, alla forza acida ed all'accessibilità dei siti acidi all'interno del materiale, una approfondita caratterizzazione spettroscopica è stata eseguita mediante tecniche di spettroscopia FT-IR in trasmittanza avvalendosi anche dell'ausilio di opportune molecole sonda. Per finire, sono state impiegate analisi termogravimetriche (TGA) per misurare la perdita di peso dei materiali in funzione della temperatura.

2.3 – Caratterizzazione

I campioni di zeolite ZSM-5 sottoposti ai trattamenti di desilicizzazione sono stati analizzati mediante diffrazione XRPD con l'obiettivo di controllare l'integrità del reticolo cristallino e valutare l'eventuale insorgenza di modificazioni strutturali. In Figura 2.3 è riportato il diffrattogramma ottenuto per la zeolite HZSM5-P utilizzata come riferimento, in assenza di trattamento basico.

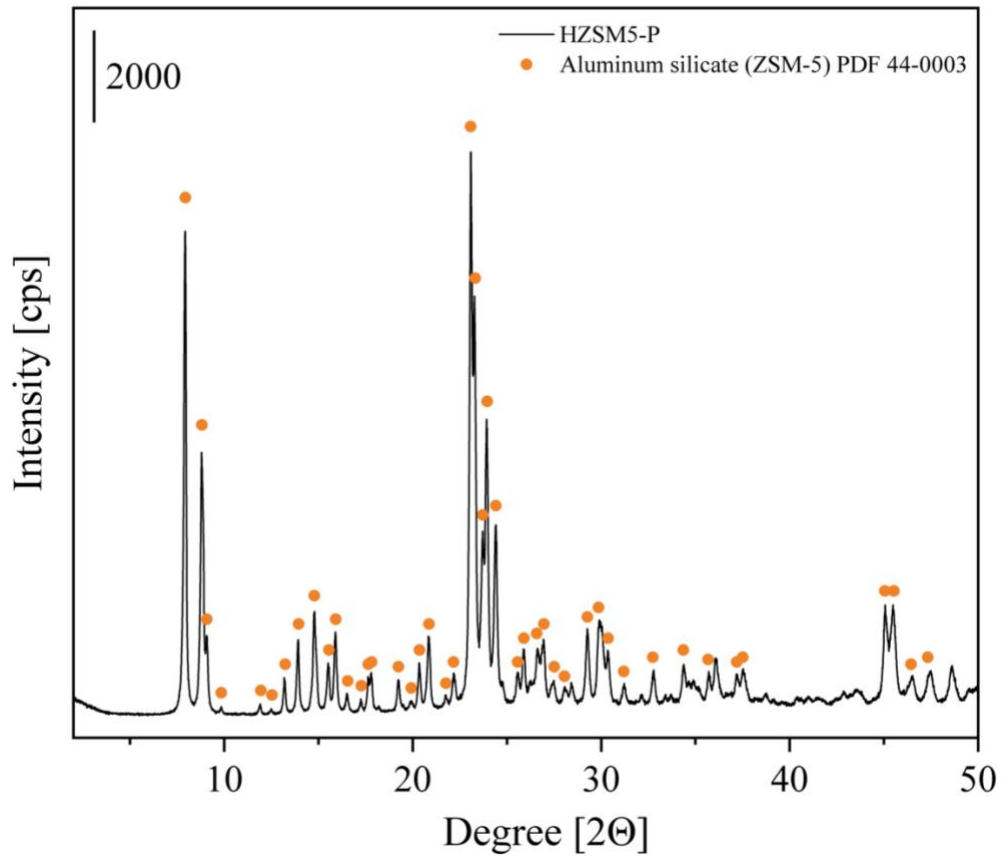


Figura 2.3. Pattern di diffrazione relativo al campione HZSM5-P.

I principali riflessi della zeolite H-ZSM5 calcinata si trovano nei range di valori di angoli 2θ compresi negli intervalli 7-10 e 23-25.[20]

In Figura 2.4 è riportato il confronto tra i diffrattogrammi relativi ai campioni HZSM5-P, HZSM5-8, HZSM5-9 e HZSM5-13.3.

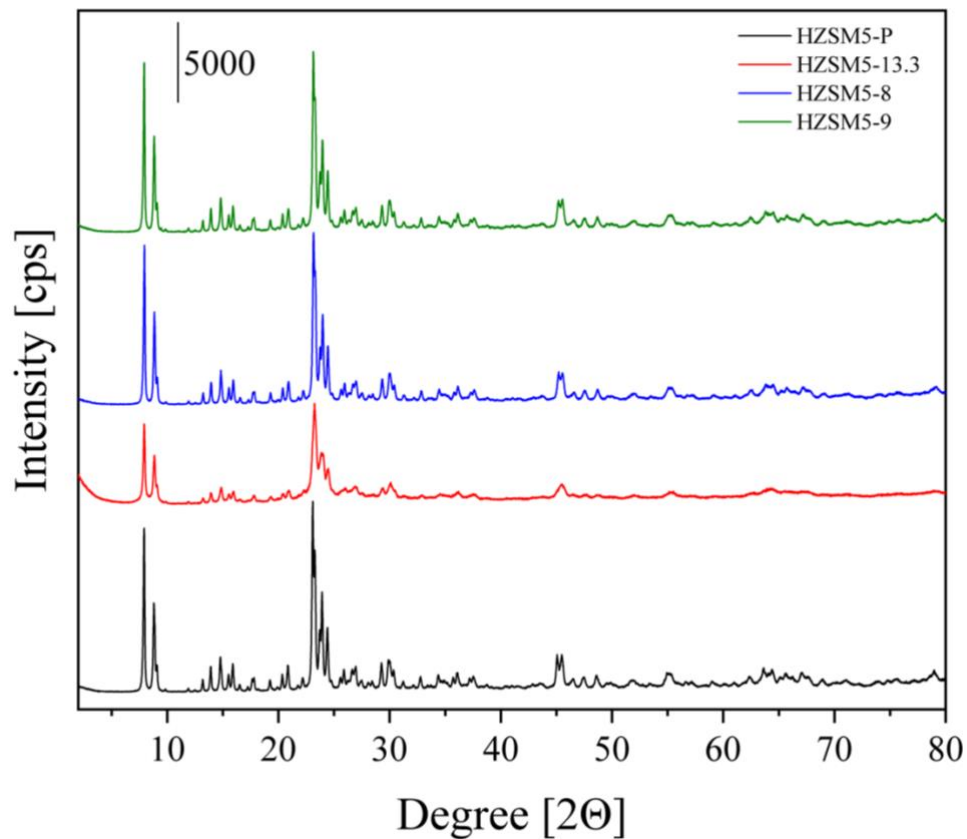


Figura 2.4. Diffratogrammi XRD della zeolite H-ZSM-5 parent e delle zeoliti H-ZSM-5 trattate con NaOH in diverse condizioni di pH.

Dai risultati derivanti dall'analisi XRPD (Figura 2.4) è possibile notare come la struttura del reticolo cristallino del materiale sia stata mantenuta durante il processo di desilicazione dal momento che i riflessi relativi al reticolo MFI sono riscontrabili nei pattern di diffrazione di tutti i campioni trattati. Più nel dettaglio, In tutti i campioni analizzati, sono ben evidenti i picchi caratteristici posizionati a valori 2θ pari a 7.94° , 8.84° , 23.1° , 23.9° e 24.4° . [21] Per quanto riguarda i campioni desilicati a pH 8 e 9 non si osservano differenze rispetto alla zeolite parent, mentre, per il campione sottoposto al trattamento in condizioni più severe (HZSM5-13.3), si osserva solamente una lieve decrescita nell'intensità dei riflessi. Basandosi sulla somma dell'intensità dei riflessi compresi nell'intervallo 22.5° - 25° , è stata calcolata la cristallinità relativa per i diversi campioni analizzati. [19] Come atteso, per i campioni trattati in condizioni lievemente basiche si osserva solamente una leggera riduzione della cristallinità relativa (92% nel caso del campione trattato a pH 8 e 94% nel caso del campione trattato a pH 9), mentre nel caso della zeolite desilicata a pH 13.3 questo valore risulta ridotto fino al 55% indicando un significativo grado di amorfizzazione del reticolo cristallino. Un simile risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura per questa tipologia di zeolite e sta ad indicare un

sostanziale mantenimento dell'ordine a lungo raggio tipico della struttura zeolitica con un'incidenza dei fenomeni di amorfizzazione proporzionale al pH della soluzione di trattamento.[18,19] Per questo motivo, il materiale trattato a pH maggiore è stato ritenuto il più rappresentativo al fine di valutare l'effetto della desilicizzazione ed è stato quindi ulteriormente investigato mediante l'analisi di fisisorbimento di N₂ a 77K. In Figura 2.5 è riportata l'isoterma di adsorbimento e desorbimento per il campione HZSM5-13.3; l'analisi volumetrica è stata eseguita solo su questa zeolite per via della mancata disponibilità della strumentazione necessaria.

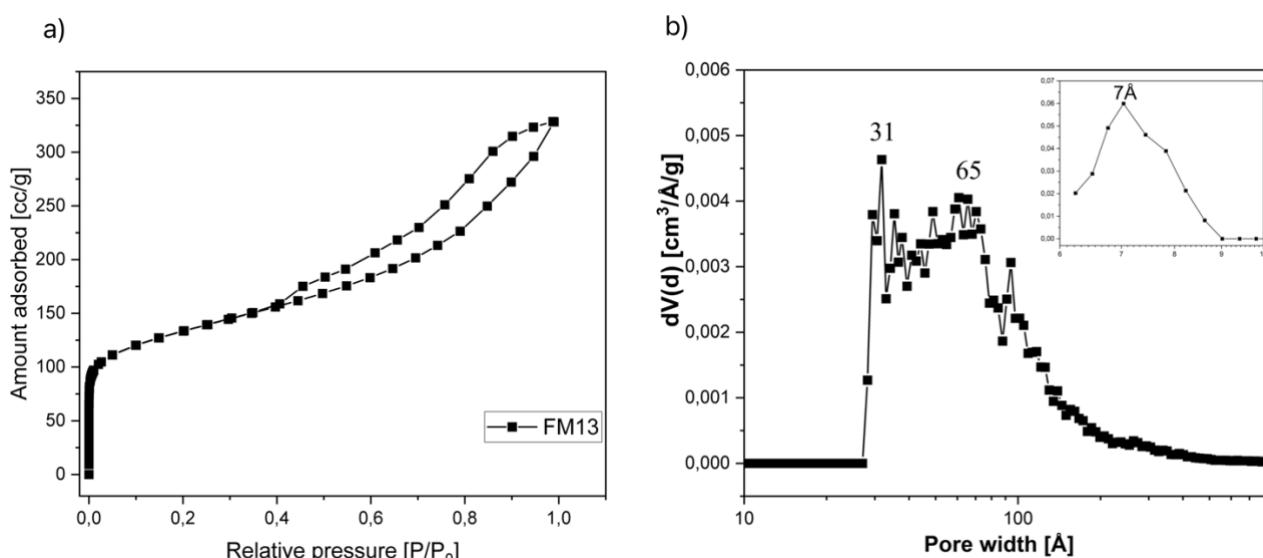


Figura 2.5. Analisi volumetriche relative al campione HZSM5-13.3 a) isoterma di adsorbimento di N₂ a 77K; b) distribuzione della dimensione dei mesopori. Nell'inset: distribuzione della dimensione dei micropori.

Da letteratura, l'isoterma relativa alla zeolite parent (CBV 8014) risulta essere di tipo I dimostrando un andamento tipico per i materiali esclusivamente microporosi, con un rapido incremento del volume di gas adsorbito a basse pressioni parziali di N₂ (< 0,1) seguito da un sostanziale arresto dell'adsorbimento di ulteriori molecole per pressioni maggiori (< 0,9). [18] La zeolite gerarchica derivante dal trattamento di desilicizzazione presenta invece un'isoterma di tipo IV con un coppia di isteresi avente caratteristiche riconducibili alla tipologia H4, caratterizzata da un maggiore adsorbimento di azoto sia a pressioni intermedie (0,2 < P/P₀ < 0,7) che elevate (> 0,7).

Il coppia di isteresi di tipologia H4 è spesso osservato nel caso di materiali zeolitici mesoporosi ed è indice della possibile presenza di un certo grado di mesoporosità intercristallina.[22]

Il ramo di desorbimento delle curve isoterme, relativo al coppia di isteresi, è stato analizzato mediante metodi NLDFT (nonlocalized density functional theory) al fine di ottenere informazioni riguardo alla distribuzione dei pori di differenti dimensioni all'interno del materiale. (Figura 2.5, b) Per quanto riguarda il campione desilicato a pH 13.3, i dati riguardanti la quantificazione del volume specifico dei pori e dell'area superficiale derivanti dall'analisi NLDFT sono riportati nella tabella 2.2. In seguito al trattamento di desilicazione risulta evidente l'introduzione nel materiale di una nuova popolazione di mesopori con dimensioni comprese all'incirca tra i 30 ed i 100 Å, la cui formazione è associata direttamente ad un incremento del volume mesoporoso e ad una contestuale riduzione del volume microporoso. In particolare, nel campione trattato a pH 13.3, il volume mesoporoso arriva ad occupare il 76% del totale, contro il 15% misurato per la zeolite parent. Similmente, anche la superficie dei mesopori relativa risulta fortemente aumentata, passando dal 2% iniziale al 23% successivo al trattamento basico. Come previsto, l'introduzione della porosità secondaria, ha inevitabilmente perturbato la distribuzione dei micropori caratteristica del framework zeolitico MFI. È infatti evidente una netta diminuzione sia della superficie che del volume microporoso, con quest'ultimo che risulta praticamente dimezzato nel caso della zeolite gerarchica. Questo risultato, indice di una parziale disgregazione del reticolo cristallino della zeolite parent, è in accordo con quanto riscontrato dal calcolo della cristallinità relativa e trova ulteriore conferma nella riduzione della superficie totale osservata nel caso della zeolite desilicata.

Tabella 2.2: Proprietà tessiturali relative alle zeoliti HZSM5-P e HZSM5-13.3

Zeolite	Cristallinità relativa (%)	S_{DFT} m ² /g	S_{micro} m ² /g	S_{meso}^b m ² /g	Superficie mesoporosa Relativa (%) ^c	$V_{tot DFT}$ cm ³ /g	V_{micro} cm ³ /g	V_{meso} cm ³ /g	Volume mesoporoso relativo (%) ^d
HZSM5-P ^a	100	965	946	19	2	0,239	0,203	0,036	15
HZSM5-13.3	55	852	653	199	23	0,497	0,109	0,377	76

^a dati ottenuti da ref:[18]; ^b $S_{meso} = S_{DFT} - S_{micro}$; ^c Superficie mesoporosa relativa = $S_{meso}/S_{DFT} \times 100$; ^d Volume mesoporoso relativo = $V_{meso}/V_{DFT} \times 100$

Per valutare l'impatto del processo di desilicazione sulla distribuzione della popolazione dei siti -OH e quindi sulle proprietà acide del materiale, è stata eseguita una dettagliata analisi spettroscopica FT-IR in trasmissione delle zeoliti pre e post trattamento di desilicazione. Come discusso nel capitolo 1, nella struttura zeolitica sussiste una grande varietà di siti idrossilici, che differiscono tra loro a seconda non solo della natura del sito tetraedrico dal quale si originano, ma anche sulla base delle differenti proprietà acide e del tipo di interazione esistente con le specie che compongono il loro

intorno chimico. Inoltre, nel contesto di un materiale gerarchico anche il grado di accessibilità dei diversi siti assume un ruolo di primaria importanza.

Per questi motivi, l'analisi FT-IR è stata integrata mediante l'impiego di molecole sonda in grado di fornire informazioni aggiuntive riguardo alla tipologia dei siti superficiali ed alla localizzazione dei siti acidi presenti nel materiale. Questo approccio ha permesso non solo di verificare la presenza dei siti acidi nel framework zeolitico ma ha anche consentito, mediante l'analisi delle bande IR relative alle specie acide coniugate delle molecole sonda, di procedere alla quantificazione dei siti BAS nei diversi campioni studiati.

L'effetto del trattamento di desilicizzazione alcalina sulla zeolite (NH_4^+) -ZSM-5 parent è visibile nella regione ad alti numeri d'onda dello spettro IR, nel quale compaiono le bande di stretching dei gruppi -OH (Figura 2.6). Al fine di eliminare le possibili tracce di acqua fisorbita sulla superficie del materiale, le analisi FT-IR sono state eseguite su campioni trattati in vuoto a 350 °C (1.5°C/h) per 2h.

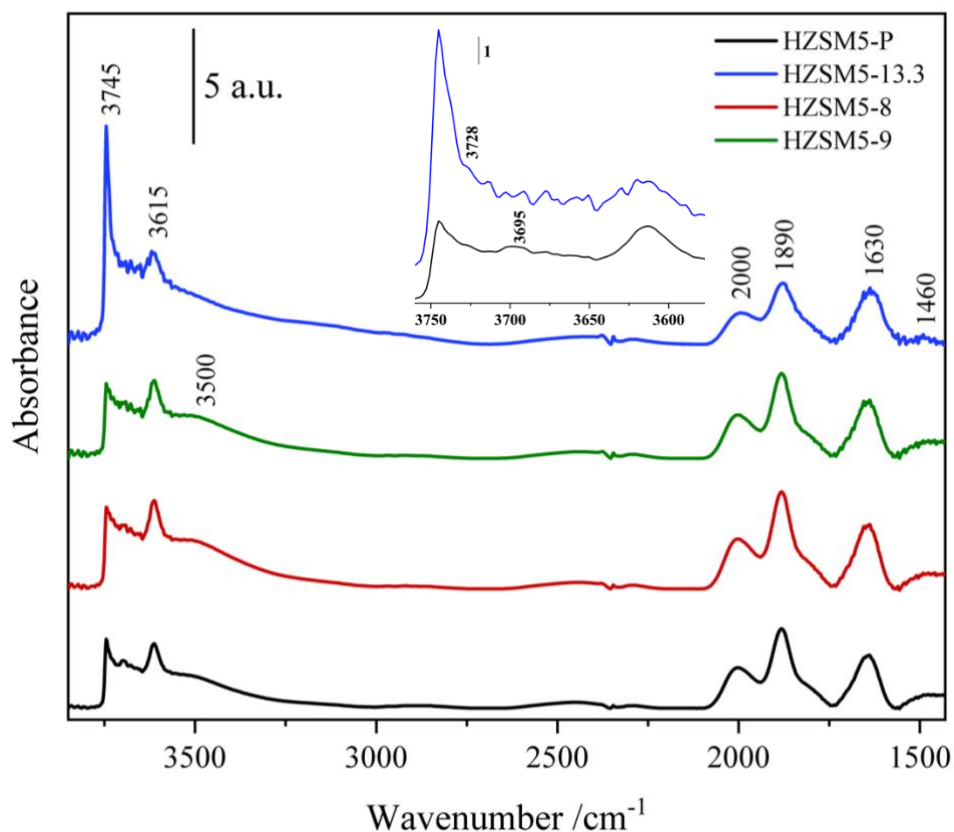


Figura 2.6. Spettri FT-IR, normalizzati, nella regione tra 3800 e 1400 cm^{-1} relativi ai campioni di zeolite H-ZSM-5 analizzati; Inset: spettro FT-IR per HZSM5-P e HZSM5-13.3 nella regione degli stretching $\nu(\text{OH})$.

Dall'analisi degli spettri ottenuti, è possibile notare come per i campioni sottoposti al trattamento di desilicazione in soluzioni basiche più diluite (pH 8 e 9), non vi siano evidenti variazioni delle bande IR presenti relative alle specie idrossiliche superficiali. In particolare, in tutti e tre i campioni (HZSM5-P, HZSM5-8 e HZSM-9) sono presenti due segnali a 3745 e 3615 cm^{-1} relativi al modo di vibrazione di stretching dei gruppi silanolici (Si-OH) e BAS rispettivamente. Questo risultato è in accordo con quanto dedotto dall'analisi XRPD: anche in quel caso, infatti, i due campioni desilicati mostravano diffrattogrammi del tutto simili a quelli della zeolite parent. La concordanza tra i risultati di queste due tecniche di analisi avvalorava maggiormente l'ipotesi che tali condizioni di trattamento non si siano rivelate efficaci al fine di provocare una significativa alterazione della struttura cristallina del reticolo MFI. Un simile risultato si trova in accordo con quanto riscontrato in letteratura; infatti, come riportato nel capitolo 1, è noto come questa struttura zeolitica, rispetto ad altre tra le più comuni, risulti essere particolarmente resistente nei confronti del trattamento basico.[12,13] Differentemente, nello spettro relativo al campione trattato con la soluzione di NaOH 0,2 M (pH 13.3) si osservano alcune importanti differenze. In particolare, il segnale relativo ai silanoli isolati localizzati nei mesopori o sulla superficie esterna del materiale ($\text{Si-OH}_{\text{ext}}$), posizionato ad un valore di numero d'onda pari a 3745 cm^{-1} , è quello che presenta la variazione maggiore, registrando un notevole incremento di intensità.[15,18]

Questo risultato è in accordo con quanto rilevato dall'analisi volumetrica, ed è ascrivibile all'aumento della percentuale di superficie mesoporosa nel materiale gerarchico rispetto alla zeolite parent.

Il contributo relativo ai silanoli perturbati, quindi coinvolti in interazioni di legame a idrogeno di varia intensità, del tipo $\text{Si-OH}\cdots\text{O}$, è riscontrabile a numeri d'onda inferiori rispetto a quanto accade per quelli isolati per via della diminuzione della costante di forza del legame O-H in seguito al suo coinvolgimento in interazioni intermolecolari. [15]

In particolare, nella zeolite parent si notano due deboli segnali, posizionati a 3728 cm^{-1} e 3695 cm^{-1} attribuibili entrambi alla presenza di silanoli localizzati all'interno delle cavità microporose del reticolo MFI ($\text{Si-OH}_{\text{int}}$).[23] Tra questi, quello a frequenze più basse registra una diminuzione di intensità nel campione desilicato, mentre il segnale a 3728 cm^{-1} rimane visibile come spalla del più intenso picco relativo agli idrossili imperturbati. In maniera simile, i silanoli di tipo *nest*, localizzati in siti difettivi puntuali e dotati di gruppi idrossilici coinvolti in forti interazioni di legame a idrogeno danno origine ad una banda fortemente allargata centrata a valori di numeri d'onda di circa 3500 cm^{-1} . Quest'ultima risulta essere ben visibile sia nel caso della zeolite parent che per le due trattate in condizioni blande, mentre scompare del tutto in seguito al trattamento a pH 13.3.

Tenendo in considerazione come la presenza della suddetta banda derivi direttamente dall'esistenza di difetti nel reticolo cristallino è possibile avanzare due ipotesi per spiegare la sua scomparsa in seguito al trattamento di desilicazione: i) l'esistenza di fenomeni di riparazione del framework, per esempio in seguito a processi di rialuminazione;[23–25] ii) la disgregazione preferenziale dei siti difettivi in seguito all'azione idrolitica degli ioni OH⁻: in questo caso la formazione di cavità mesoporose riduce la costrizione sterica agente sui silanoli, i quali, non interagendo tra loro, appaiono come imperturbati e di conseguenza non contribuiscono alla banda in questione.[23] Come riportato da Sadowska et al., quest'ultima ipotesi è ulteriormente supportata dal fatto che i silanoli localizzati nei difetti strutturali (Si-OH_{nest}) presentano una maggiore labilità rispetto a quelli presenti sulla superficie esterna. È stato infatti osservato come i silanoli coinvolti in legami ad idrogeno possano essere rimossi dal framework operando in concentrazioni di base inferiori rispetto a quelle richieste per la degradazione dei Si-OH_{ext}. [15]

La drastica riduzione dei silanoli di questa tipologia in seguito alla desilicazione a pH 13.3 è stata ulteriormente confermata mediante l'impiego dell'analisi TGA. Infatti, come riportato in Figura 2.7, la zeolite parent ha dimostrato una maggiore perdita di peso a temperature superiori ai 300 °C a causa dell'eliminazione dell'acqua derivante dalla condensazione dei silanoli *nest*.

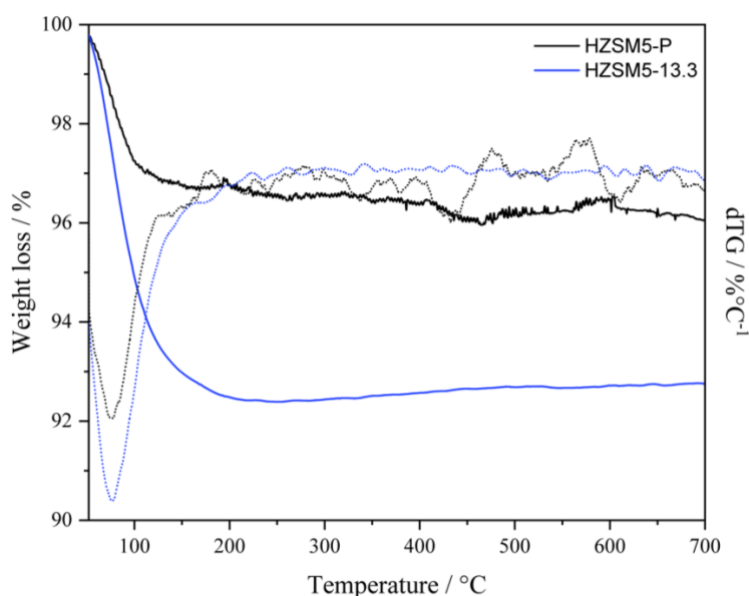


Figura 2.7. analisi termogravimetrica (TGA) e dTG per i campioni HZSM5-P e HZSM5-13.3

L'incremento della labilità dei siti idrossilici superficiali con l'aumentare dell'intensità delle interazioni ad idrogeno Si-OH...O potrebbe inoltre stare alla base della minore decrescita del segnale a 3728 cm⁻¹ rispetto a quello posizionato a 3695 cm⁻¹. Infatti, dal momento che entrambi i segnali si

riferiscono al modo vibrazionale di stretching del legame O-H, la presenza di un maggiore red-shift per il segnale a frequenze più basse suggerisce un maggior coinvolgimento in legami ad idrogeno per gli idrossili ad esso corrispondenti, e di conseguenza una loro maggiore labilità.

L'analisi dello spettro IR può fornire informazioni anche per quanto riguarda la speciazione dell'alluminio all'interno del framework zeolitico. La presenza di questo elemento è generalmente associata alla comparsa di segnali di stretching del legame OH a 3665 cm^{-1} e a 3615 cm^{-1} relativi rispettivamente agli idrossili presenti negli alluminoli $(\text{SiO})_3\text{Al-OH}$ e nei siti acidi di Bronsted Si-OH-Al . [18,23]

La presenza dei siti BAS è ben evidente in tutti i campioni di zeolite H-ZSM5 analizzati ed è possibile notare una leggera riduzione della banda IR ad essi relativa.

La spiegazione del comportamento di questo particolare segnale IR nell'ambito dei trattamenti di desilicizzazione delle zeoliti rimane ad oggi un tema dibattuto per via della carenza di studi approfonditi mirati all'identificazione di una correlazione tra la sua intensità e i dati derivanti dall'analisi quantitativa dei siti acidi BAS. Tuttavia, sulla base di quanto riportato in letteratura, è possibile avanzare alcune ipotesi riguardo ai fenomeni che stanno alla base della riduzione dell'intensità di questo segnale. In primo luogo, è possibile che durante il trattamento di desilicizzazione, oltre al silicio, venga contestualmente rimosso anche dell'alluminio, con conseguente distruzione di parte dei siti BAS. [15,24,26,27]

In secondo luogo, come riportato da Sadowska et al., è possibile che parte dei siti acidi Si-O-Al vengano persi nel corso del trattamento di calcinazione nel caso in cui quest'ultimo venga eseguito in aria, senza l'ausilio di una precedente fase di deidratazione del campione in vuoto.[15] In simili casi, infatti, l'esposizione alle elevate temperature durante la calcinazione, può portare al verificarsi di fenomeni di dealluminazione simili a quelli osservati nelle procedure di *steaming*, a causa della presenza di acqua spontaneamente adsorbita nel materiale.[28] Questi, seppur di lieve entità, sono in grado di alterare parzialmente la popolazione dei siti idrossilici superficiali, con risultati particolarmente significativi nel caso dei siti acidi di Brønsted. Un altro aspetto da tenere in considerazione durante l'interpretazione di questo segnale, è la possibile variazione del coefficiente di estinzione molare relativo al modo vibrazionale $\nu(\text{OH})$ degli idrossili coinvolti nei siti BAS in seguito ad una diminuzione della loro forza acida.[28,29] Quest'ultima, come descritto nell'ambito del capitolo 1.5, si verifica in seguito alla diminuzione del rapporto Si/Al nel corso della desilicizzazione. Ulteriori delucidazioni riguardo al complesso comportamento di questo segnale IR in relazione alla

variazione dell'acidità di Brønsted del materiale saranno fornite in seguito, sulla base dei risultati derivanti dall'analisi degli spettri ottenuti con l'ausilio di apposite molecole sonda.

Per quanto riguarda gli alluminoli, dal confronto degli spettri dei campioni HZSM5-P e HZSM5-13.3 non è possibile identificare alcun aumento di intensità significativo nella banda ad essi relativa.

Infine, a valori di numeri d'onda sensibilmente inferiori sono presenti i contributi delle bande di combinazione e di *overtone* relative ai modi di vibrazione fondamentale dei gruppi silossanici Si-O-Si del framework zeolitico. [30] Queste risultano distinte in quattro segnali a 2000, 1890, 1630 e 1460 cm^{-1} e la loro intensità rimane invariata in seguito al trattamento di desilicazione.

L'analisi degli spettri FT-IR eseguiti in vuoto ha quindi permesso di identificare le differenti specie idrossilate di silicio e di alluminio presenti nell'eterogeneo ambiente superficiale zeolitico e sulla base del confronto dei risultati derivanti da campioni trattati in condizioni differenti, ha fornito importanti informazioni riguardo alle modificazioni strutturali provocate dalla desilicazione.

Tuttavia, un simile approccio non consente l'ottenimento di informazioni utili alla valutazione della localizzazione e dell'accessibilità delle differenti tipologie di siti acidi e pertanto, risulta particolarmente limitante nell'ottica dello studio dell'introduzione di sistemi di porosità secondaria in materiali microporosi. Per questa ragione, le analisi FT-IR dei campioni HZSM5-P e HZSM5-13.3 sono state integrate mediante l'impiego di due differenti molecole sonda.

La prima ad essere stata utilizzata è l'ammoniaca (NH_3), una base forte in grado di interagire sia con siti silanolici debolmente acidi, attraverso la formazione di legami ad idrogeno tramite il doppietto elettronico non condiviso, che con siti acidi di Brønsted. In quest'ultimo caso, l'ammoniaca va incontro a fenomeni di trasferimento protonico con il sito BAS, e si converte nella sua forma protonata, lo ione ammonio (NH_4^+). Nell'ambito sintetico, lo ione NH_4^+ è spesso impiegato come controcatione nel framework zeolitico in quanto, oltre che a poter essere introdotto facilmente, è impiegato nel processo di produzione delle varianti protonate. Di conseguenza, le sue caratteristiche spettrali nell'infrarosso all'interno del complesso ambiente zeolitico sono ben documentate e rappresentano un valido strumento per la caratterizzazione superficiale degli alluminosilicati.[31] In Figura 2.8 sono riportati gli spettri FT-IR in differenza relativi all'adsorbimento e desorbimento di ammoniaca sui campioni HZSM5-P e HZSM5-13.3.

Le analisi sono state effettuate adsorbendo sulla superficie del materiale una pressione iniziale di NH_3 pari a 40 mbar a temperatura ambiente. Dopo un tempo di equilibrio di 50 min, è stato registrato il primo spettro FTIR in condizione di pressione massima (40 mbar) e successivamente è stato avviato il processo di degasamento controllato a temperatura ambiente. Durante questa fase, variando la

pressione di gas all'interno della cella di misura, si assiste al progressivo desorbimento di ammoniaca dalla superficie del materiale. Dal momento che la pressione alla quale avviene il desorbimento della molecola sonda dai differenti siti superficiali è correlata con la forza dell'interazione instaurata con quest'ultimi, al fine di ottenere informazioni riguardo alla stabilità degli addotti creati dall'ammoniaca con il materiale, durante la fase di degassamento sono stati raccolti diversi spettri ad intervalli di pressione prestabiliti. Raggiunte nuovamente le condizioni di vuoto iniziali ($\sim 8,5 \times 10^{-3}$ mbar), dopo un'attesa di 30 minuti è stato registrato un ultimo spettro con l'obiettivo di valutare la presenza di ammoniaca adsorbita in modo irreversibile (a 298K) sulla superficie della zeolite.

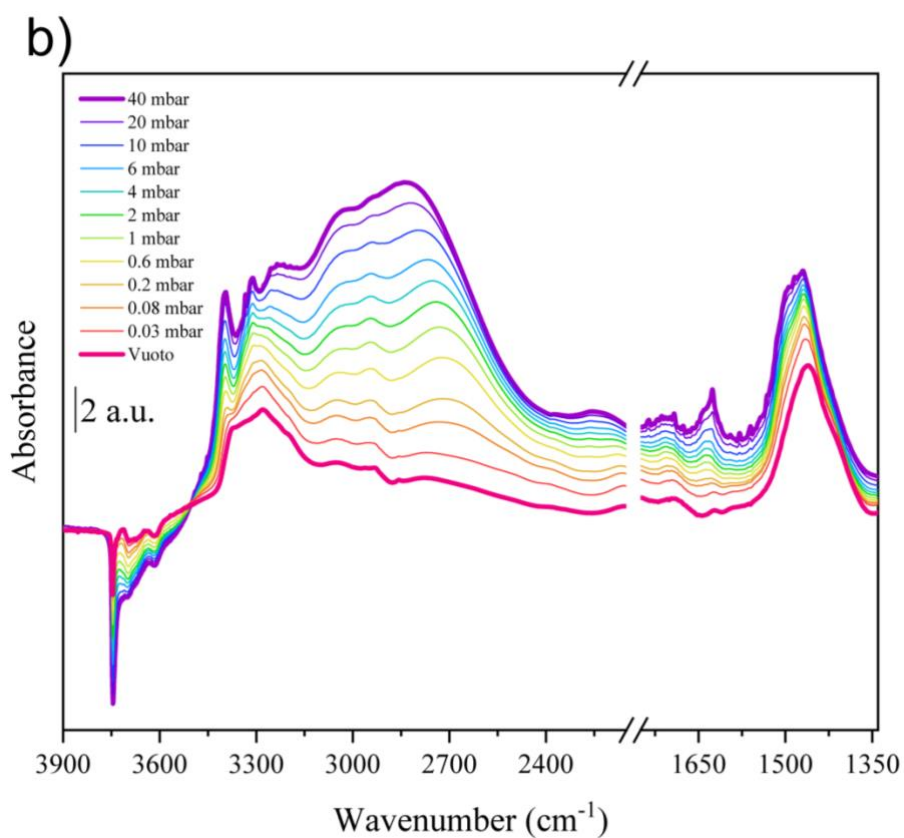
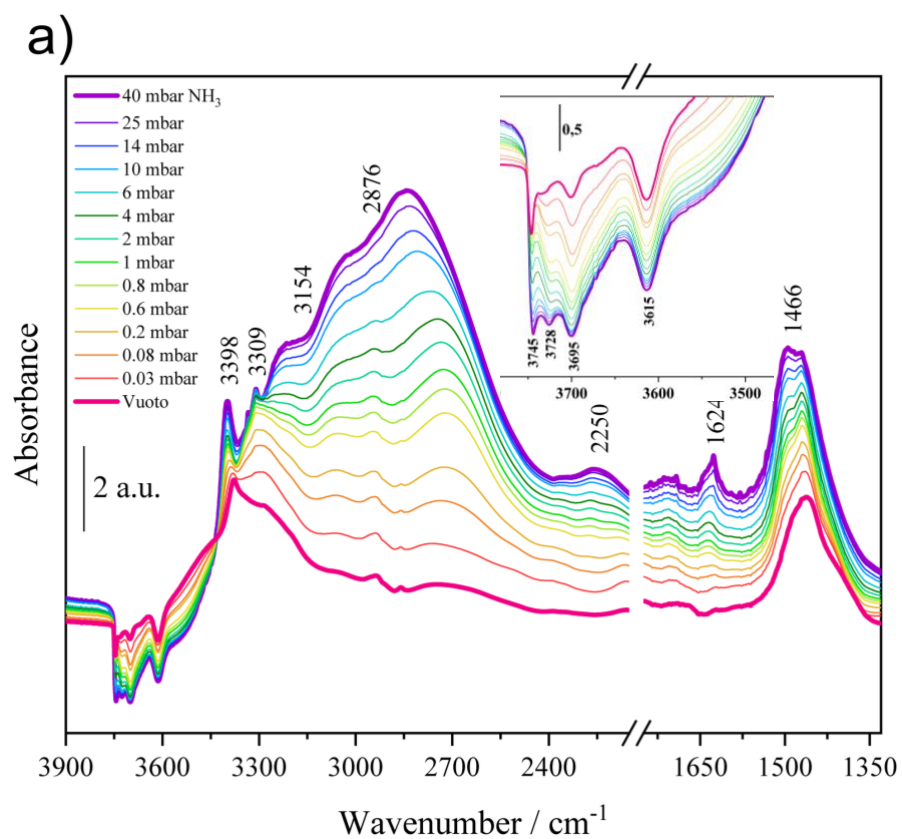


Figura 2.8. Spettri FT-IR normalizzati e in differenza dei campioni a) HZSM5-P e b) HZSM5-13.3 relativi all'analisi con adsorbimento di ammoniaca a differenti pressioni.

Dagli spettri FT-IR riportati in Figura 2.8, è possibile osservare come a differenti pressioni di ammoniaca corrispondano importanti variazioni nell'aspetto delle bande IR per i campioni zeolitici in esame. I picchi caratteristici dei modi di stretching $\nu(\text{OH})$ delle diverse specie idrossiliche, presenti a numeri d'onda compresi nell'intervallo $3750\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, risultano completamente erosi in seguito all'adsorbimento dell'ammoniaca a 40 mbar e pertanto, appaiono come bande negative negli spettri in differenza. Tuttavia, i diversi segnali che contribuiscono a questa fitta serie di bande, presentano differenti andamenti di intensità durante il processo di degasamento. Il picco relativo allo stretching $\nu(\text{OH})$ dei silanoli esterni ($\text{Si-OH}_{\text{ext}}$) posizionato a 3745 cm^{-1} e i due segnali relativi ai silanoli interni ($\text{Si-OH}_{\text{int}}$) situati, come discusso in precedenza, a 3728 e 3695 cm^{-1} , riacquistano intensità con il diminuire della pressione parziale di NH_3 , apparendo di conseguenza meno prominenti nello spettro in differenza. La presenza di un simile andamento nell'intensità dei segnali nelle isoterme di desorbimento è indice di un progressivo desorbimento di ammoniaca dai siti OH ed è ascrivibile alla scarsa acidità del protone presente nei gruppi Si-OH. Quest'ultima fa sì che l'interazione con il doppietto elettronico non condiviso dell'ammoniaca sia sufficientemente debole da rendere reversibile il processo di adsorbimento anche a temperatura ambiente (298K). Diversamente, la banda a 3615 cm^{-1} , relativa ai siti acidi di Brønsted, rimane del tutto invariata nel corso del degasamento dimostrando l'elevata stabilità dell'addotto formato tra i siti acidi forti e l'ammoniaca (NH_4^+) in seguito al trasferimento protonico.[31] La formazione dello ione ammonio è inoltre accompagnata dalla comparsa di numerose bande caratteristiche nello spettro IR, derivanti dai modi vibrazionali di stretching e bending dei legami N-H degli ioni NH_4^+ .

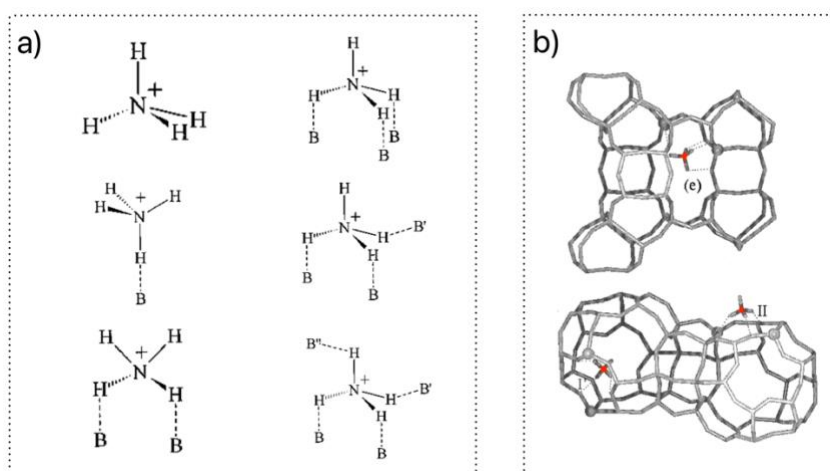


Figura 2.9. a) Differenti strutture di interazione dello ione ammonio con siti basici di Lewis che stanno alla base degli spettri IR osservati nei campioni zeolitici; b) Ricostruzione 3D dell'interazione dello ione NH_4^+ con alcune tipologie di cavità zeolitiche. Adattato da: [31]

L'interpretazione dello spettro IR dei campioni zeolitici in presenza dello ione ammonio è resa piuttosto complicata da due fattori distinti. In primo luogo, la frequenza di vibrazione dei modi associati al gruppo N-H dell'ammonio è influenzata dalla tipologia di coordinazione che quest'ultimo assume in prossimità del sito di adsorbimento e pertanto, nello spettro IR, si osserva il risultato dei contributi derivanti dalle differenti strutture coordinative stabilizzate dall'eterogeneo ambiente zeolitico. (Figura 2.9)[31] In secondo luogo, sono visibili alcune rilevanti caratteristiche spettrali che inducono importanti alterazioni rispetto al caso ideale relativo allo ione ammonio isolato. In particolare, si osserva: i) la presenza di bande di combinazione tra i modi vibrazionali di bending dell' NH_4^+ (presenti negli intervalli compresi tra 1800-1600 e 1550-1350 cm^{-1}) e due rotazioni impedito localizzate a numeri d'onda molto bassi (550-100 cm^{-1}).[31] Questo fenomeno dovrebbe portare alla comparsa di due bande di bassa intensità nell'intervallo 2250-1700 cm^{-1} , la cui posizione precisa non può essere facilmente predetta in quanto fortemente influenzata dalla tipologia del controanione interagente con l'ammonio. In ogni caso, la presenza di due bande larghe in questo intervallo è una caratteristica distintiva delle rotazioni dell'ione ammonio nelle cavità zeolitiche;.[31] (ii) La presenza di un intenso effetto di risonanza di Fermi tra i modi vibrazionali fondamentali di stretching $\nu(\text{NH})$ e le bande di "overtones" o di combinazione dei modi di bending $\delta(\text{NH})$ del legame N-H. I fenomeni di risonanza di Fermi si verificano generalmente in presenza di forti legami ad idrogeno, in grado di provocare un allargamento ed un *red-shift* delle bande di stretching fondamentali. In questi casi, quando la posizione di una vibrazione fondamentale si approssima a quella di una banda di "overtones" o di combinazione avente simile simmetria, la sovrapposizione delle due risulta anomala e si genera una separazione dei loro punti di massimo, risultante nella cosiddetta "finestra di Evans".[32,33]

Nei campioni analizzati, la risonanza di Fermi avviene tra gli "overtones" e le combinazioni dei modi vibrazionali $\delta(\text{NH})$ presenti rispettivamente negli intervalli 1800-1600 e 1550-1350 cm^{-1} e l'ampia banda di stretching del legame N-H direttamente coinvolto nei legami ad idrogeno.

Negli spettri riportati in Figura 2.6, sono ben visibili le due finestre di Evans, centrate a valori di numeri d'onda pari a 2876 e 3154 cm^{-1} . A causa della complicata risposta dell'ammonio all'analisi infrarossa, una dettagliata assegnazione dei restanti segnali relativi all'ammonio risulta difficoltosa; tuttavia, in entrambi i campioni analizzati è possibile riconoscere alcune delle bande più evidenti: (i) due segnali relativi ai modi di vibrazione di stretching relativi ai legami N-H non perturbati da legami ad idrogeno a 3398 e 3309 cm^{-1} ; ii) una banda composita molto larga, che si estende nell'intervallo

3250-2400 cm^{-1} , comprensiva dei contributi derivanti dallo stretching dei legami N-H coinvolti in legami ad idrogeno di debole entità.[31]; iii) un segnale stretto chiaramente associabile ai modi vibrazionali di bending $\delta(\text{NH})$ non perturbati dell'ammoniaca, posizionato a 1624 cm^{-1} :[34] (iv) una banda leggermente allargata a 2250 cm^{-1} dovuta alla combinazione dei modi vibrazionali di bending $\delta(\text{NH})$ dell' NH_4^+ e una rotazione impedita localizzata numeri d'onda molto bassi (550-100 cm^{-1}); v) infine, si osserva la presenza di una banda stretta e molto intensa, centrata a 1466 cm^{-1} , dovuta ai moti di bending $\delta(\text{NH})$ dell'ammonio. La comparsa di quest'ultimo segnale è una prova della formazione di specie protonate sulla superficie del materiale zeolitico e il fatto che la sua intensità non vari nel corso del degasamento è indice di un'interazione irreversibile dello ione ammonio in forte coordinazione con la superficie del materiale. Pertanto, la sua intensità risulta essere direttamente correlata al numero di siti protonici in grado di protonare l'ammoniaca e può essere utilizzata per stimare la quantità di siti BAS nelle zeoliti (Figura 2.10).[27,35]

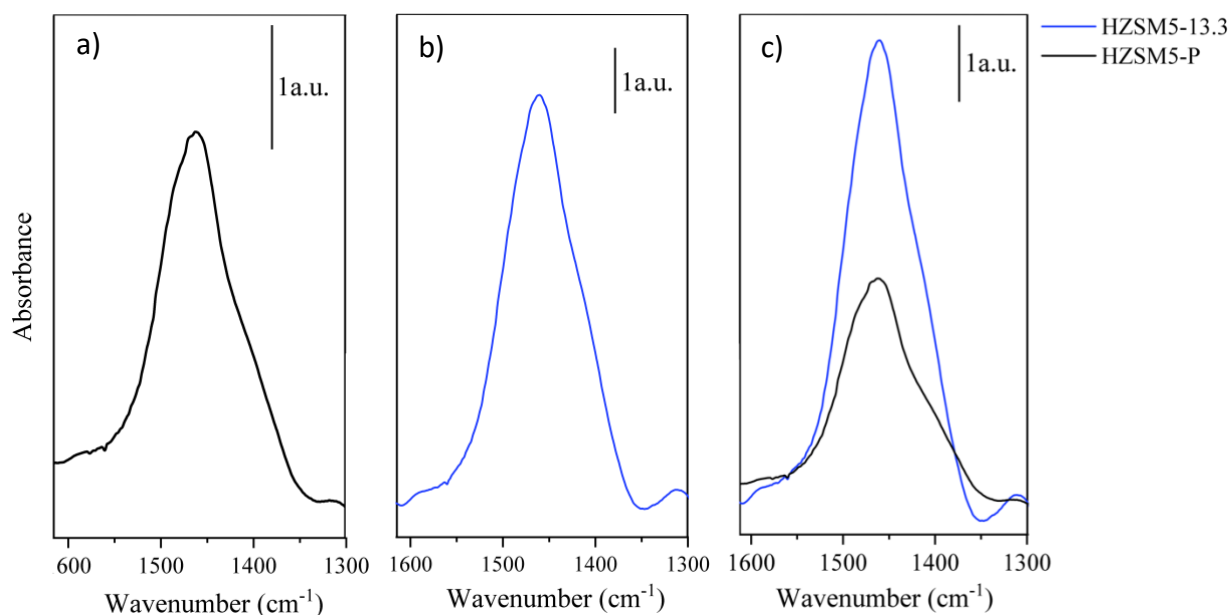


Figura 2.10. Ingrandimento dello spettro FT-IR in differenza dei campioni a) HZSM5-P e b) HZSM5-13.3 nell'intervallo di frequenze relativo alla banda $\delta(\text{NH})$ dell' NH_4^+ impiegata per la quantificazione degli acidi di Brønsted. c) confronto tra le bande relative ai due campioni analizzati.

Per effettuare la quantificazione dei siti BAS è necessario procedere all'integrazione dell'area sottesa alla banda a 1466 cm^{-1} , relativa allo spettro registrato dopo il degasamento completo (spettro in nero, Figura 2.10, c), in modo tale da escludere le possibili interferenze derivanti dalle specie

adsorbite debolmente e servirsi dell'equazione di Lambert-Beer modificata per calcolare il numero di oscillatori responsabili dell'assorbimento della radiazione infrarossa.[18] In questo caso, dal momento che l'analisi è stata effettuata in trasmissione su un sottile campione solido con densità nota, l'equazione di Lambert-Beer, che correla l'assorbanza ad un dato numero d'onda con il numero di gruppi funzionali responsabili dell'assorbimento, può essere riscritta nella forma seguente:[35]

$$A_v = \varepsilon_v N \rho \quad [2.1]$$

Dove A_v rappresenta l'area integrata sottesa alla banda di interesse analitico, ε_v il coefficiente di estinzione molare, espresso in $\text{cm}/\mu\text{mol}$, N il numero degli oscillatori responsabili dell'assorbimento ($\mu\text{mol}/\text{g}$) e ρ la densità della pastiglia di materiale impiegata per l'analisi, espressa in mg/mm^2 . [36]

Per quanto riguarda la banda IR di interesse, relativa ai moti di bending $\delta(\text{NH})$ dell'ammonio in interazione con i siti BAS, in letteratura è riportato un coefficiente di estinzione molare ε_v pari a $13,0 \text{ cm}/\mu\text{mol}$. [37] Sfruttando quindi l'equazione 2.1, è possibile usare questo valore per risalire alla concentrazione di ioni ammonio prodotti in seguito alla protonazione dell'ammoniaca da parte dei siti BAS della zeolite e quindi alla concentrazione totale dei siti BAS nelle zeoliti analizzate.

In tabella 2.3 sono riportati i dati ricavati dall'integrazione della banda dell'ammonio a 1466 cm^{-1} per i campioni denominati HZSM5-P e HZSM5-13.3 e i relativi valori calcolati per la concentrazione (N) dei siti acidi di Brønsted, espressa in $\mu\text{mol}/\text{g}$.

Tabella 2.3: determinazione quantitativa della concentrazione dei siti acidi di Brønsted (N_{tot}) tramite l'impiego di NH_3 come molecola sonda.

Zeolite	$A^a, \delta(\text{NH}) / \text{cm}^{-1}$	$N_{\text{tot}}^b / \mu\text{mol g}^{-1}$
HZSM5-P	283,4	218
HZSM5-13.3	603,2	464

^a Area integrata ottenuta dallo spettro in vuoto, per eliminare i contributi dovuti all'ammoniaca in interazione con i silanoli ^b Per il calcolo della concentrazione è stato utilizzato $\varepsilon_v=13,0 \text{ cm}/\mu\text{mol}$. [37]

Dai risultati della quantificazione è possibile osservare come il trattamento di desilicizzazione a pH 13.3 abbia effettivamente portato ad un aumento della concentrazione dei siti BAS in grado di protonare l'ammoniaca, che appaiono più che duplicati nel caso del campione gerarchico.

Un simile risultato potrebbe essere un effetto diretto della rimozione preferenziale di silicio dal framework zeolitico nel corso della desilicizzazione; infatti, come ampiamente discusso nel capitolo 1,

l'azione idrolitica degli ioni OH⁻ risulta essere maggiormente intensa nei confronti dei legami silossanici Si-O-Si piuttosto che sui legami a ponte di tipo Si-O-Al.[10,15,38] Di conseguenza, si assiste ad una riduzione della quantità di atomi di Si nel reticolo zeolitico, risultante in un sostanziale incremento della concentrazione di alluminio; questo porta inevitabilmente ad una decrescita del rapporto Si/Al e ad un contestuale incremento della concentrazione di siti BAS.[15,28] In quest'ottica, la perdita preferenziale di silicio durante la desilicazione può essere considerata alla stregua di un processo di rimozione di una porzione di materiale "inerte", in quanto non direttamente coinvolta nella formazione di siti acidi e pertanto, si riflette in un incremento della concentrazione degli stessi quando questa viene espressa in μmol per grammo.[15] Tuttavia, questi risultati sono in disaccordo con quanto precedentemente riscontrato dall'analisi degli spettri IR in vuoto, dai quali, invece, si evinceva una lieve decrescita della banda a 3615 cm^{-1} associata ai siti BAS con struttura Si-O(H)-Al. (Figura 2.6) Questa discrepanza tra i dati sperimentali può essere razionalizzata prendendo in considerazione la variazione della speciazione dell'alluminio nel corso della desilicazione. Infatti, come riportato in precedenza nell'ambito del capitolo 1.5, è ben noto come durante le prime fasi del trattamento alcalino parte dell'alluminio venga estratto dal framework per poi essere parzialmente reintegrato, secondo fenomeni di realluminazione, al calare della basicità della soluzione di trattamento nelle fasi finali dello stesso. [26,27,39] Come riportato in letteratura, le specie di alluminio reintrodotte, identificate come *clusters* di siti protonici superficiali appartenenti ad una fase amorfa di alluminosilicati posizionati in prossimità dei mesopori generati durante il trattamento, sono in grado di contribuire all'acidità di Brønsted totale del materiale; pertanto, è possibile ipotizzare che il segnale IR relativo all'ammonio posizionato a 1466 cm^{-1} possa essere il risultato del contributo sia dei siti idrossilici a ponte Si-O(H)-Al rimasti nel materiale dopo il trattamento basico che dei siti protonici introdotti per realluminazione e che il suo incremento risulti ascrivibile alla formazione di quest'ultima tipologia di siti protonici.[26–28] I siti protonici introdotti per realluminazione, dal momento che non possiedono la stessa struttura degli idrossili a ponte, non contribuiscono al segnale a 3615 cm^{-1} che di conseguenza non risulta intensificato.

Questo tipo di spiegazione è ulteriormente sostenuta da alcune evidenze sperimentali, che dimostrano inequivocabilmente la presenza di siti acidi di Brønsted di differente natura in seguito alla desilicazione. Per esempio, Sadowska et al. hanno dimostrato come in campioni di zeolite H-ZSM-5 sottoposti a trattamento basico in differenti condizioni, vi siano due differenti popolazioni di siti acidi di Brønsted, distinte tra loro non solo dalla diversa forza acida, ma anche sulla base del

diverso meccanismo con il quale incorrono in processi di deidrossilazione ad elevate temperature.[27,28,39]

Sebbene l'ammoniaca consenta di ottenere informazioni riguardo alla tipologia di siti acidi presenti sulla superficie del materiale, non consente di discriminare questi ultimi sulla base della loro posizione all'interno del reticolo zeolitico, in quanto, per via del suo ridotto diametro cinetico (0,26 nm), è in grado di penetrare indistintamente sia nei canali microporosi sia nelle cavità mesoporose. Di conseguenza, per verificare l'effettiva introduzione di mesopori nel campione di zeolite H-ZSM-5 sottoposto al processo di desilicizzazione, l'analisi spettroscopica FT-IR è stata ripetuta impiegando una molecola sonda basica dalle dimensioni maggiori. In particolare, è stata impiegata la 2,4,6-trimetilpiridina (2,4,6-TMP), anche nota come collidina. Quest'ultima, in virtù di un diametro cinetico pari a 0,74 nm, risulta troppo voluminosa per penetrare negli stretti canali microporosi del reticolo MFI; pertanto, è in grado di interagire selettivamente con i siti acidi localizzati nei mesopori o tutt'al più all'imbocco dei micropori.[18] Grazie a questa sua caratteristica, quando impiegata come sonda molecolare, la collidina permette di ottenere preziose informazioni riguardo all'accessibilità dei siti acidi nei sistemi gerarchici. [18,23] Così come l'ammoniaca, anche la collidina è in grado di interagire sia con i silanoli debolmente acidi sia con i più forti siti acidi Brønsted e gli effetti delle diverse interazioni possono essere identificati nella variazione della posizione delle bande IR relative ai modi vibrazionali dell'anello aromatico. A causa della sua basicità ($pK_a = 7,59$), quando la collidina interagisce con i siti acidi di Brønsted nelle zeoliti, avviene il trasferimento protonico e si assiste alla formazione della specie protonata 2,4,6-TMPH⁺. In Figura 2.11, sono illustrati i modi di vibrazione attivi nell'IR caratteristici dell'anello aromatico della 2,4,6-TMP in fase liquida e adsorbita su diversi siti OH. [18,40,41] In particolare, il modo vibrazionale denominato ν_{8a} , che per la molecola in fase liquida compare a 1611 cm^{-1} , è molto sensibile all'acidità dei siti idrossilici presenti sulla superficie zeolitica e la sua posizione cambia in relazione alla forza dei centri acidi con i quali la molecola interagisce. Di conseguenza, quando la ν_{8a} appare a un numero d'onda superiore a 1630 cm^{-1} , è associata alla formazione di specie protonate (2,4,6-TMPH⁺), mentre a valori di numeri d'onda inferiori corrisponde alla presenza di specie adsorbite tramite legami a idrogeno.[18,40,42]

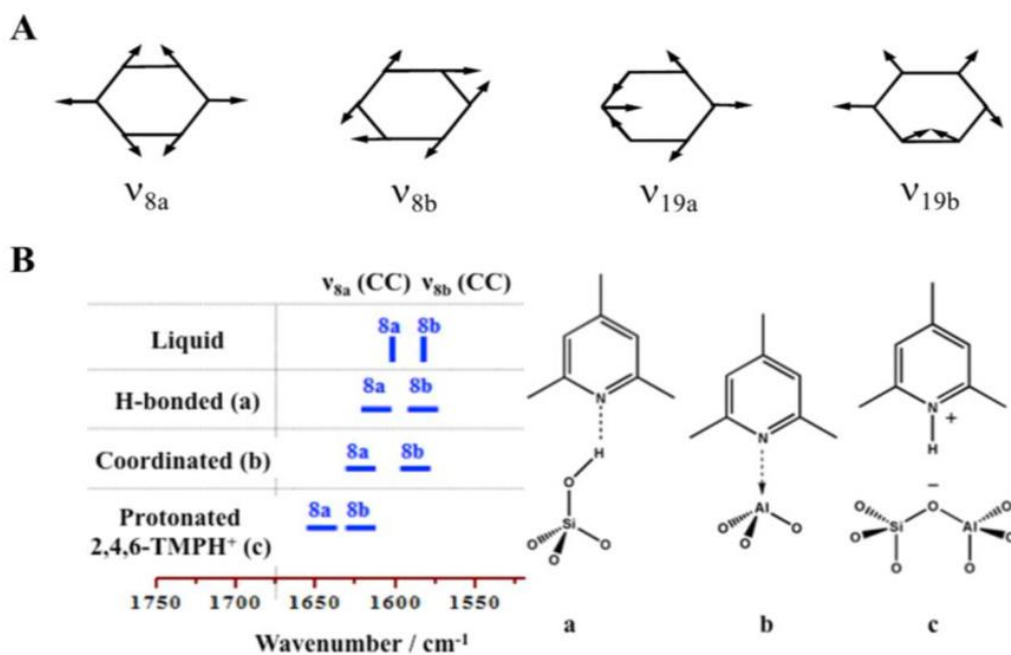


Figura 2.11. a) Illustrazione schematica e denominazione dei modi vibrazionali di stretching $\nu(CC)$ dell'anello aromatico della collidina. b) Comportamento delle differenti bande vibrazionali in relazione al tipo di interazione della collidina con la superficie zeolitica. Adattata da: [18]

L'analisi spettroscopica tramite adsorbimento della collidina è stata eseguita sui campioni HZSM5-P, HZSM5-13.3 e HZSM5-9. Quest'ultimo è stato incluso nell'analisi con l'obiettivo di valutare l'efficacia del trattamento di desilicazione eseguito in condizioni di elevata diluizione nel generare cavità mesoporose all'interno del reticolo MFI. Per quest'ultimo campione, l'indagine spettroscopica in presenza di collidina è stata preferita rispetto a quella con invio di ammoniaca, al fine di ottenere informazioni specifiche sulla formazione di mesopori piuttosto che sull'intera popolazione di siti acidi.

Sperimentalmente, per eseguire l'analisi, il materiale è stato in un primo momento messo in contatto con la tensione di vapore (2.64 mbar a 298K) della collidina, e successivamente degasato per 30 minuti a 298K e per 1 ora a 423K. In Figura 2.12 sono riportati gli spettri registrati in differenza per i tre campioni analizzati.

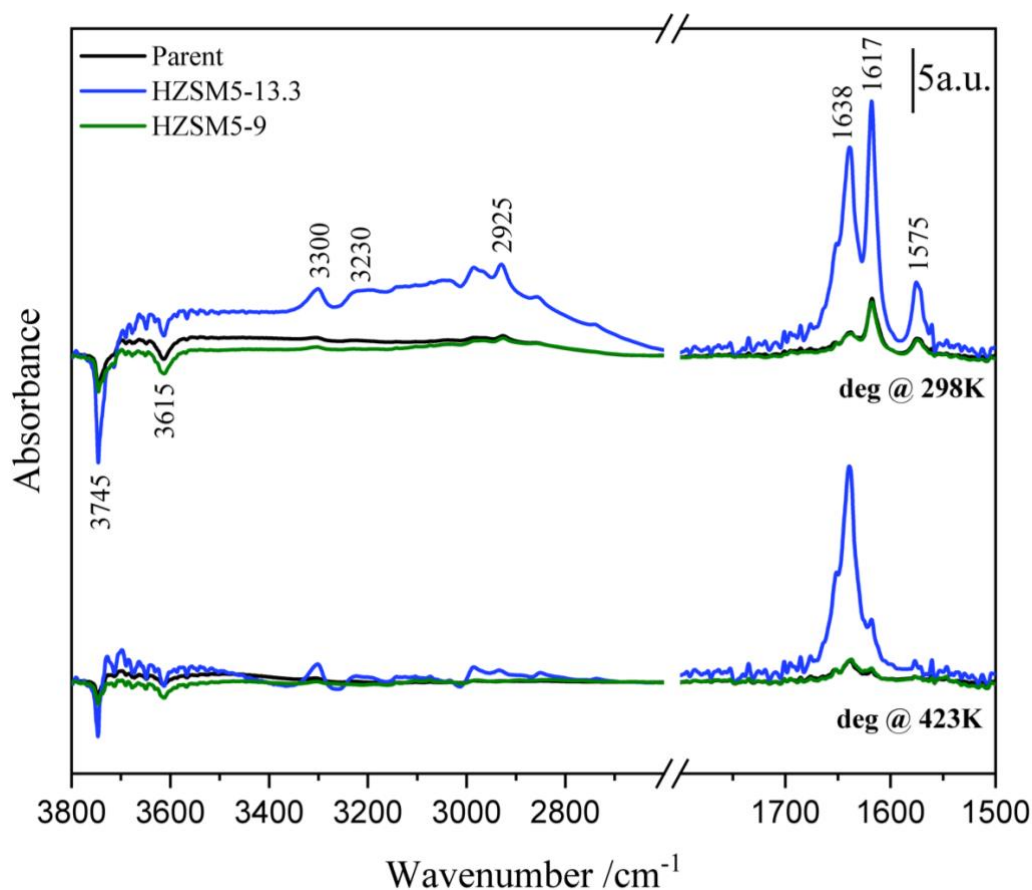


Figura 2.12. Spettri FT-IR in differenza per i campioni HZSM5-P, HZSM5-13.3 e HZSM5-9 in seguito all'adsorbimento della collidina in condizioni di degasamento a 298K per 30 minuti e a 423K per 60 minuti.

Per quanto riguarda la regione ad alti numeri d'onda, relativa ai moti vibrazionali $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{NH})$, per tutte le zeoliti analizzate, in seguito all'adsorbimento di collidina si osserva un'erosione dei segnali posizionati a 3745 cm^{-1} e 3615 cm^{-1} , che appaiono pertanto come picchi negativi nello spettro in differenza. Inoltre, si osserva la comparsa di due bande a 3300 e 3230 cm^{-1} dovute alla vibrazione di stretching $\nu(\text{NH})$ dello ione 2,4,6-TMPH⁺. Quest'ultime sono visibilmente più intense nel caso della zeolite desilicata a pH 13.3, a testimonianza del fatto che in seguito al trattamento basico un maggior numero di siti acidi di Brønsted è stato reso accessibile alla collidina mediante la creazione di mesopori. In questa regione, a numeri d'onda di poco inferiori, è anche possibile notare la comparsa di una banda piuttosto allargata posizionata a 2925 cm^{-1} ascrivibile ai numerosi modi di stretching $\nu(\text{CH})$ dell'anello aromatico presente nella collidina.

La regione compresa nell'intervallo tra 1700 e 1550 cm^{-1} risulta essere particolarmente informativa se analizzata sulla base del comportamento delle bande presenti in funzione delle diverse condizioni di degasamento. In particolare, in seguito alla rimozione della collidina mediante degasamento in

vuoto a 298 K si osservano tre segnali distinti derivanti dalle vibrazioni di stretching $\nu(\text{CC})$ dell'anello aromatico. Le bande a 1617 e 1575 cm^{-1} corrispondono rispettivamente alle vibrazioni denominate ν_{8a} e ν_{8b} (Figura 2.9) relative alle molecole di collidina interagenti tramite legami ad idrogeno con i silanoli isolati; la banda posizionata a 1638 cm^{-1} deriva invece dalla vibrazione ν_{8a} dello ione 2,4,6-TMPH⁺ formato per interazione con i siti BAS.[18,23] Come visibile dall'ingrandimento riportato in Figura 2.13, l'intensità di questi segnali risulta essere molto maggiore nel caso del campione HZSM5-13.3 a riprova del fatto che questo materiale dispone di un'accessibilità enfatizzata grazie al sistema di porosità secondaria introdotto. La coesistenza tra collidina e ioni 2,4,6-TMPH⁺ adsorbiti sulla superficie zeolitica viene tuttavia persa in seguito all'incremento della temperatura. Infatti, per effetto del degasamento a 423 K, rimane visibile unicamente il segnale a 1638 cm^{-1} relativo alla specie protonata. Utilizzando lo stesso approccio impiegato nel caso dell'analisi di adsorbimento di ammoniaca, l'area sottesa a questa banda è stata impiegata per quantificare i siti acidi di Brønsted accessibili alla collidina (N_{col}).

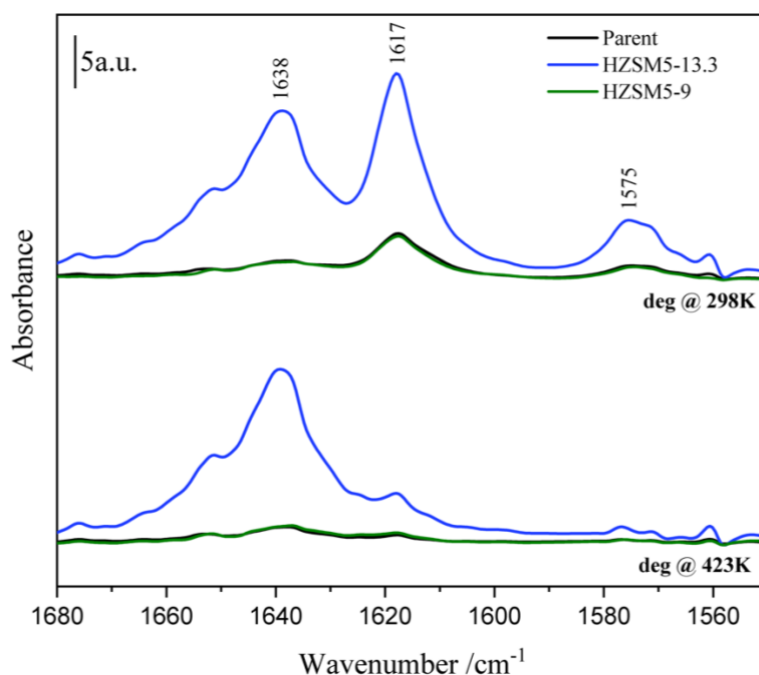


Figura 2.13. Spettro FT-IR nell'intervallo di frequenze relativo alla banda ν_{8a} dello ione (2,4,6-TMPH⁺) impiegata per la quantificazione degli acidi di Brønsted.

In questo caso, in accordo con quanto riscontrato in letteratura, per il modo vibrazionale ν_{8a} è stato impiegato un valore di ϵ_{ν} pari a 10,1 $\text{cm}^2/\mu\text{mol}$. [43]

In tabella 2.4 sono riportati i dati ricavati dall'integrazione della banda della specie 2,4,6-TMPH⁺ a 1638 cm⁻¹ per i campioni HZSM5-P, HZSM5-9 e HZSM5-13.3 e i relativi valori calcolati per la concentrazione (N) dei siti acidi di Brønsted accessibili alla collidina, espressa in μmol/mg.

Inoltre, sulla base dei risultati ottenuti dall'impiego delle molecole sonda, per valutare la capacità della collidina di raggiungere ed interagire con i siti acidi di Brønsted presenti nel materiale è stato anche calcolato il rispettivo indice di accessibilità (*Accessibility factor, AF*). Quest'ultimo è definito come il rapporto tra il numero di siti acidi quantificati per mezzo dell'adsorbimento di una determinata molecola sonda, come, per esempio, un alchilpiridina, rapportato per il numero di siti acidi totali calcolati mediante l'analisi di adsorbimento di ammoniaca.

Tabella 2.4: determinazione quantitativa della concentrazione dei siti acidi di Brønsted accessibili alla collidina (N_{col})

Zeolite	A ^a , δ(NH) /cm ⁻¹	N _{col} ^b / μmol g ⁻¹	AF _{col} ^c
HZSM5-P	32,5	32	0,15
HZSM5-9	40,9	41	--
HZSM5-13.3	314,4	311	0,67

^a Area integrata ottenuta dallo spettro in condizioni di degasamento a 423 K per eliminare i contributi dovuti alla collidina in interazione con i silanoli; ^b Per il calcolo della concentrazione è stato utilizzato ε_v = 10,1 cm/μmol;

^c Accessibility factor relativo alla collidina, calcolato secondo il rapporto N_{col}/N_{tot}.

I risultati ottenuti confermano come il trattamento di desilicazione abbia permesso di incrementare l'accessibilità dei siti acidi di Brønsted presenti nella zeolite H-ZSM5 aumentandone di fatto la frazione rilevabile dalla collidina protonata. In questo senso, le condizioni di trattamento sono risultate determinanti: la desilicazione in ambiente leggermente basico (pH 9) ha provocato solo un lieve aumento dei siti BAS in grado di interagire con la collidina, sintomo di una ridotta formazione di mesopori. Diversamente, nel caso della zeolite HZSM5-13.3 si assiste ad una significativa crescita nel numero di siti acidi accessibili riconducibile all'introduzione di un sostanziale grado di gerarchicità nella struttura zeolitica.

2.4. Bibliografia

- (1) Bensafi, B.; Chouat, N.; Djafri, F. The Universal Zeolite ZSM-5: Structure and Synthesis Strategies. A Review. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 496 (August).
- (2) <http://www.iza-structure.org/databases>.
- (3) Zoubida, L.; Hichem, B. The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5. *Nanocrystals and Nanostructures* **2018**.
- (4) Sharbini Kamaluddin, H.; Gong, X.; Ma, P.; Narasimharao, K.; Dutta Chowdhury, A.; Mokhtar, M. Influence of Zeolite ZSM-5 Synthesis Protocols and Physicochemical Properties in the Methanol-to-Olefin Process. *Mater. Today Chem.* **2022**, 26.
- (5) Nguyen, D. K.; Dinh, V. P.; Nguyen, H. Q.; Hung, N. T. Zeolite ZSM-5 Synthesized from Natural Silica Sources and Its Applications: A Critical Review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2023**, 98 (6), 1339–1355.
- (6) Ji, Y.; Yang, H.; Yan, W. Strategies to Enhance the Catalytic Performance of ZSM-5 Zeolite in Hydrocarbon Cracking: A Review. *Catalysts* **2017**, 7 (12).
- (7) Rahimi, N.; Karimzadeh, R. Catalytic Cracking of Hydrocarbons over Modified ZSM-5 Zeolites to Produce Light Olefins: A Review. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 398 (1–2), 1–17.
- (8) Altwasser, S.; Welker, C.; Traa, Y.; Weitkamp, J. Catalytic Cracking of N-Octane on Small-Pore Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 83 (1–3), 345–356.
- (9) Meng, F.; Wang, Y.; Wang, S.; Wang, S. Hydration of Cyclohexene over Zeolite ZSM-5: Improved Catalyst Performance by Alkali Treatment. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2016**, 119 (2), 671–683.
- (10) Jia, X.; Khan, W.; Wu, Z.; Choi, J.; Yip, A. C. K. Modern Synthesis Strategies for Hierarchical Zeolites: Bottom-up versus Top-down Strategies. *Adv. Powder Technol.* **2019**, 30 (3), 467–484.
- (11) Kerstens, D.; Smeyers, B.; Van Waeyenberg, J.; Zhang, Q.; Yu, J.; Sels, B. F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Adv. Mater.* **2020**, 32 (44), 1–47.
- (12) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. On the Introduction of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites upon Desilication in Alkaline Medium. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 69 (1–2), 29–34.
- (13) Sommer, L.; Mores, D.; Svelle, S.; Stöcker, M.; Weckhuysen, B. M.; Olsbye, U. Mesopore

- Formation in Zeolite H-SSZ-13 by Desilication with NaOH. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132* (3), 384–394.
- (14) Verboekend, D.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (5), 916–928.
- (15) Sadowska, K.; Wach, A.; Olejniczak, Z.; Kuśtrowski, P.; Datka, J. Hierarchic Zeolites: Zeolite ZSM-5 Desilicated with NaOH and NaOH/Tetrabutylamine Hydroxide. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *167*, 82–88.
- (16) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11* (17), 4983–4994.
- (17) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Role of Intrinsic Zeolite Properties on Mesopore Formation by Desilication of MFI Structures. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 401–408.
- (18) Erigoni, A.; Newland, S. H.; Paul, G.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Creating Accessible Active Sites in Hierarchical MFI Zeolites for Low-Temperature Acid Catalysis. *ChemCatChem* **2016**, *8* (19), 3161–3169.
- (19) You, S. J.; Park, E. D. Effects of Dealumination and Desilication of H-ZSM-5 on Xylose Dehydration. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *186*, 121–129.
- (20) Asghari, A.; Khorrami, M. K.; Kazemi, S. H. Hierarchical H-ZSM5 Zeolites Based on Natural Kaolinite as a High-Performance Catalyst for Methanol to Aromatic Hydrocarbons Conversion. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–9.
- (21) Treacy, M. M. J.; J.B. Higgins. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *Int. Zeolite Assoc.* **2001**, 3–383.
- (22) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- (23) Holm, M. S.; Svelle, S.; Joensen, F.; Beato, P.; Christensen, C. H.; Bordiga, S.; Bjørgen, M. Assessing the Acid Properties of Desilicated ZSM-5 by FTIR Using CO and 2,4,6-Trimethylpyridine (Collidine) as Molecular Probes. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *356* (1), 23–30.
- (24) Pagis, C.; Morgado Prates, A. R.; Bats, N.; Tuel, A.; Farrusseng, D. High-Silica Hollow y Zeolite by Selective Desilication of Dealuminated NaY Crystals in the Presence of Protective Al

- Species. *CrystEngComm* **2018**, *20* (11), 1564–1572.
- (25) G. Lietz, K. H. Schnabel, Ch. Peuker, Th. Gross, W. Storek, and J. V. Modifications of H-ZSM-5 Catalysts by NaOH Treatment. *Journal of catalysis* 1993, pp 562–568.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1242>.
- (26) Tarach, K. A.; Góra-Marek, K.; Martinez-Triguero, J.; Melián-Cabrera, I. Acidity and Accessibility Studies of Desilicated ZSM-5 Zeolites in Terms of Their Effectiveness as Catalysts in Acid-Catalyzed Cracking Processes. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (4), 858–873.
- (27) Sadowska, K.; Góra-Marek, K.; Drozdek, M.; Kuśtrowski, P.; Datka, J.; Martinez Triguero, J.; Rey, F. Desilication of Highly Siliceous Zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/Tetrabutylamine Hydroxide. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *168*, 195–205.
- (28) Sadowska, K.; Góra-Marek, K.; Datka, J. Hierarchic Zeolites Studied by IR Spectroscopy: Acid Properties of Zeolite ZSM-5 Desilicated with NaOH and NaOH/Tetrabutylamine Hydroxide. *Vib. Spectrosc.* **2012**, *63*, 418–425.
- (29) Geerlings, P. Influence of the Overall Composition on Zeolite Properties; 2. Framework Hydroxyls: A Quantum Chemical Study. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (1), 3488–3493.
- (30) A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, M. Padovan, O. A. Low-Temperature Fourier-Transform Infrared Investigation of the Interaction of CO with Nanosized ZSM5 and Silicalite. *J. Chem. Soc. Trans.* **1992**, *88* (19), 2959–2969.
- (31) Zecchina, A.; Marchese, L.; Bordiga, S.; Pazè, C.; Gianotti, E. Vibrational Spectroscopy of NH₄⁺ Ions in Zeolitic Materials: An IR Study. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (48), 10128–10135.
- (32) Thibault-Starzyk, F.; Maugé, F. Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. *Charact. Solid Mater. Heterog. Catal. From Struct. to Surf. React.* **2012**, 3–48.
- (33) Evans, J. C. Narrow Transmission Regions within Broad Infrared Absorption Bands in Solids. *Spectrochim. Acta* **1962**, *18* (4), 507–512.
- (34) Coluccia, S.; Lavagnino, S.; Marchese, L. Adsorption and Dissociation of Ammonia on the Hydroxylated Surface of Magnesium Oxide Powders. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1987**, *83* (2), 477–486.
- (35) Miletto, I.; Paul, G.; Chapman, S.; Gatti, G.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Mesoporous Silica Scaffolds as Precursor to Drive the Formation of Hierarchical SAPO-34 with Tunable Acid Properties. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (41), 9952–9961.
- (36) Morterra, C.; Magnacca, G.; Bolis, V. On the Critical Use of Molar Absorption Coefficients for Adsorbed Species: The Methanol/Silica System. *Catal. Today* **2001**, *70* (1–3), 43–58.

- (37) Bortnovsky, O.; Melichar, Z.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B. Quantitative Analysis of Aluminum and Iron in the Framework of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *42* (1), 97–102.
- (38) Jin, M.; Liu, M.; Nachtigall, P.; Grajciar, L.; Heard, C. J. Mechanism of Zeolite Hydrolysis under Basic Conditions. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (23), 9202–9212.
- (39) Gackowski, M.; Tarach, K.; Kuterasiński, Ł.; Podobiński, J.; Sulikowski, B.; Datka, J. Spectroscopic IR and NMR Studies of Hierarchical Zeolites Obtained by Desilication of Zeolite Y: Optimization of the Desilication Route. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *281* (March), 134–141.
- (40) Thibault-Starzyk, F.; Vimont, A.; Gilson, J. P. 2D Correlation IR Spectroscopy of Xylene Isomerisation on H-MFI Zeolite. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 133.
- (41) Arenas, J. F.; López Tocón, I.; Otero, J. C.; Marcos, J. I. Vibrational Spectra of Methylpyridines. *J. Mol. Struct.* **1999**, *476* (1–3), 139–150.
- (42) Mlekodaj, K.; Sadowska, K.; Datka, J.; Góra-Marek, K.; Makowski, W. Porosity and Accessibility of Acid Sites in Desilicated ZSM-5 Zeolites Studied Using Adsorption of Probe Molecules. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 54–61.
- (43) Nesterenko, N. S.; Thibault-Starzyk, F.; Montouillout, V.; Yushchenko, V. V.; Fernandez, C.; Gilson, J. P.; Fajula, F.; Ivanova, I. I. The Use of the Consecutive Adsorption of Pyridine Bases and Carbon Monoxide in the IR Spectroscopic Study of the Accessibility of Acid Sites in Microporous/Mesoporous Materials. *Kinet. Catal.* **2006**, *47* (1), 40–48.

Capitolo 3: Zeolite Y

3.1 – la zeolite Y (Faujasite)

La zeolite Y è un alluminosilicato cristallino appartenente alla classe delle Faujasiti, dotato di un reticolo cristallino di tipo FAU.[1,2] Questa tipologia di framework zeolitico è caratterizzato dalla ripetizione di unità strutturali composte da 24 atomi in coordinazione tetraedrica definite come gabbie sodalitiche (*sodalite cages*). (Figura 3.1)

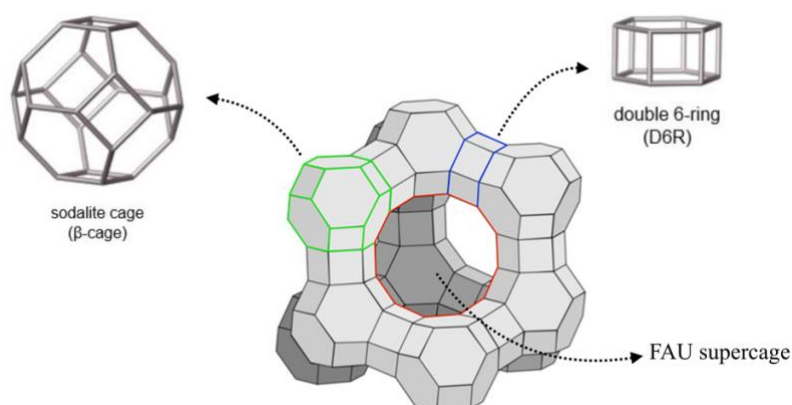


Figura 3.1. Unità. Strutturali caratteristiche del reticolo cristallino della Faujasite (FAU).

Queste, risultano organizzate nelle tre dimensioni con una disposizione uguale a quella assunta dagli atomi di carbonio nella struttura del diamante e risultano collegate tra loro attraverso prismi esagonali composti da due anelli a sei termini. [3] La particolare organizzazione spaziale delle unità sodalitiche fa sì che si venga a creare una rete di micropori dalla forma simmetrica, delimitati da anelli a 12 termini e con dimensioni pari a 0.74 x 0.74 nm. lo spazio vuoto interno a tali porosità, delimitato da otto unità sodalitiche disposte ai vertici di una cella cristallina cubica, viene definito “*supercage*” e possiede un diametro di 1.124 nm.[3,4] In figura 3.2 è riportata la visione in sezione del reticolo cristallino FAU secondo due delle direzioni cristallografiche principali.

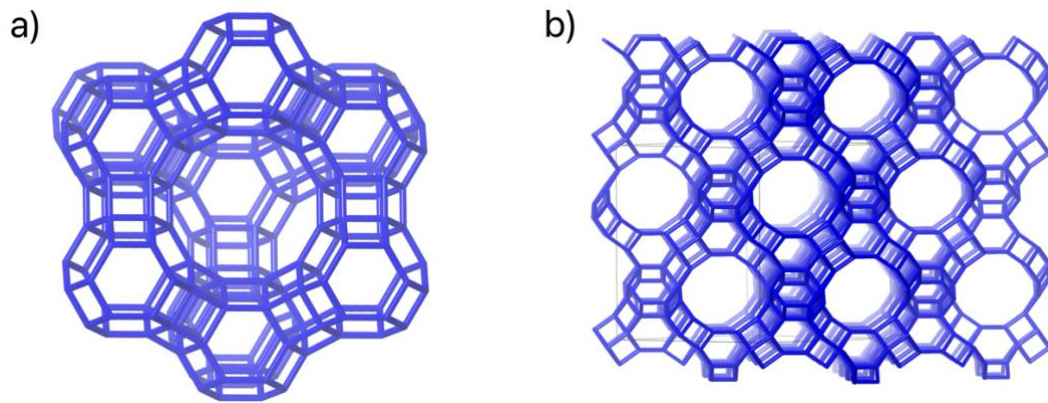


Figura 3.2. rappresentazione schematica del framework cristallino della zeolite Y a) visuale lungo la direzione cristallografica [111]; b) visuale lungo la direzione [110]. Adattata da:[5]

Da un punto di vista puramente topologico questo materiale risulta essere un analogo della zeolite X, dalla quale, tuttavia, si differenzia a seconda della quantità di alluminio contenuto nel reticolo. A tal proposito, nel corso degli anni, sono stati proposti differenti criteri per la distinzione tra le due forme isostrutturali basati sulla discriminazione in funzione del valore del rapporto Si/Al. inizialmente, Donald W. Breck, colui che nel 1964 realizzò per primo una strategia sintetica per la produzione di zeolite Y su scala commerciale, propose un valore di Si/Al pari a 1.5 come soglia per il passaggio dal conformero X a quello Y.[6] Tuttavia, questo tipo di distinzione, si è rivelato essere poco utile al fine di descrivere la variazione del comportamento chimico delle faujasiti a causa della sua totale arbitrarietà. Per questo motivo, più di recente, Ruscher et al. hanno proposto un nuovo sistema di classificazione basato sull'andamento della stabilità delle due tipologie zeolitiche quando sottoposte a dealluminazione in condizioni di *steaming*. secondo tale distinzione, a valori Si/Al superiori a 2.2 si collocano le zeoliti Y, in grado di resistere alla dealluminazione e di fungere così da substrati per la produzione di materiali ad alto contenuto di silicio, mentre al di sotto si trovano le Zeoliti X, dotate di maggiori proprietà acide ma minore stabilità idrotermale. [7] La presenza di voluminose cavità facilmente accessibili attraverso ampie aperture appartenenti a loro volta ad un sistema microporoso tridimensionale rende questa classe di zeoliti ideale per svariate applicazioni industriali sia nell'ambito della catalisi che in applicazioni di adsorbimento e scambio ionico; [3] la Faujasite Y è ad oggi la zeolite maggiormente impiegata nella produzione di letti catalitici per impianti di raffinazione del petrolio con tecnologia FCC (*Fluidized Catalytic Cracking*). Come mostrato dal grafico riportato in figura 3.3 questi processi industriali ricoprono un ruolo di primaria importanza

tra le moderne metodologie di trattamento del petrolio greggio dal momento che vengono impiegati per la produzione di idrocarburi leggeri (C_{5-11}) ad alto valore aggiunto.[8]

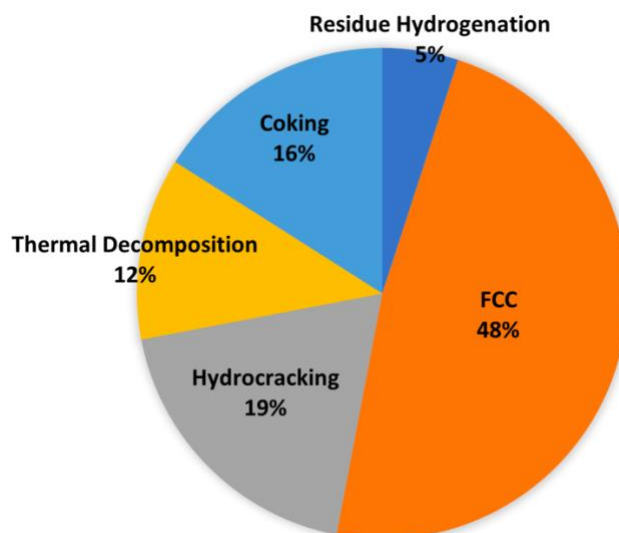


Figura 3.3. Proporzioni percentuali riguardanti l'entità dell'utilizzo dei differenti metodi di raffinazione del petrolio greggio.[8]

Per quanto la particolare conformazione topologica stia alla base delle elevate potenzialità applicative della zeolite Y, la sua implementazione in processi industriali su vasta scala è stata resa possibile solo grazie allo sviluppo di metodologie post-sintetiche volte ad incrementarne la stabilità nelle condizioni operative.[3,7] Generalmente, infatti, la principale criticità ascrivibile a questa tipologia zeolitica risulta essere la scarsa stabilità idrotermale, dovuta essenzialmente al basso contenuto di silicio ottenibile mediante le comuni strategie sintetiche. [8] Quest'ultime prevedono l'impiego di un processo di cristallizzazione idrotermale in ambiente alcalino in cui la reazione avviene generalmente in pressione autogena a temperature relativamente basse, comprese tra i 70 ed i 300°C, a partire da gel di sintesi composti da alluminosilicati di metalli alcalini.[3] Per ovviare alle problematiche derivanti dalla presenza di rapporti Si/Al eccessivamente ridotti, a partire dagli anni '60, grazie al lavoro pionieristico di G. Kerr, iniziarono ad essere impiegati trattamenti di dealluminazione con procedure si *steaming* per la modificazione post-sintetica delle zeoliti Y.[9] Così facendo vennero poste le basi per la produzione di una terza categoria di faujasite, caratterizzata da un elevato rapporto Si/Al (> 6), definita USY (ultrastable Y zeolite). [4] ad oggi è ben noto che il processo di innalzamento del rapporto Si/Al nel framework può far sì che parte dei legami Al-O vengano sostituiti da legami Si-O; di conseguenza, a causa della minore lunghezza di quest'ultimi e

della loro maggiore energia di legame, le zeoliti Y ad elevato contenuto di silicio dimostrano una maggiore stabilità termica e idrotermica.[8] Inoltre, un incremento del rapporto Si/Al nel framework zeolitico può portare, oltre che a lievi riduzioni nella densità della struttura, anche a miglioramenti nell'acidità dei siti di Bronsted, come ampiamente descritto nell'ambito del capitolo 1.x. Nell'ottica dell'applicazione della zeolite Y in ambito catalitico, la dealluminazione, presenta come ulteriore vantaggio quello di consentire l'introduzione di mesopori nella struttura microporosa originaria.[10] In questo modo, variando opportunamente le condizioni di trattamento è possibile ottenere zeoliti Y gerarchiche di vario genere.[4] Per esempio, Pagis et al. hanno riportato una procedura articolata su più passaggi volta all'ottenimento di una zeolite Y gerarchica composta da cristalliti di tipo *hollow*, dotati di una struttura pressoché cava al loro interno.[11] Come riportato in figura 3.4, il trattamento si articola in tre fasi principali: i) dealluminazione del framework zeolitico tramite l'impiego di SiCl_4 ; ii) parziale dissoluzione del reticolo zeolitico per mezzo della rottura preferenziale dei legami Si-O-Al in ambiente acido; iii) trattamento in condizioni basiche in presenza di NaAlO_2 per favorire i fenomeni di realluminazione superficiale necessari alla creazione di una superficie ricca di Al.[12–15]

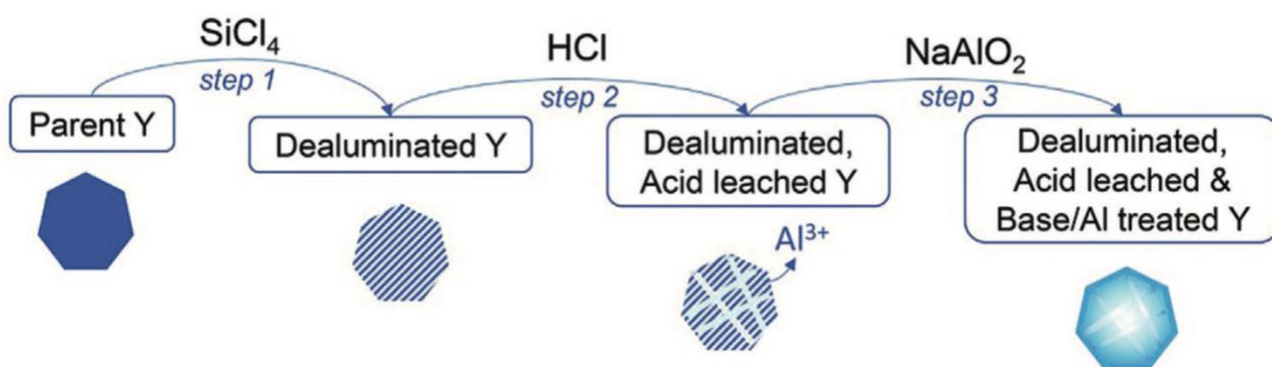


Figura 3.4. rappresentazione schematica riguardo alla procedura di sintesi di una zeolite *hollow-type* mediante un processo con tre passaggi distinti.[11]

Altri metodi di dealluminazione meno convenzionali, ma estremamente vantaggiosi in termini di tempo necessario per lo sviluppo della porosità secondaria, si avvalgono dell'ausilio di microonde e di agenti complessanti, come EDTA, per la rimozione selettiva di Al dal framework zeolitico.[4] A differenza di quanto avviene per altre strutture zeolitiche, quali, per esempio, MFI, *BEA e MOR, nel caso della faujasite i trattamenti di desilicizzazione risultano meno controllabili e di più complicata implementazione. Questo, è dovuto a due principali fattori: i) la sfavorevole conformazione topologica del reticolo FAU, come descritto nel capitolo 1.5, pori di dimensioni maggiori e struttura

con sviluppo tridimensionale risultano fattori destabilizzanti nelle condizioni di desilicizzazione basica; [16] ii) la mancata predisposizione in termini di rapporto Si/Al. l'elevato contenuto di Al nelle zeoliti Y sintetiche le rende refrattarie all'azione del trattamento basico e rende necessario un pretrattamento di dealluminazione. Tuttavia, quest'ultimo, soprattutto se svolto mediante processi di *steaming* restituisce zeoliti con un reticolo cristallino già fortemente alterato e pertanto, esageratamente sensibili alla desilicizzazione.[2,17] Come illustrato in figura 3.5, questa tipologia di trattamenti risulta maggiormente efficiente nella lavorazione di faujasiti USY dotate di un basso contenuto di alluminio, mentre, viceversa, le modificazioni post-sintetiche in ambiente acido sono più efficaci su zeoliti Y e X. In linea del tutto generale, le strategie top-down di desilicizzazione basica rappresentano il metodo in assoluto più economico e di facile applicazione per l'introduzione di mesoporosità nelle strutture zeolitiche e pertanto, lo studio del comportamento delle zeoliti Y nell'ambito delle suddette procedure post-sintetiche rimane materia di assoluta rilevanza.[2,4]

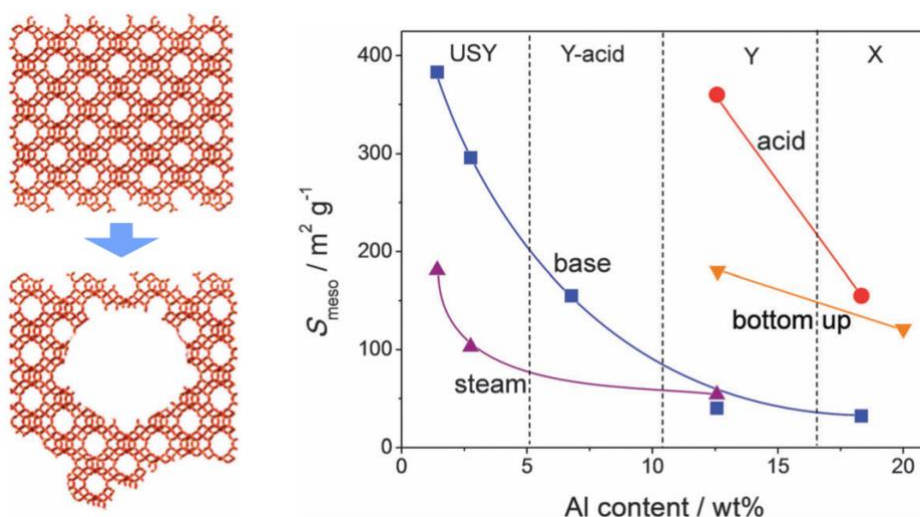


Figura 3.5. grafico riassuntivo di differenti casi studio presenti in letteratura riguardante lo sviluppo di superficie mesoporosa nelle diverse categorie di Faujasite. Adattata da: [17]

3.2 – Materiali e metodi

Con l'obiettivo di valutare la risposta di diversi materiali zeolitici ai trattamenti di desilicizzazione alcalina, nell'ambito di questo lavoro di tesi, è stata presa in considerazione anche una Faujasite USY commerciale (CBV 780). Questa zeolite è stata acquistata dalla ditta Zeolyst international direttamente nella forma protonata H-Faujasite ed è caratterizzata da un rapporto Si/Al pari 48 ($\text{SiO}_4/\text{AlO}_2 = 80$). Per studiare gli effetti dovuti alla diversa basicità della soluzione di trattamento, e

al contempo ottenere dati comparabili con quelli relativi agli altri materiali studiati, diversi campioni di questa zeolite, sono stati desilicati avvalendosi di soluzioni con differenti valori di pH. Le condizioni sperimentali impiegate per i processi di desilicazione e per la procedura di scambio ionico sono state mantenute del tutto inalterate rispetto a quelle descritte nel capitolo 2.1 relativo al trattamento della zeolite NH_4^+ -ZSM-5. In particolare, sono state utilizzate soluzioni a pH 8, 9 e 13.3 dalle quali sono stati ricavati rispettivamente i campioni denominati HUSY-8, HY-9 e HUSY-13.3. Dal momento che tutti i campioni desilicati, in seguito alla procedura di scambio cationico, sono stati sottoposti a calcinazione per la rigenerazione della forma protonata H^+ -FAU, al fine di ottenere un riferimento quanto più attendibile possibile, anche un campione di zeolite CBV 780 non desilicato è stato sottoposto al medesimo trattamento (HUSY-P, parent). Questo tipo di approccio, sebbene in prima analisi possa sembrare superfluo, in quanto la zeolite commerciale viene già fornita nella sua forma protonata, è stato adottato sulla base di alcune evidenze riscontrate dall'analisi della letteratura. Infatti, come riportato da Sadowska et al., il trattamento di calcinazione eseguito in aria, senza una sostanziale pre-anidrifcazione in vuoto del campione, può portare al verificarsi di fenomeni di dealluminazione simili a quelli osservati nelle procedure di *steaming*, a causa della presenza di acqua spontaneamente adsorbita nel materiale.[18] Questi, seppur di lieve entità, sono in grado di alterare parzialmente la popolazione dei siti idrossilici superficiali, con risultati particolarmente significativi nel caso dei siti acidi di Bronsted. In quest'ottica, la calcinazione della zeolite commerciale eseguita nelle medesime condizioni rispetto a quelle trattate, ha permesso l'ottenimento di campioni tra loro maggiormente comparabili. In tabella 3.1 sono riportate le sigle dei campioni e le relative condizioni sperimentali impiegate nel corso dei trattamenti.

Tabella 3.1. Sigle dei campioni trattati e relative condizioni sperimentali per il processo di desilicazione.

Nome campione	Si/Al	T /°C	Tempo di contatto /h	pH Soluzione basica (NaOH)
HUSY-P	48	/	/	/
HUSY-8	48	65	3h	8
HUSY-9	48	65	3h	9
HUSY-13.3	48	65	3h	13.3

Lo studio ha coinvolto l'analisi delle zeoliti desilicate tramite diverse tecniche di caratterizzazione per valutare l'efficacia del trattamento basico nella creazione di materiali gerarchici. Inizialmente, i campioni sono stati esaminati tramite diffrazione a raggi X da polveri (XRPD) per verificare il

grado di conservazione della struttura cristallina in seguito al processo di desilicazione e se le caratteristiche morfologiche del reticolo FAU fossero rimaste intatte. Sulla base di questi risultati preliminari, sono stati selezionati i campioni più rappresentativi per effettuare ulteriori analisi. Al fine di comprendere meglio le proprietà superficiali e ottenere informazioni dettagliate sulla distribuzione, la forza acida e l'accessibilità dei siti acidi all'interno del materiale, è stata eseguita un'approfondita caratterizzazione spettroscopica utilizzando la tecnica di spettroscopia FT-IR in trasmittanza, integrata con l'impiego di molecole sonda appropriate. Infine, sono state condotte analisi termogravimetriche (TGA) per misurare la perdita di peso dei materiali in funzione della temperatura.

3.3 - caratterizzazione

I campioni di zeolite Y derivanti dai trattamenti basici sono stati sottoposti ad analisi XRD ed i loro diffrattogrammi sono stati confrontati con quello relativo alla zeolite USY parent (HUSY-P) con l'obiettivo di valutare il grado di conservazione della cristallinità in seguito alla procedura di desilicazione. In figura 3.6 è riportato il pattern di diffrazione relativo alla zeolite USY parent, i cui riflessi sono stati assegnati prendendo come riferimento la fase PDF 77-1550 del database PDF (Powder Diffraction File).

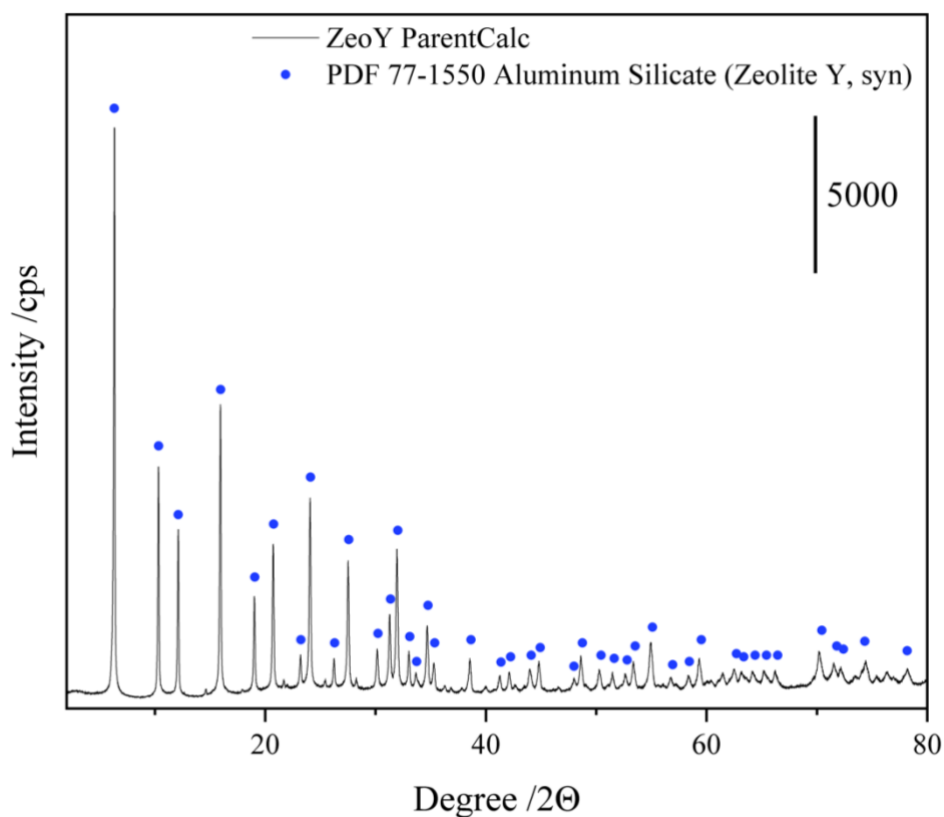


Figura 3.6. Pattern di diffrazione relativo al campione HY-P.

Nel diffrattogramma relativo alla zeolite commerciale CBV-780 (HUSY-P) sono ben evidenti i principali picchi di diffrazione tipici della faujasite posizionati a valori di angolo 2θ pari a 6.4° , 10.2° , 12.1° , 15.9° , 19° , 20.7° , 24° , 27.5° e 32° . [19] Questa tipologia di zeolite è stata sottoposta a processi di dealluminazione in fase di sintesi da parte dall'azienda produttrice in modo tale da abbassarne il contenuto di alluminio, pertanto il suo grado di cristallinità risulta leggermente inferiore rispetto a quello di altre zeoliti commerciali dotate di rapporti Si/Al minori.[20] Golubev et al., hanno stimato una perdita di cristallinità relativa pari al 20% tra la zeolite CBV-720 (Si/Al 13) e quella impiegata in questo lavoro (CBV-780).[20] Questo fattore non è del tutto trascurabile e va tenuto in considerazione nel valutare l'efficacia dei processi di desilicizzazione, in quanto la dealluminazione può avere ripercussioni sulla resistenza del framework cristallino quando sottoposto a simili trattamenti. [2] Di seguito sono riportati e messi a confronto i diffrattogrammi ottenuti dall'analisi XRPD dei campioni HUSY-P, HUSY-8, HUSY-9 e HUSY-13.3. (Figura 3.7)

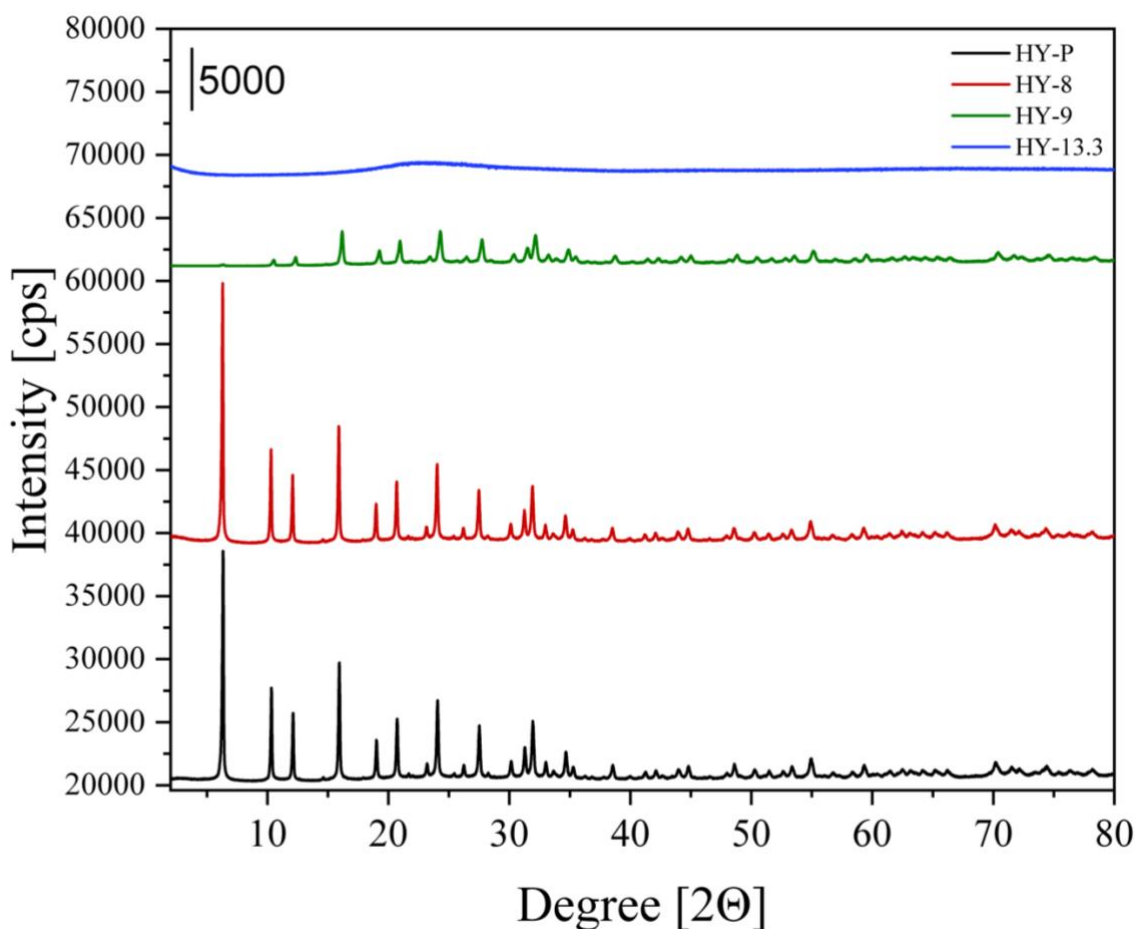


Figura 3.7. Pattern di diffrazione relativi ai campioni HUSY-P, HUSY-8, HUSY-9 e HUSY-13.3

Dall'osservazione dei diffrattogrammi ricavati dall'analisi XRPD dei campioni sottoposti a desilicazione è possibile notare come vi sia una significativa differenza nel grado di preservazione della cristallinità a seconda delle differenti condizioni di trattamento. Per quanto concerne il campione HUSY-13.3, il contatto di 3h a 65°C con la soluzione 0,2 M di NaOH ha provocato una completa amorfizzazione del materiale, risultante nella perdita di tutti i riflessi caratteristici della struttura cristallina. Un simile risultato è ampiamente in accordo con quanto riscontrato in letteratura; infatti, diversi autori hanno riportato l'impiego di soluzioni di trattamento composte esclusivamente da NaOH 0,2 M e in tutti i casi è stato registrato un completo azzeramento della cristallinità relativa.[12,21,22] Diversamente, i campioni HUSY-8 e HUSY-9, sottoposti a condizioni di desilicazione più blande, dimostrano un certo grado di ritenzione della struttura cristallina. In particolare, il campione trattato a pH 8 presenta un diffrattogramma del tutto simile a quello della zeolite parent mentre per il campione desilicato a pH 9 si osserva un importante decrescita dei riflessi caratteristici. Al fine di stimare con maggiore precisione il grado di amorfizzazione dei materiali studiati, è stata calcolata la cristallinità relativa rispetto alla zeolite parent, basandosi sulla

misura della somma delle intensità dei riflessi più intensi posizionati nell'intervallo compreso tra 15 e 35 gradi 2θ (15.9° , 19° , 20.7° , 24° , 27.5° , 31.9° e 34.7°).[20] come atteso per il campione trattato a pH 8 si registra solo una lievissima riduzione della cristallinità relativa, che passa dal 100% relativo alla zeolite parent ad un valore pari al 96%, indice di una sostanziale ritenzione della struttura zeolitica. L'incremento di un'unità di pH nella soluzione di trattamento ha provocato un'importante variazione della cristallinità relativa, dal momento che per il campione HUSY-9 questo valore è sceso fino al 38%. L'esteso grado di amorfizzazione registrato anche in condizioni di trattamento blande (pH 9) rappresenta un risultato coerente con quanto riscontrato in letteratura e conferma l'elevata sensibilità ai trattamenti alcalini delle zeoliti USY dealluminate e caratterizzate da rapporti Si/Al > 6.[17,23] Tenendo in considerazione l'elevato grado di disgregazione della struttura cristallina registrata in seguito alla desilicazione i campioni di zeolite HUSY sono stati sottoposti ad una accurata indagine tramite spettroscopia infrarossa per far luce sulle eventuali implicazioni di tale amorfizzazione sulla distribuzione dei siti acidi superficiali caratteristici dei materiali zeolitici. In figura 3.8 sono riportati gli spettri FT-IR relativi ai campioni analizzati; le procedure di pretrattamento dei campioni e di analisi spettroscopica sono state mantenute invariate rispetto a quelle descritte nell'ambito del capitolo 2.3.

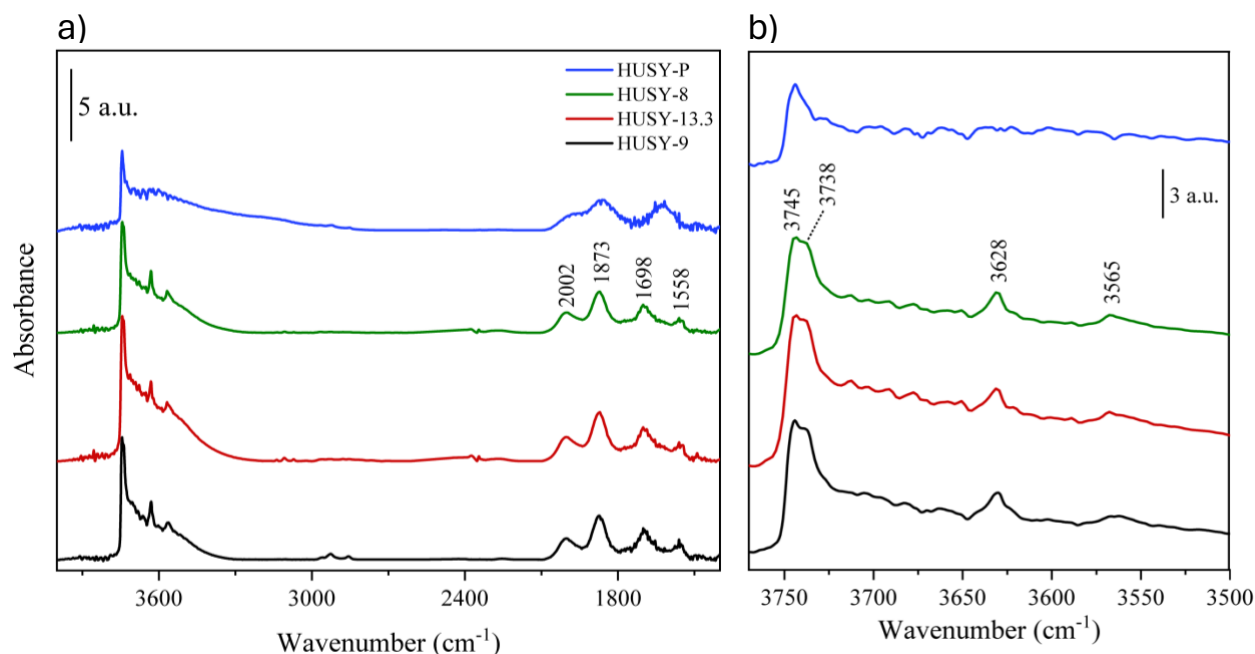
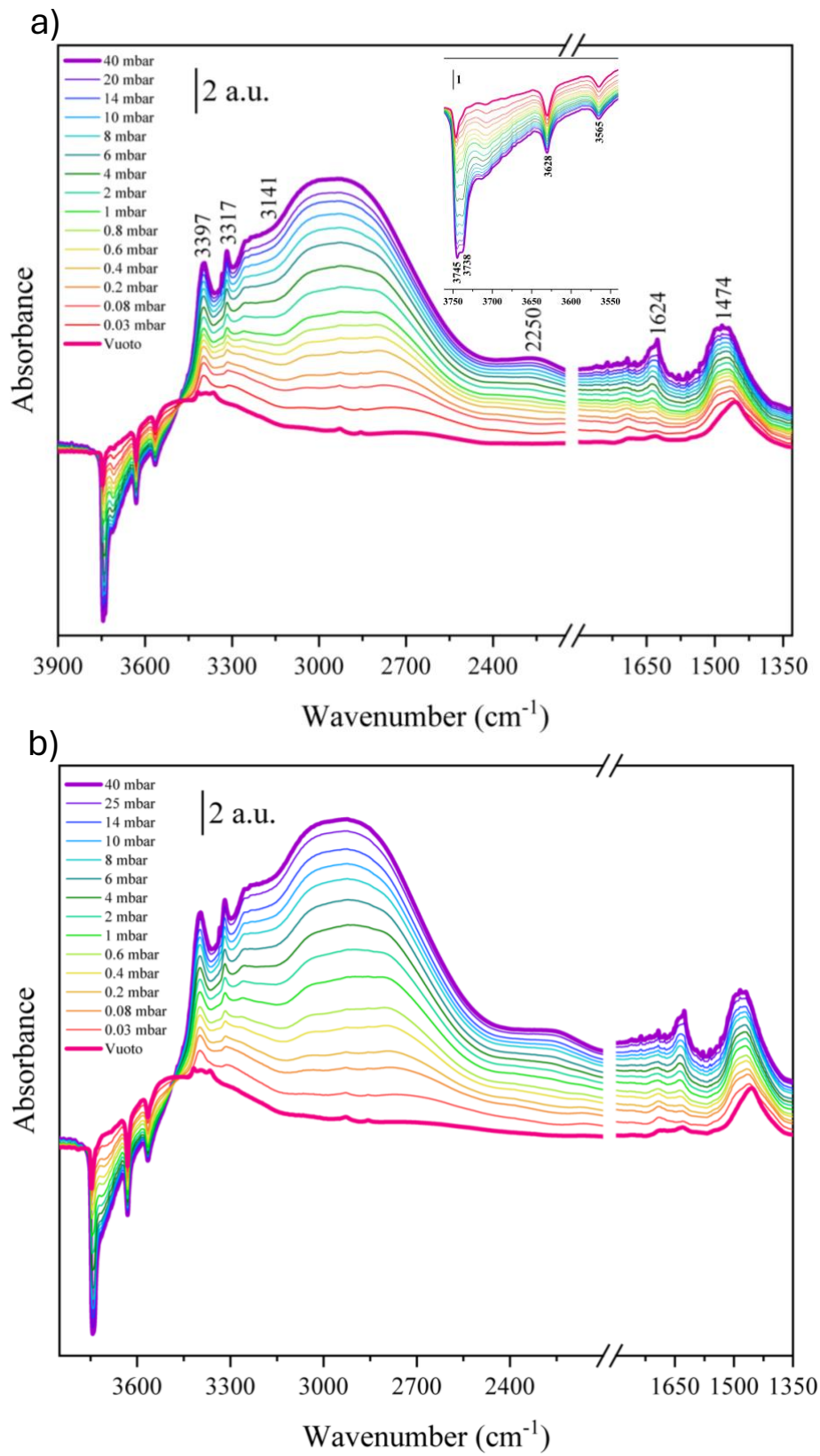


Figura 3.8. a) Spettri FT-IR nella regione di numeri d'onda compresi tra 3800 e 1400 cm^{-1} relativi ai campioni di zeolite HUSY analizzati. b) ingrandimento della porzione di spettro relativa ai segnali dei gruppi idrossilici superficiali

Dall'analisi degli spettri ottenuti si nota chiaramente come i trattamenti di desilicazione a cui sono stati sottoposti i campioni di zeolite HUSY-8 e HUSY-9 non abbiano sortito particolari effetti nei confronti della popolazione dei siti idrossilici superficiali; focalizzandosi sulla porzione di spettro ad elevate frequenze (Figura 3.8b) in questi campioni è possibile identificare la presenza di tre bande ben definite. Centrata a valori di numeri d'onda pari a 3745 cm^{-1} si osserva la banda relativa ai silanoli isolati, localizzati sulla superficie esterna del materiale o all'interno delle cavità mesoporose. L'invarianza dell'intensità di questo segnale può essere sintomatica di una ridotta gerarchizzazione del materiale, dal momento che, solitamente, la formazione di cavità mesoporose è associata ad un incremento dei siti difettivi superficiali di tipo $\text{Si-OH}_{\text{ext}}$. [24] Dall'ingrandimento dello spettro nell'intervallo $3775 - 3500\text{ cm}^{-1}$ riportato in figura 3.8b risulta visibile anche un contributo a 3738 cm^{-1} attribuibile ai silanoli posizionati nelle cavità microporose del framework zeolitico.[25] In maniera differente rispetto a quanto riscontrato nel caso della zeolite H-ZSM-5, nello spettro IR della zeolite Y è possibile identificare due differenti segnali ascrivibili alla presenza di siti acidi di Bronsted formati in prossimità di atomi di alluminio zeolitici in coordinazione tetraedrica. Questo fenomeno è direttamente correlato alla differente organizzazione topologia dei diversi reticoli cristallini. Infatti, nel caso della faujasite si possono formare due diverse tipologie di siti acidi Si-OH-Al a seconda che l'idrossile a ponte sia situato all'interno di una cavità *supercage* ($\text{Si-O}_1\text{H-Al}$) oppure si trovi coinvolto in una struttura ad anello a 6 termini ($\text{Si-O}_3\text{H-Al}$). [24,26] Queste due tipologie di siti BAS sono responsabili rispettivamente delle bande posizionate a 3628 cm^{-1} e 3565 cm^{-1} . [26] la differenza nella posizione dei segnali è dovuta alla differente interazione con l'intorno chimico: gli idrossili $\text{Si-O}_3\text{H-Al}$, posizionati nelle anguste strutture a prisma esagonale delle cosiddette *β -cage*, possono interagire mediante legami ad idrogeno con gli atomi di ossigeno a loro vicini riportando di conseguenza una riduzione della costante di forza del legame O-H e contestualmente, una diminuzione della frequenza di assorbimento IR per il modo vibrazionale $\nu(\text{OH})$. [27] tra queste due tipologie di siti acidi quelli posizionati all'interno delle ampie cavità *supercage* delle zeoliti Y dealluminate rappresentano un caso di assoluta rilevanza nell'ambito degli alluminosilicati quanto dimostrano alcune caratteristiche peculiari in relazione alla loro forza acida. Innanzitutto, presentano una forza acida particolarmente enfatizzata, superata soltanto da quella riscontrata nel caso dei siti BAS presenti nella mazzite (MAZ) dealluminata.[27] è stato proposto che l'elevata forza acida derivi dalla particolare geometria dei legami coinvolti nella formazione del legame a ponte $\text{Si-O}_1\text{H-Al}$ nel reticolo FAU.[2] Infatti, come precedentemente indicato nel capitolo 1.2, l'angolo di legame T-O-T presente tra gli atomi in coordinazione tetraedrica presenti nel reticolo zeolitico è in

grado di influenzare significativamente l'entità della forza acida dei siti BAS. [28] Quest'ultima, inoltre, nel caso dei siti Si-O₁H-Al risulta essere particolarmente omogenea rispetto a quanto solitamente osservato per questa tipologia di BAS e questa caratteristica sta alla base della ridotta larghezza di banda a mezza altezza (*Full width at half maximum, FWHM*) del segnale IR ad essi associato.[2] la combinazione delle proprietà sopradescritte non è, ad oggi, stata osservata in nessun'altra tipologia zeolitica e rappresenta pertanto una qualità unica delle zeoliti Y dealluminate. [2] Da quanto riportato in letteratura, è possibile che, in seguito alla desilicizzazione della faujasite USY, si venga a creare all'interno delle *supercages* una terza tipologia di siti acidi di Bronsted caratterizzati da una banda di debole intensità posizionata a 3600 cm⁻¹. È stato ipotizzato che questi siti acidi si originino in seguito all'interazione dei comuni gruppi Si-OH-Al con specie extra-framework estratte per *steaming* dal reticolo zeolitico durante il processo di calcinazione in aria; in tale evenienza, l'effetto sinergico creato dall'interazione tra la specie EFAL e l'ossigeno silossanico adiacente all'idrossile acido (figura 1.16) risulta in un indebolimento del legame O-H e di conseguenza, contribuisce a rendere questa tipologia di siti BAS la più acida mai osservata per un materiale zeolitico. [27] Tuttavia, come riportato da Datka et al., l'incidenza del processo di formazione di queste specie acide sembra essere correlata direttamente con il grado di destabilizzazione del reticolo zeolitico in seguito alla desilicizzazione.[27] per questo motivo, la mancata formazione del segnale a 3600 cm⁻¹ negli spettri FT-IR dei campioni di zeolite H-USY analizzati potrebbe suggerire una scarsa efficacia del trattamento basico utilizzato. Per quanto riguarda la porzione di spettro a basse frequenze, è possibile invece osservare la presenza di quattro segnali ben distinti posizionati a 2000, 1870, 1700 e 1550 cm⁻¹, riconducibili alle bande di combinazione e di *overtone* dei modi di vibrazione fondamentale dei gruppi silossanici Si-O-Si del framework zeolitico.[29] Con l'obiettivo di ottenere ulteriori informazioni riguardo la distribuzione dei siti idrossilici superficiali, i campioni desilicati in condizioni di pH 8 e 9 sono stati confrontati al campione HUSY-P relativo alla zeolite parent, nell'ambito di un'analisi in spettroscopia infrarossa coadiuvata dall'adsorbimento di ammoniaca. Viceversa, il campione HUSY-13.3 non è stato preso ulteriormente in considerazione dal momento che, come si può vedere dallo spettro riportato in figura 3.8, la completa amorfizzazione del framework ha portato alla totale scomparsa dei segnali relativi ai siti acidi superficiali. Le procedure operative di preparazione e pretrattamento in vuoto del campione, così come le condizioni sperimentali per le fasi di invio e di desorbimento della molecola sonda sono state mantenute identiche a quelle già descritte nel capitolo precedente. Dall'analisi degli spettri FT-IR elaborati in differenza, riportati in

figura 3.9, è possibile osservare gli effetti derivanti dall'adsorbimento dell'ammoniaca sull'intensità dei segnali caratteristici delle zeoliti studiate.



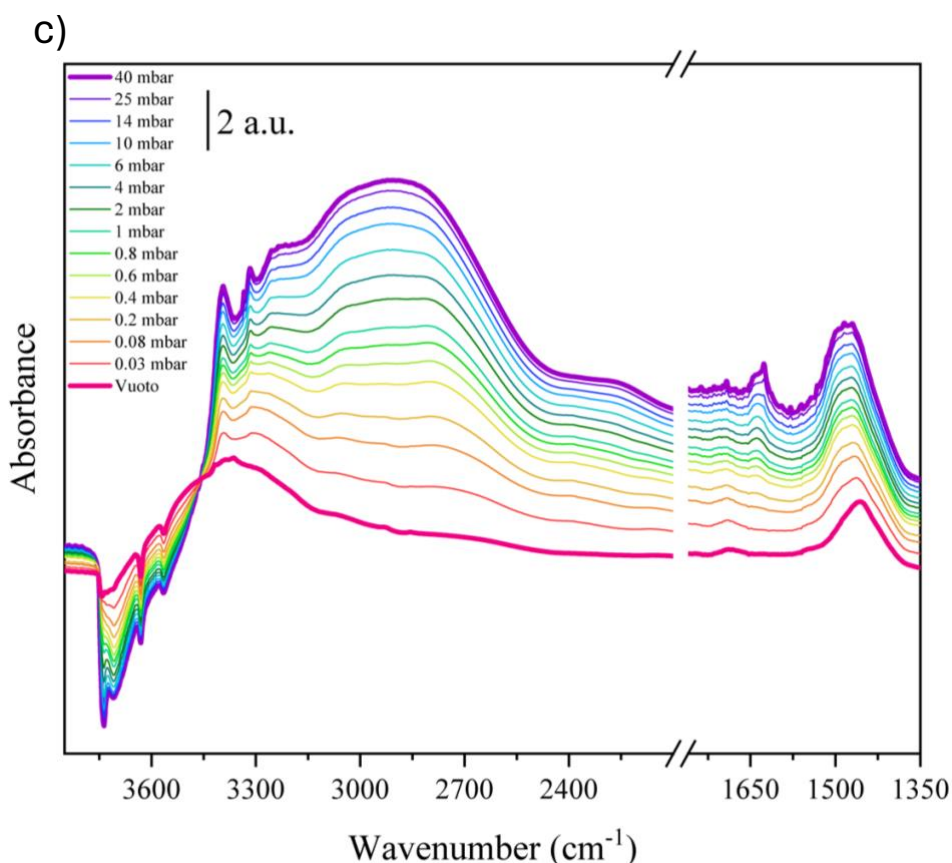


Figura 3.9. Spettri FT-IR normalizzati e in differenza dei campioni a) HUSY-P, b) HUSY-8 e c) HUSY-9 relativi all'analisi con adsorbimento di ammoniaca a differenti pressioni.

Per tutti i campioni analizzati, la presenza di intensi segnali negativi nell'intervallo di numeri d'onda compreso tra 3750 e 3500 cm^{-1} evidenzia la totale scomparsa delle bande relative ai siti acidi superficiali in seguito alla formazione di addotti con l'ammoniaca. Quest'ultimi, sulla base della differente natura delle forze intermolecolari che ne determinano la formazione, presentano stabilità differenti e pertanto, durante la fase di degasamento si osservano andamenti differenti nell'intensità delle bande dei diversi gruppi idrossilici. I segnali dei modi vibrazionali di stretching $\nu(\text{OH})$ dei silanoli isolati $(\text{SiOH})_{\text{ext}}$ situati all'interno ed all'esterno delle cavità microporose, visibili a numeri d'onda rispettivamente pari a 3745 e 3738 cm^{-1} (inset figura 3.9a) diventano meno negativi con l'abbassarsi della pressione parziale di NH_3 indicando un progressivo ripristino di idrossili Si-OH imperturbati sulla superficie zeolitica. In maniera differente, i segnali $\nu(\text{OH})$ posizionati a 3628 e 3565 cm^{-1} ascrivibili rispettivamente ai siti BAS $\text{Si-O}_1\text{H-Al}$ e $\text{Si-O}_3\text{H-Al}$ non vengono modificati dal procedere del degasamento confermando l'esistenza di siti protonici in grado di interagire fortemente con l'ammoniaca portando alla formazione di NH_4^+ . Per tutti i campioni analizzati la presenza di ammonio

coordinato con il reticolo zeolitico è ulteriormente confermata dalla comparsa del tipico pattern di bande osservato anche nel caso della zeolite H-ZSM5. In particolare, è possibile osservare: i) due segnali associati ai modi di vibrazione $\nu(\text{NH})$ non perturbati, con ridotta *FWMH* a 3397 e 3317 cm^{-1} . ii) un assorbimento intenso di forma molto allargata alla quale si trovano sottesi i contributi derivanti dalle vibrazioni di stretching dei gruppi N-H coinvolti in legami ad idrogeno.[30] Questo segnale risulta ulteriormente modulato dalla presenza di due finestre di Evans, tra le quali, tuttavia, soltanto una risulta ben identificabile centrata a 3141 cm^{-1} . La scarsa precisione per l'assegnazione della seconda finestra di Evans, che dovrebbe apparire attorno ai 2835 cm^{-1} , potrebbe derivare dalla presenza della debole interferenza visibile a valori di numeri d'onda del tutto simili. Questa, oltre che ad essere visibile in tutti i campioni, è presente anche nello spettro di riferimento ottenuto in assenza di ammoniaca impiegato per elaborare gli spettri in differenza, ed è pertanto attribuibile ad una impurità nella cella di misura. iii) una banda lievemente allargata a 2250 cm^{-1} dovuta alla combinazione dei modi vibrazionali di bending $\delta(\text{NH})$ dell' NH_4^+ e una rotazione impedita. Infine, nell'intervallo tra i 1690 ed i 1350 cm^{-1} sono presenti due picchi di assorbimento ben definiti dai quali è possibile ricavare alcune informazioni utili a valutare la risposta del materiale studiato al trattamento alcalino. Il segnale relativo ai modi di vibrazione $\delta(\text{NH})$ dell'ammoniaca in coordinazione con i siti acidi di Lewis si trova posizionato a 1624 cm^{-1} ed il fatto che non subisca visibili variazioni di intensità nelle diverse condizioni di desilicazione può indicare l'inefficacia di questa tipologia di trattamenti nel generare specie EFAl.[21] Questo risultato è in accordo con la mancata formazione dei siti BAS in interazione sinergica con composti di alluminio extra-framework responsabili dei segnali a 3600 cm^{-1} . infine, si osserva la presenza di una banda stretta e molto intensa, centrata a 1455 cm^{-1} , dovuta ai moti di bending $\delta(\text{NH})$ dell'ammonio. Come già descritto nel capitolo 2.3 l'intensità di questo segnale è direttamente proporzionale alla concentrazione dei siti protonici sulla superficie zeolitica ed è pertanto stata impiegata per la quantificazione della concentrazione dei siti BAS nei diversi campioni analizzati. (figura 3.10)

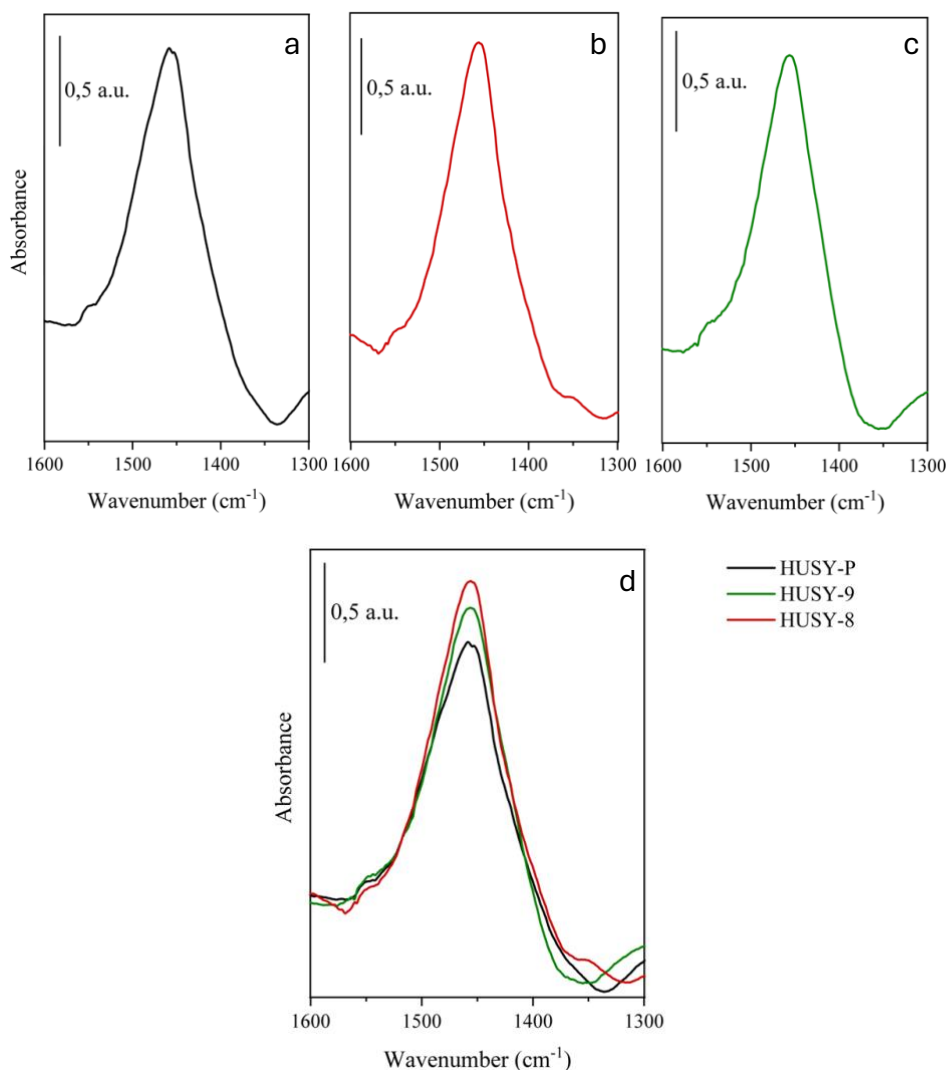


Figura 3.10. Ingrandimento dello spettro FT-IR in differenza dei campioni a) HUSY-P, b) HUSY-8 e c) HUSY-9 nell'intervallo di frequenze relativo alla banda $\delta(\text{NH})$ dell' NH_4^+ impiegata per la quantificazione degli acidi di Brønsted. d) confronto tra le bande relative dei tre campioni analizzati.

Dall'osservazione del grafico relativo al confronto degli spettri dei tre campioni analizzati (figura 3.10d) è possibile constatare come i diversi trattamenti basici effettuati sulla zeolite HUSY parent siano stati in grado di alterare solo in piccola parte la concentrazione dei siti acidi di Bronsted, la quale è rimasta pressoché invariata. Un simile risultato è in accordo con quanto riportato da de Jong et. al. riguardo al trattamento di una zeolite HUSY (CBV 760) con soluzioni di NaOH diluite. [23] In questo caso gli autori, operando con concentrazioni pari a 0,05 e 0,1 M non hanno riscontrato variazioni significative della concentrazione di siti acidi forti. In tabella 3.2 sono riportati i dati ricavati dall'integrazione della banda dell'ammonio a 1455 cm^{-1} per i campioni denominati HZSM5-P e

HZSM5-13.3 e i relativi valori calcolati per la concentrazione (N) dei siti acidi di Brønsted, espressa in $\mu\text{mol/g}$.

Tabella 3.2: determinazione quantitativa della concentrazione dei siti acidi di Brønsted (N_{tot}) tramite l'impiego di NH_3 come molecola sonda.

Zeolite	$A^a, \delta(\text{NH}) / \text{cm}^{-1}$	$N_{\text{tot}}^b / \mu\text{molg}^{-1}$
HUSY-P	161,7	124
HUSY-8	173,8	134
HUSY-9	170,1	131

^a Area integrata ottenuta dallo spettro in vuoto, per eliminare i contributi dovuti all'ammoniaca in interazione con i silanoli;

^b Per il calcolo della concentrazione è stato utilizzato $\epsilon_v=13,0 \text{ cm}/\mu\text{mol}$. [31]

Sebbene i trattamenti di desilicizzazione basica in condizione di elevata diluizione non si siano rivelati efficaci nell'incrementare in maniera significativa la concentrazione di siti acidi di Bronsted nella zeolite HUSY-P studiata, con l'obbiettivo di verificare eventuali cambiamenti nel grado di accessibilità di queste specie acide superficiali, l'analisi spettroscopica quantitativa è stata ripetuta con l'ausilio di una molecola sonda basica maggiormente ingombrata stericamente. In particolare, nell'ambito dello studio delle zeoliti USY, date le ampie dimensioni delle cavità microporose presenti nella struttura della Faujasite (0.74 x 0.74 nm), come sonda molecolare, alla collidina è stata preferita la 2,6-di-tert-butyl-piridina (2,6-DTBPY) in quanto caratterizzata da una maggiore diametro cinetico (0,74 Vs 0,80 nm). [32] Questa tipo di decisione è stata supportata da una prova qualitativa preliminare di adsorbimento di collidina e 2,6-DTBPY su due differenti campioni di zeolite HUSY-P; in questo contesto, come atteso, tra le due piridine sostituite, quella maggiormente voluminosa ha rivelato un minore grado interazione con i siti idrossilici superficiali del campione zeolitico. Dal confronto degli spettri FT-IR riportati in figura 3.11, ottenuti a pari condizioni di degasamento (1h, 150°C) è infatti possibile osservare come in seguito all'adsorbimento della collidina sul materiale i segnali relativi ai silanoli risultino maggiormente erosi, così come, viceversa, le bande spettrali caratteristiche della molecola sonda protonata sui siti BAS, posizionate a 1652 (ν_{8b}) e 1638 (ν_{8a}) cm^{-1} , appaiano con un'intensità superiore. [33]

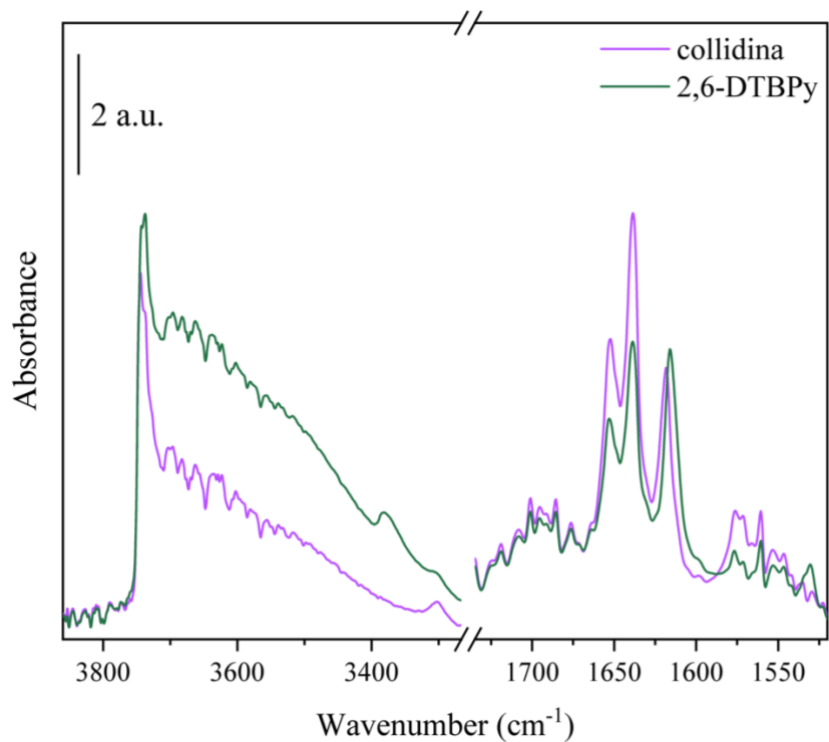


Figura 3.11. Spettri FT-IR relativi alla prova di adsorbimento di collidina (viola) e 2,6-DTBPY (verde) sul campione HUSY-P.

Una volta selezionata la molecola sonda più adatta, i tre campioni di zeolitici HUSY-P, HUSY-8 e HUSY-9 sono stati sottoposti all'indagine spettroscopica in condizioni di adsorbimento e successivo degasamento a 150°C (1h) i cui spettri risultanti sono riportati di seguito. (figura 3.12)

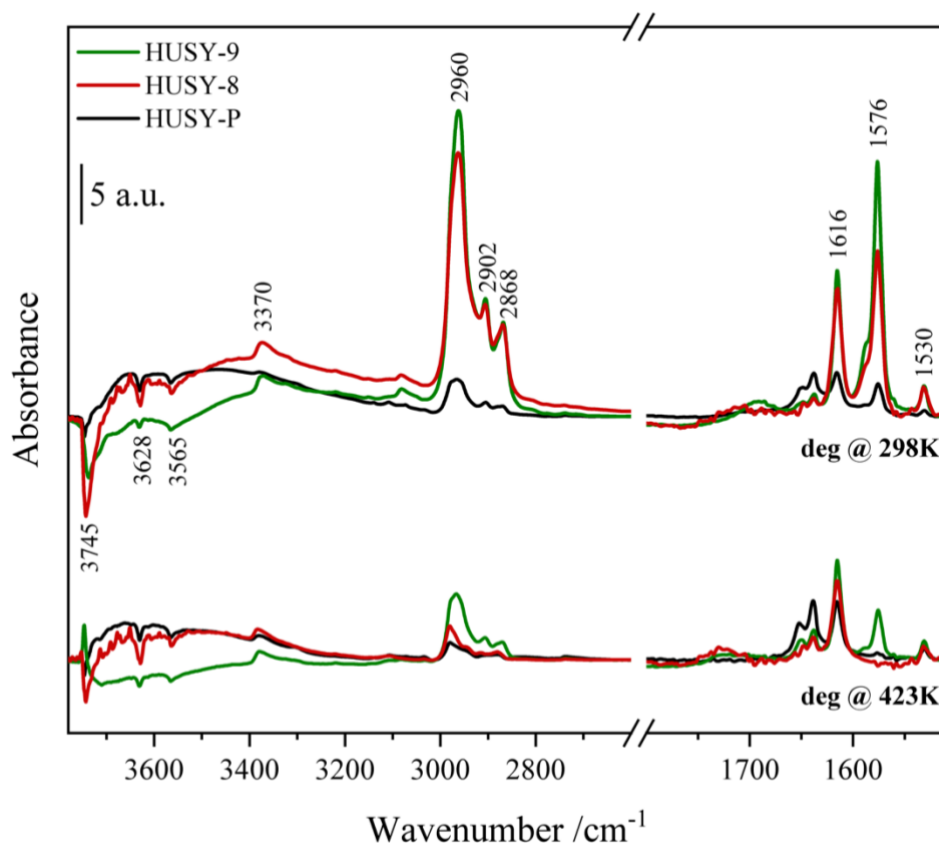


Figura 3.12. Spettri FT-IR in differenza per i campioni HUSY-P, HUSY-8 e HUSY-9 in seguito all'adsorbimento della 2,6-DTBPY in condizioni di degasamento a 298K per 30 minuti e a 423K per 60 minuti

Dall'osservazione degli spettri derivanti dall'interazione della molecola sonda con la superficie del materiale è possibile notare come, malgrado l'elevato diametro cinetico, la 2,6-DTBPY è in grado di interagire ugualmente con una significativa porzione di siti idrossilici superficiali, portando alla scomparsa dei segnali ad essi relativi, i quali, di conseguenza, appaiono come picchi negativi negli spettri elaborati in differenza. Le motivazioni riguardo all'interazione della piridina sostituita con un'estesa porzione della superficie zeolitica sono da ricercarsi sia nella particolare struttura della zeolite USY in esame e verranno discussi più dettagliatamente in seguito.[32] Il ricoprimento della superficie zeolitica con le molecole di 2,6-DTBPY è reso evidente dalla presenza di alcuni picchi caratteristici, con un pattern tipico per le piridine sostituite. Tra questi, sono presenti sia segnali relativi alla specie adsorbita in modo reversibile, per mezzo di legami ad idrogeno con gruppi idrossilici Si-OH, che picchi maggiormente resistenti al processo di degasamento a 423 K, attribuibili alla molecola sonda protonata per interazione con siti acidi di Bronsted. In particolare, si osserva: i) una banda a 3370 cm^{-1} , attribuibile ai modi vibrazionali di stretching $\nu(\text{NH})$ dello ione 2,6-DTBPYH⁺ [34]; ii) una serie di tre picchi intensi tra i 2960 ed i 2868 cm^{-1} dovuti alle vibrazioni $\nu(\text{CH})$ dei gruppi

metilici dei sostituenti *t*-Butilici [35]. Infine, sono presenti tre segnali ascrivibili ai modi vibrazionali dell'anello aromatico della piridina sostituita localizzati a 1616, 1576 e 1530 cm^{-1} . [32,34,36] Tra questi, quello posizionato a 1576 cm^{-1} risulta reversibile in condizioni di degasamento a 150°C ed è pertanto attribuibile alla molecola sonda in debole coordinazione con la superficie. [36] Il segnale a 1530 cm^{-1} , relativo alla vibrazione ν_{8a} dell'anello aromatico dello ione 2,6-DTBP yH^+ è stato sfruttato per eseguire la quantificazione dei siti acidi BAS sufficientemente accessibili da essere in grado di prendere parte al processo di protonazione della 2,6-DTBP y . (Figura 3.13) Questa banda è stata preferita a quella relativa al modo vibrazionale ν_{8a} , in quanto, come dimostrato da Corma et al., può portare alla sovrastima dei siti BAS nelle zeoliti dotate di una struttura microporosa facilmente accessibile come nel caso della Faujasite in esame o nelle zeoliti Beta (*BEA). [34]

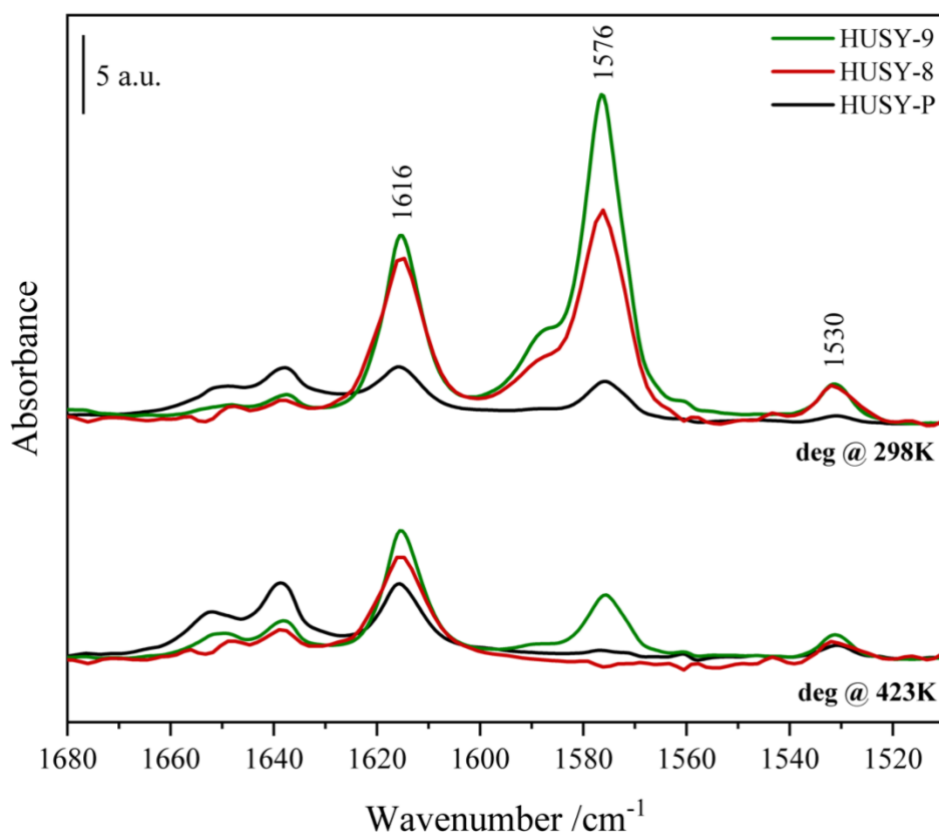


Figura 3.13. Spettro FT-IR in differenza nell'intervallo di numeri d'onda relativo alla banda ν_{8a} dello ione (2,6-DTBP yH^+) impiegata per la quantificazione degli acidi di Brønsted.

In tabella 2.3 sono riportati i dati ricavati dall'integrazione della suddetta banda, relativa alla specie 2,6-DTBP yH^+ , per i campioni HUSY-P, HUSY-8 e HUSY-9 e i relativi valori calcolati per la concentrazione (N) dei siti acidi di Brønsted accessibili alla 2,6-DTBP y , espressa in $\mu\text{mol/mg}$. In questo caso per

procedere con la quantificazione, in accordo con quanto riportato in letteratura, è stato impiegato il valore di coefficiente di estinzione molare ε_v relativo alla banda ν_{8a} della piridina, pari a 1,67 cm/ μ mol.[37,38]

Tabella 2.4: determinazione quantitativa della concentrazione dei siti acidi di Brønsted accessibili alla collidina (N_{col})

Zeolite	A ^a , $\delta(\text{NH}) / \text{cm}^{-1}$	$N_{2,6\text{-DTBPY}}^b / \mu\text{mol g}^{-1}$	$AF_{2,6\text{-DTBPY}}^c$
HUSY-P	6,3	37	0,30
HUSY-8	10,8	65	0,49
HUSY-9	11,3	68	0,52

^a Area integrata ottenuta dallo spettro in condizioni di degasamento a 423 K per eliminare i contributi dovuti alla collidina in interazione con i silanoli;

^b Per il calcolo della concentrazione è stato utilizzato $\varepsilon_v = 1,67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$;

^c Accessibility factor relativo alla 2,6-DTBPY, calcolato secondo il rapporto N_{col}/N_{tot} .

I dati ottenuti dalla procedura di quantificazione mostrano come i trattamenti di desilicazione in condizioni di blanda basicità abbiano comportato un lieve aumento in quella che è l'accessibilità della struttura della zeolite USY in esame dal momento che la molecola sonda stericamente ingombrata utilizzata risulta in grado di interagire con un numero maggiore di siti BAS. Questo risultato potrebbe derivare da due processi concomitanti verificatisi nel corso della procedura di trattamento. Da un lato, infatti, in accordo con quanto riscontrato dall'analisi XRPD, è plausibile che una parte del reticolo cristallino microporoso sia stato disgregato per via idrolitica durante la desilicazione, provocando così un'estensione del sistema di mesoporosità secondaria preesistente nella zeolite dealluminata commerciale. D'altro canto, è anche possibile che i trattamenti basici abbiano migliorato l'accessibilità della struttura zeolitica in seguito alla solubilizzazione di una parte dei residui di alluminosilicati amorfi depositati sulla superficie zeolitica in seguito al trattamento di *steaming* eseguito dall'azienda produttrice in fase di sintesi.[39] L'accessibility factor $AF_{2,6\text{-DTBPY}}$ calcolato per il campione HUSY-P, è in buon accordo con quanto riportato in letteratura per zeoliti USY commerciali e indica un significativo grado di diffusione della 2,6-DTBPY all'interno della struttura.[32] Quest'ultima, infatti, quando impiegata come molecola sonda, risulta in grado di penetrare all'interno delle *supercages* faujasitiche, arrivando ad interagire efficacemente non solo con i siti BAS in esse presenti, ma anche con quelli posizionati presso l'imboccatura delle gabbie sodalitiche. [32] Questo comportamento deriva dalla peculiare topologia del reticolo FAU, il quale, essendo dotato di ampi micropori delimitati da anelli a 12 termini organizzati in uno sviluppo

tridimensionale, presenta minori impedimenti sterici nei confronti della diffusione interna di specie chimiche. Per questo motivo, le misurazioni eseguite in adsorbimento di 2,6-DTBPpy, pur avendo fornito importanti informazioni riguardo alla variazione dell'accessibilità del framework cristallino dei campioni analizzati, non possono essere considerate come indagini atte alla caratterizzazione della sola superficie esterna zeolitica. [32,35] A tal proposito, prove di adsorbimento di molecole sonda maggiormente adatte allo scopo, come per esempio la 2,4,6-tri-tert-butilpiridina, dotata di un diametro cinetico pari a 1,1 nm e pertanto incapace di interagire con il sistema microporoso della Faujasite, potranno essere svolte in futuro al fine di ottenere una migliore comprensione di questi campioni zeolitici.

3.4. Bibliografia

- (1) Usman, R. .; Kovo, A. .; Abdulkareem, A. .; Garba, M. . A Review on Synthesis of Hierarchical Zeolites Y. *J. Niger. Soc. Chem. Eng.* **2022**, *37* (2), 85–99.
- (2) Gackowski, M.; Datka, J. Acid Properties of Hierarchical Zeolites Y. *Molecules* **2020**, *25* (5), 25–29.
- (3) Julbe, A.; Drobek, M.; Européen, I.; De, U. Encyclopedia of Membranes. *Encycl. Membr.* **2016**.
- (4) Kerstens, D.; Smeyers, B.; Van Waeyenberg, J.; Zhang, Q.; Yu, J.; Sels, B. F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (44), 1–47.
- (5) <http://www.iza-structure.org/databases>.
- (6) BRECK, D. W. Recent Advances in Zeolite Science. **1974**, 1–19.
- (7) Lutz, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties - A Case Revisited. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 2014.
- (8) Zang, J.; Yu, H.; Liu, G.; Hong, M.; Liu, J.; Chen, T. Research Progress on Modifications of Zeolite Y for Improved Catalytic Properties. *Inorganics* **2023**, *11* (1).
- (9) Masters, A. F.; Maschmeyer, T. Zeolites - From Curiosity to Cornerstone. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142* (2–3), 423–438.
- (10) Vermeiren, W.; Gilson, J. P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Top. Catal.* **2009**, *52* (9), 1131–1161.
- (11) Pagis, C.; Bouchy, C.; Dodin, M.; Martinez Franco, R.; Farrusseng, D.; Tuel, A. Hollow y Zeolite Single Crystals: Synthesis, Characterization and Activity in the Hydroisomerization of n - Hexadecane. *Oil Gas Sci. Technol.* **2019**, 74.
- (12) Gackowski, M.; Tarach, K.; Kuterasiński, Ł.; Podobiński, J.; Sulikowski, B.; Datka, J. Spectroscopic IR and NMR Studies of Hierarchical Zeolites Obtained by Desilication of Zeolite Y: Optimization of the Desilication Route. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *281* (March), 134–141.
- (13) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-

Directing Agent. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11* (17), 4983–4994.

- (14) G. Lietz, K. H. Schnabel, Ch. Peuker, Th. Gross, W. Storek, and J. V. Modifications of H-ZSM-5 Catalysts by NaOH Treatment. *Journal of catalysis* 1993, pp 562–568. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1242>.
- (15) Pagis, C.; Morgado Prates, A. R.; Bats, N.; Tuel, A.; Farrusseng, D. High-Silica Hollow y Zeolite by Selective Desilication of Dealuminated NaY Crystals in the Presence of Protective Al Species. *CrystEngComm* **2018**, *20* (11), 1564–1572.
- (16) Sommer, L.; Mores, D.; Svelle, S.; Stöcker, M.; Weckhuysen, B. M.; Olsbye, U. Mesopore Formation in Zeolite H-SSZ-13 by Desilication with NaOH. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132* (3), 384–394.
- (17) Verboekend, D.; Nuttens, N.; Locus, R.; Van Aelst, J.; Verolme, P.; Groen, J. C.; Pérez-Ramírez, J.; Sels, B. F. Synthesis, Characterisation, and Catalytic Evaluation of Hierarchical Faujasite Zeolites: Milestones, Challenges, and Future Directions. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (12), 3331–3352.
- (18) Sadowska, K.; Wach, A.; Olejniczak, Z.; Kuśtrowski, P.; Datka, J. Hierarchic Zeolites: Zeolite ZSM-5 Desilicated with NaOH and NaOH/Tetrabutylamine Hydroxide. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *167*, 82–88.
- (19) Zaitceva, O.; Bingre, R.; Vasilyev, A. V.; Louis, B. Effect of Different Micro and Micro-Mesoporosity in Y Zeolites and Influence of Water on Toluene Adsorption. *Vestn. Tomskogo Gos. Univ. Khimiya* **2020**, No. 18, 6–17.
- (20) Golubev, I. S.; Dik, P. P.; Kazakov, M. O.; Pereyma, V. Y.; Klimov, O. V.; Smirnova, M. Y.; Prosvirin, I. P.; Gerasimov, E. Y.; Kondrashev, D. O.; Golovachev, V. A.; Vedernikov, O. S.; Kleimenov, A. V.; Noskov, A. S. The Effect of Si/Al Ratio of Zeolite Y in NiW Catalyst for Second Stage Hydrocracking. *Catal. Today* **2021**, *378* (February), 65–74.
- (21) Gackowski, M.; Podobiński, J.; Broclawik, E.; Datka, J. IR and NMR Studies of the Status of Al and Acid Sites in Desilicated Zeolite Y. *Molecules* **2020**, *25*.
- (22) Sulaiman, K.; Alhooshani, K.; Aitani, A.; Sayari, A.; Al-yassir, N. Desilication Using Mixture of Quaternary Organic Tetraalkylammonium Hydroxide Based Strategy for the Preparation of Mesoporous Dealuminated USY Zeolite. **2011**, 5880.

- (23) De Jong, K. P.; Zečević, J.; Friedrich, H.; De Jongh, P. E.; Bulut, M.; Van Donk, S.; Kenmogne, R.; Finiels, A.; Hulea, V.; Fajula, F. Zeolite γ Crystals with Trimodal Porosity as Ideal Hydrocracking Catalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (52), 10074–10078.
- (24) Van Aelst, J.; Verboekend, D.; Philippaerts, A.; Nuttens, N.; Kurttepel, M.; Gobechiya, E.; Haouas, M.; Sree, S. P.; Denayer, J. F. M.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A.; Taulelle, F.; Bals, S.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Catalyst Design by NH_4OH Treatment of USY Zeolite. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (46), 7130–7144.
- (25) Qin, Z.; Shen, B.; Yu, Z.; Deng, F.; Zhao, L.; Zhou, S.; Yuan, D.; Gao, X.; Wang, B.; Zhao, H.; Liu, H. A Defect-Based Strategy for the Preparation of Mesoporous Zeolite γ for High-Performance Catalytic Cracking. *J. Catal.* **2013**, *298*, 102–111.
- (26) Wang, Y.; Zhang, A.; Xu, Q.; Chen, R. Characterization of Titanium-Modified USY Zeolites and Their Catalytic Performance on n-Heptane Cracking. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *214* (2), 167–177.
- (27) Gackowski, M.; Kuterasiński, Ł.; Podobiński, J.; Datka, J. Hydroxyl Groups of Exceptionally High Acidity in Desilicated Zeolites Y. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (24), 3372–3379.
- (28) Palčić, A.; Valtchev, V. Analysis and Control of Acid Sites in Zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *606* (May 2020), 117795.
- (29) A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, M. Padovan, O. A. Low-Temperature Fourier-Transform Infrared Investigation of the Interaction of CO with Nanosized ZSM5 and Silicalite. *J. Chem. Soc. Trans.* **1992**, *88* (19), 2959–2969.
- (30) Zecchina, A.; Marchese, L.; Bordiga, S.; Pazè, C.; Gianotti, E. Vibrational Spectroscopy of NH_4^+ Ions in Zeolitic Materials: An IR Study. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (48), 10128–10135.
- (31) Bortnovsky, O.; Melichar, Z.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B. Quantitative Analysis of Aluminum and Iron in the Framework of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *42* (1), 97–102.
- (32) Lakiss, L.; Vicente, A.; Gilson, J. P.; Valtchev, V.; Mintova, S.; Vimont, A.; Bedard, R.; Abdo, S.; Bricker, J. Probing the Brønsted Acidity of the External Surface of Faujasite-Type Zeolites. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (16), 1873–1881.
- (33) Lønstad Bleken, B. T.; Mino, L.; Giordanino, F.; Beato, P.; Svelle, S.; Lillerud, K. P.; Bordiga, S. Probing the Surface of Nanosheet H-ZSM-5 with FTIR Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*

2013, 15 (32), 13363–13370.

- (34) Corma, A.; Fornés, V.; Forni, L.; Márquez, F.; Martínez-Triguero, J.; Moscotti, D. 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a Probe Molecule to Measure External Acidity of Zeolites. *J. Catal.* **1998**, 179 (2), 451–458.
- (35) Beutel, T. W.; Willard, A. M.; Lee, C. S.; Martinez, M. S.; Dugan, R. Probing External Brønsted Acid Sites in Large Pore Zeolites with Infrared Spectroscopy of Adsorbed 2,4,6-Tri-Tert-Butylpyridine. *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125 (16), 8518–8532.
- (36) Miletto, I.; Paul, G.; Chapman, S.; Gatti, G.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Mesoporous Silica Scaffolds as Precursor to Drive the Formation of Hierarchical SAPO-34 with Tunable Acid Properties. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23 (41), 9952–9961.
- (37) Verboekend, D.; Milina, M.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical Silicoaluminophosphates by Postsynthetic Modification: Influence of Topology, Composition, and Silicon Distribution. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (15), 4552–4562.
- (38) Zhou, Y.; Žilková, N.; Shamzhy, M.; Avadhut, Y.; Hartmann, M.; Čejka, J.; Opanasenko, M. Novel Approach towards Al-Rich AFI for Catalytic Application. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, 577 (March), 62–68.
- (39) Verboekend, D.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical γ and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22 (5), 916–928.

Capitolo 4: Clinoptilolite

4.1 – Le zeoliti Naturali

Circa 250 anni fa, nel 1758, lo scienziato svedese Alex Fredrik Cronsted (1722 – 1765) rivoluzionò il mondo della mineralogia pubblicando il saggio intitolato “An Essay Towards a System of Mineralogy” nel quale introduceva per la prima volta la classificazione sistematica di alcuni minerali zeolitici. [1] I campioni descritti da Cronstedt, così come quelli al tempo accessibili dalla totalità della comunità scientifica, erano di provenienza naturale ed il processo necessario al loro reperimento ne prevedeva l'estrazione, sotto forma di piccoli cristalli di dimensioni millimetriche, da rocce basaltiche di origine vulcanica.[1] Nei due secoli successivi alla loro scoperta, per motivi direttamente correlati alle difficoltà di approvvigionamento, derivanti dalla mancanza di procedure chimiche efficienti per il loro isolamento dai minerali grezzi ed all'assenza di strategie sintetiche efficaci, le zeoliti naturali vennero prese in considerazione solo marginalmente dalla comunità scientifica che si limitò a catalogarle come minerali dalla moderata rarità. [1,2] La situazione cambiò drasticamente sul finire degli anni '50, quando, su volontà della compagnia americana Linde Air Products Division, di proprietà della Union Carbide, venne attuata una estesa operazione di ricerca su scala globale al fine di rilevare e catalogare il maggior numero di minerali zeolitici naturali. La società, al tempo nota per aver processato l'uranio impiegato nella produzione della prima bomba atomica statunitense e già leader nel settore della produzione di zeoliti sintetiche, era infatti preoccupata per la possibile perdita economica derivante dall'eventuale rinvenimento in natura di ampi giacimenti delle zeoliti per le quali deteneva i brevetti. [1,3] L'attenta attività di ricerca ed esplorazione portò alla scoperta di numerosi depositi accessibili e commercialmente sfruttabili e ben presto, spinte dal crescente mercato che si stava instaurando su scala globale, numerose altre compagnie chimiche e petrolifere iniziarono ad attuare simili programmi di ricerca. Entro la fine degli anni '60, quella che solo un decennio prima era considerata una rara classe di minerali con riserve mondiali di pochi kilogrammi si rivelò essere ottenibile da centinaia di siti facilmente accessibili sparsi in tutto il mondo, con quantità stimate nell'ordine delle migliaia di tonnellate.[1] Le zeoliti naturali, infatti, possono essere reperite da molteplici tipologie di substrati, tra cui rocce ignee, come basalti e tufi, rocce sedimentarie, tra cui le argille, e infine, alcune tipologie di rocce metamorfiche.[4] La combinazione tra l'ampia disponibilità sulla superficie della crosta terrestre e la relativa semplicità dei processi di estrazione necessari, hanno creato i presupposti ideali per l'utilizzo e la commercializzazione su vasta

scala di questa tipologia di minerali; ad oggi, tra le zeoliti naturali commercialmente disponibili, quelle che possiedono applicazioni di rilievo sono la chabazite, la mordenite e la clinoptilolite. Questi minerali vengono diffusamente impiegati in impianti di purificazione dell'aria e delle acque in quanto possiedono un'elevata CEC (cation exchange capacity) e dimostrano una notevole selettività per l'adsorbimento degli ioni dei metalli pesanti e per lo ione ammonio. [4–6] Altre applicazioni spaziano nel campo di alcuni settori primari, tra cui l'agricoltura e l'allevamento, dove le zeoliti naturali possono essere impiegate come veicoli per i composti agrochimici, nel trattamento del suolo e come additivo alimentare per mangimi animali.[4] Se da un lato, per questa tipologia di materiali, il fatto di essere direttamente reperibili in natura rappresenta senz'altro un notevole vantaggio, in quanto ne permette la commercializzazione a prezzi estremamente vantaggiosi, sotto altri punti di vista può tuttavia comportare alcune problematiche. Il principale svantaggio è correlato alla struttura cristallina delle zeoliti naturali più abbondanti; queste, infatti, presentano tutte dei reticoli dotati di micropori non interconnessi tra loro e caratterizzati da dimensioni estremamente ridotte (0,3-0,4 nm) che ne limitano significativamente la versatilità, specialmente per quanto riguarda le applicazioni di adsorbimento di sostanze organiche. [4] Altri fattori che complicano l'applicazione su vasta scala di questa classe di materiali risultano essere: i) l'inevitabile presenza di impurezze di altre fasi cristalline e amorfe al momento dell'estrazione dal sottosuolo.[7][8] ii) la composizione chimica non sempre omogenea e caratterizzata dalla presenza di una moltitudine di cationi extra-framework di diversa natura. Questi, avendo differente affinità con i siti carichi negativamente del reticolo zeolitico, rendono meno prevedibili ed efficienti i processi di scambio ionico.[7,9,10] iii) l'estrazione mineraria di zeoliti è un processo non rinnovabile e per quanto risulti essere a buon mercato, non esclude in alcun modo la necessità di sviluppare strategie sintetiche meno impattanti a livello ambientale.[4] Tra le problematiche sopracitate, quella ascrivibile alla scarsa accessibilità dei canali microporosi propri delle zeoliti naturali può essere mitigata dall'impiego di appositi trattamenti di tipo *top-down* atti all'introduzione di sistemi di porosità secondaria nella struttura cristallina zeolitica. Così come per le controparti sintetiche, le strategie di alterazione delle proprietà fisico-chimiche del materiale mediante metodi di desilicizzazione basica e dealluminazione acida rappresentano importanti strategie nell'ottica dello sviluppo di zeoliti naturali gerarchiche e consentono pertanto un ampliamento dei possibili campi applicativi di questa classe di materiali.

4.2 – La clinoptilolite

La clinoptilolite è la zeolite naturale in assoluto più comune sulla crosta terrestre, dalla quale è facilmente ottenibile attraverso scavi minerari a cielo aperto.[8,11] I depositi di questo minerale,

caratterizzato dalla formula bruta $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, si trovano distribuiti in maniera ubiquitaria in tutto il mondo, con i principali giacimenti situati in Giappone, USA, Sud Africa, Grecia, Bulgaria, Ucraina ed Italia.[12]

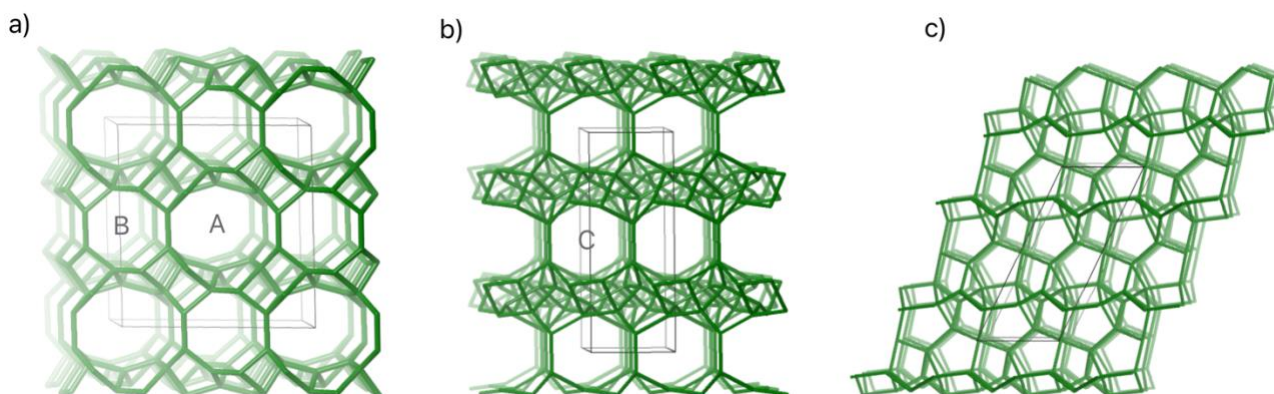


Figura 4.2. Rappresentazione schematica del reticolo cristallino HEU caratteristico della clinoptilolite. visuale lungo la direzione cristallografica a) [001]; b) [100] e c) [010].[13]

Da un punto di vista strutturale appartiene al gruppo delle Heulanditi (HEU) anche se, chimicamente, ne differisce per via del maggiore rapporto Si/Al, compreso tra 4.0 e 5.2 nel caso della clinoptilolite mentre inferiore a 4 nel caso della heulandite. [6,8] Il reticolo (HEU) di cui è dotata appartiene al gruppo spaziale $C2/m$ e presenta un sistema poroso bidimensionale composto da tre differenti famiglie di canali microporosi.[6] Due decorrono in direzione parallela all'asse cristallografico c e sono caratterizzate da canali ellittici delimitati da anelli a 8 e 10 termini (canali B e A in figura 4.2), con dimensioni rispettivamente di $4.1 \times 4.7 \text{ \AA}$ e $4.4 \times 7.2 \text{ \AA}$, mentre la terza, formata da canali a 8 termini con dimensioni pari a $4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$, si sviluppa perpendicolarmente alla prime due seguendo la direzione dell'asse cristallografico a (C in figura).[6,8,14] E' opportuno precisare che, ad oggi, sussistono ancora alcune ambiguità sulle effettive dimensioni dei canali microporosi presenti nelle clinoptiloliti naturali e che questa situazione porta all'insorgenza di alcune difficoltà nella valutazione di quella che è l'effettiva accessibilità della struttura zeolitica.[8,14] Inoltre, la corretta previsione di quest'ultima caratteristica, di vitale importanza nell'ambito di applicazioni e studi basati sull'adsorbimento, risulta ulteriormente complicata dalla significativa presenza di mesoporosità intercrystalline nelle clinoptiloliti naturali; questa, è associata alla particolare struttura lamellare dei cristalliti nanometrici di questo minerale ed è conseguenza diretta delle condizioni idrotermali che stanno alla base dei processi petrogenici di questo alluminosilicato.[8] La particolare conformazione strutturale della clinoptilolite, unita al basso rapporto Si/Al, che favorisce la presenza di una elevata

concentrazione di cationi metallici extra-framework debolmente coordinati, rende questa zeolite una valida alternativa a basso costo in applicazioni di trattamento delle acque finalizzate alla rimozione di inquinanti. [7,9] Solitamente, i cationi metallici più rappresentati nelle clinoptiloliti ricavate da giacimenti sotterranei sono Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} ; questi possono essere facilmente scambiati in soluzione in favore dell'adsorbimento di altre specie cationiche dal maggior impatto ambientale.[11] In quest'ottica, recenti studi, hanno messo in luce una promettente capacità di cattura rispetto ad alcuni cationi, metallici e non, particolarmente legati a problematiche di carattere ambientale tra i quali Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cs^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} e NH_4^+ . [7,11,15] Tuttavia, come riscontrato nel caso di altre tipologie zeolitiche, anche per quanto riguarda la clinoptilolite la presenza di una struttura quasi esclusivamente microporosa dotata di canali tra loro non interconnessi influisce negativamente sui rendimenti nelle procedure sopracitate per via di una riduzione dei fenomeni di trasferimento di massa tra l'esterno e l'interno dei cristalliti zeolitici. Per questo motivo, lo studio della risposta in termini di proprietà tessiturali e distribuzione dei siti superficiali della clinoptilolite nell'ambito di trattamenti *top-down* a basso costo assume un ruolo di fondamentale importanza; in particolare, l'efficacia e l'applicabilità di alcune procedure di desilicizzazione basica saranno descritte nel corso di questo capitolo.

4.3 – Materiali e metodi

Nell'ambito di questo lavoro di tesi, allo studio della risposta a trattamenti di desilicizzazione basica di alcune zeoliti commerciali, è stata affiancata l'analisi dell'efficacia delle suddette strategie post-sintetiche su una clinoptilolite di origine naturale. Data la profonda differenza in termini di struttura e soprattutto purezza rispetto ai campioni di origine sintetica, lo studio di questa zeolite è stato svolto con l'obiettivo di ottenere informazioni riguardo alle possibili implicazioni associate all'impiego di zeoliti di origine naturale. Dal momento che uno dei principali vantaggi associati alle zeoliti naturali è rappresentato dalla loro possibilità di essere impiegate direttamente dopo l'estrazione dal giacimento, con l'obiettivo di ottenere informazioni rappresentative riguardo alla desilicizzazione della clinoptilolite nella sua forma naturale i trattamenti basici sono stati eseguiti in assenza di procedure preliminari di lavaggio o scambio ionico. Al fine di ottenere risultati quanto più paragonabili con quelli derivanti dai materiali studiati in precedenza, le condizioni sperimentali impiegate per i trattamenti basici e per la procedura di scambio con NH_4^+ seguita da calcinazione, necessaria all'ottenimento della zeolite nella sua forma protonata, sono state mantenute invariate rispetto a quelle già descritte nel capitolo 2. In tabella 4.1 sono quindi riportati gli acronimi relativi ai campioni ricavati dai trattamenti effettuati con soluzioni basiche a pH differente. A differenza di quanto

effettuato nel caso delle zeoliti commerciali, per ottenere un riferimento attendibile ed utile alla valutazione del grado di efficacia dei trattamenti di desilicazione il campione CLI-P di zeolite parent, è stato anch'esso sottoposto alla procedura di scambio cationico con NH_4^+ e di calcinazione; questa modalità operativa rappresenta una necessità quando si opera con zeoliti naturali in quanto, solitamente, non sono direttamente disponibili nella loro forma protonata, ma risultano invece scambiate con cationi mono e bivalenti di metalli alcalini e alcalino-terrosi come K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . [11]

Tabella 4.1. Sigle dei campioni trattati e relative condizioni sperimentali per il processo di desilicazione.

Nome campione	Si/Al ^a	T /°C	Tempo di contatto /h	pH Soluzione basica (NaOH)
HCLI-P	4.0-5.2	/	/	/
HCLI-8	4.0-5.2	65	3h	8
HCLI-9	4.0-5.2	65	3h	9
HCLI-13.3	4.0-5.2	65	3h	13.3

^a in accordo con quanto riportato per le clinoptiloliti di origine naturale. [6,8]

Così come nel caso delle zeoliti sintetiche descritte nei capitoli precedenti, i campioni di clinoptilolite trattati in ambiente basico sono stati esaminati inizialmente mediante diffrazione a raggi X da polveri (XPRD) per verificare eventuali cambiamenti nella cristallinità in seguito alla desilicazione. I campioni più rappresentativi sono stati selezionati per ulteriori analisi sulla proprietà superficiale e la distribuzione dei siti acidi, utilizzando spettroscopia FT-IR in trasmittanza con molecole sonda. Infine, sono state condotte analisi termogravimetriche per misurare la perdita di peso dei materiali in funzione della temperatura.

4.4 – Caratterizzazione

Nello studio delle zeoliti di origine naturale la caratterizzazione XRPD assume un'importanza ancora maggiore rispetto a quanto riscontrato nel caso delle controparti sintetiche in quanto permette di valutare non solo il grado di conservazione della struttura cristallina, ma anche l'eventuale carattere polifasico del materiale studiato. Quest'ultima condizione è in assoluto la più comune per quel che riguarda le clinoptiloliti di origine naturale, le quali sono solite presentare impurezze di α -quarzo, argille, feldspati (Albite), mica, mordenite e materiali amorfi di natura vetrosa. [12] Come evidenziato dal diffrattogramma presentato in Figura 4.3, relativo al campione di zeolite parent CLI-

P, anche la clinoptilolite studiata nel corso di questo lavoro risulta essere caratterizzata da alcune impurezze.

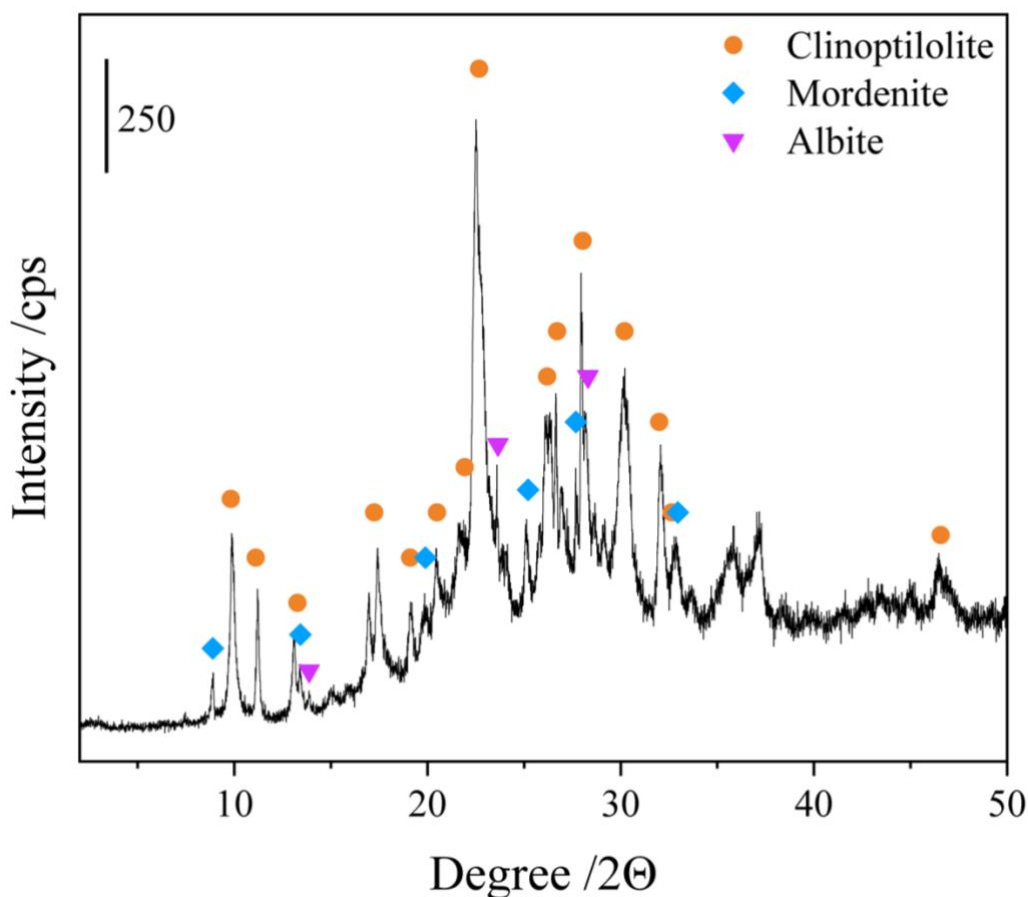


Figura 4.3. Pattern di diffrazione relativo al campione CLI-P.

In particolare, sulla base dell'assegnazione dei riflessi non riconducibili al reticolo HEU delle clinoptilolite, è stata identificata la presenza di fasi secondarie di mordenite e albite. Per quanto la presenza di fasi accessorie renda maggiormente complessa l'analisi del diffrattogramma, risulta comunque possibile osservare i principali riflessi caratteristici della clinoptilolite collocati a valori di angoli 2θ pari a 9.8° , 11.2° , 13.1° , 17.3° , 22.5° , 27.9° , 30.2° . [6,16] A 9.8° è posizionato il riflesso principale della clinoptilolite ($I_{rel}=100$), associato alla diffrazione provocata dalla famiglia di piani con indici di Miller (020).[17] La minore intensità di quest'ultimo rispetto al segnale presente a 22.5° è ascrivibile ad un fenomeno di sovrapposizione dei riflessi relativi alle famiglie di piani cristallini (132) e (004). Questi, infatti, possedendo angoli di diffrazione molto simili tra loro, alla risoluzione operativa dello strumento non riescono ad essere correttamente risolti e contribuiscono alla formazione di un solo segnale leggermente allargato. [18] Analizzando il diffrattogramma relativo al campione CLI-P è inoltre possibile notare la presenza di una certa quantità di componente amorfa,

la quale, generando una banda di diffrazione estremamente allargata sovrapposta ai riflessi dei piani cristallini, porta ad un generale incremento dell'intensità della linea di base. In accordo con quanto riportato in letteratura, le componenti in grado di diminuire la cristallinità delle zeoliti naturali possono essere rappresentate da: i) silicati amorfi depositati sulla superficie esterna dei cristalliti zeolitici; ii) inclusioni di specie di silicio dotati di scarsa cristallinità all'interno dei cristalliti.[7,19]

Con l'obiettivo di valutare l'influenza dei trattamenti di desilicazione eseguiti in differenti condizioni di basicità sulla struttura cristallina della clinoptilolite naturale, anche i campioni CLI-8, CLI-9 e CLI-13.3 sono stati sottoposti ad analisi XPRD ed i relativi diffrattogrammi sono stati messi a confronto.

(figura 4.4)

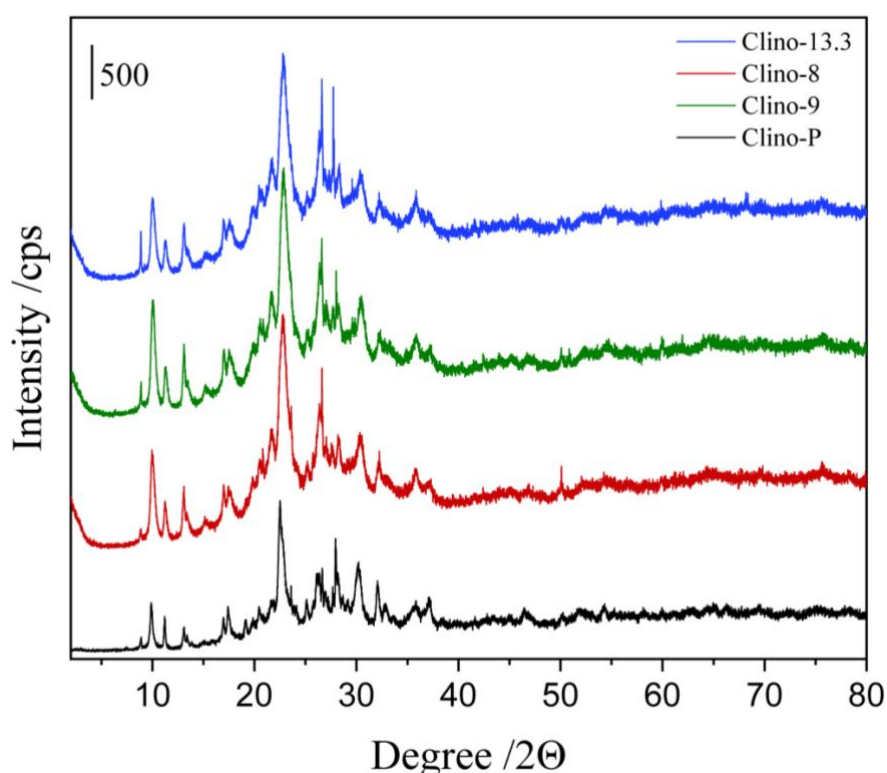


Figura 4.4. Confronto tra i pattern di diffrazione relativi ai campioni HCLI-P, HCLI-8, HCLI-9 e HCLI-13.3.

Analizzando i diffrattogrammi presentati in figura 4.4 è possibile osservare come tutti i riflessi caratteristici della struttura cristallina della clinoptilolite siano mantenuti in seguito alla procedura di desilicazione. Una simile eventualità permette di ipotizzare che la struttura zeolitica della clinoptilolite possenga una buona resistenza in condizioni alcaline. [7] Questo tipo di considerazione è in accordo con quanto discusso nel capitolo 1.5 in merito alla differente stabilità verso i processi di desilicazione basica delle diverse strutture zeolitiche. La Clinoptilolite, infatti, pur essendo dotata di una struttura microporosa con sviluppo tridimensionale, presenta alcune caratteristiche spesso

associate ad una elevata resistenza a processi di idrolisi selettiva dei legami silossanici Si-O-Si. In particolare, la presenza di canali microporosi dal diametro ristretto e delimitati da anelli a 8 e 10 termini, unita alla totale assenza di interconnessioni tra quest'ultimi, rappresenta una condizione favorevole all'aumento della stabilità del framework in condizioni basiche.[20] Queste caratteristiche rappresentano punti di similitudine con altre strutture scarsamente responsive ai trattamenti di desilicazione come la MFI (zeolite ZSM-5), la MOR (mordenite) e FER (ferrierite).[20] Un altro fattore che gioca a favore dell'elevata resistenza della clinoptilolite naturale verso l'azione idrolitica degli ioni OH⁻ è il ridotto valore del rapporto Si/Al. Sebbene non siano state svolte analisi elementari sui campioni analizzati in questo studio, è possibile ipotizzare un valore di Si/Al compreso tra 4.0 e 5.2 sulla base delle caratteristiche tipiche delle clinoptiloliti di origine naturale.[6,8] Al fine di ottenere una comprensione più dettagliata riguardo al grado di alterazione strutturale dei campioni trattati, ne è stata calcolata la cristallinità relativa basandosi sulla somma delle intensità dei riflessi posizionati a 9.88°, 11.2°, 13.1°, 17.3°, 22.5°, 27.9° e 30.2°. [6] Come riferimento è stato utilizzato il campione HCLI-9, il quale mostra la cristallinità maggiore, e i dati ottenuti sono riportati in tabella 4.2.

Tabella 4.2. valori calcolati per la cristallinità relativa dei campioni di clinoptilolite analizzati.

Nome campione	R.C. %
HCLI-P	72
HCLI-8	81
HCLI-9	100
HCLI-13.3	93

Differentemente da quanto osservato nell'ambito dello studio delle zeoliti sintetiche, in questo caso si registra una maggiore cristallinità relativa nei campioni trattati rispetto alla zeolite di partenza (HCLI-P). Questo risultato può essere giustificato prendendo in considerazione la particolare composizione polifasica della zeolite di partenza. È infatti possibile che i trattamenti di desilicazione in condizioni blande (pH 8 e 9) abbiano provocato la dissoluzione preferenziale della componente amorfa, la quale, essendo composta da silice (SiO₂) risulta particolarmente sensibile all'idrolisi basica. [7,19,21] Il valore di RC% ottenuto per il trattamento eseguito a pH 13.3 può essere interpretato in maniera simile, ma con un'unica differenza: in questo caso, le condizioni operative del processo,

sono state sufficientemente severe da portare alla disgregazione, oltre che della componente amorfa, anche di una modesta porzione del reticolo zeolitico. Questo risultato è in linea con quanto riportato da Kamila et al. per la desilicazione a parità di temperatura di una clinoptilolite naturale a pH 13.7 (NaOH 0,5M).[6] La ridotta risposta della struttura zeolitica della clinoptilolite ai trattamenti di desilicazione basica è stata ulteriormente riscontrata nell'analisi degli spettri FT-IR riportati in figura 4.5, relativi ai campioni HCLI-P, HCLI-8, HCLI-9 e HCLI-13.3.

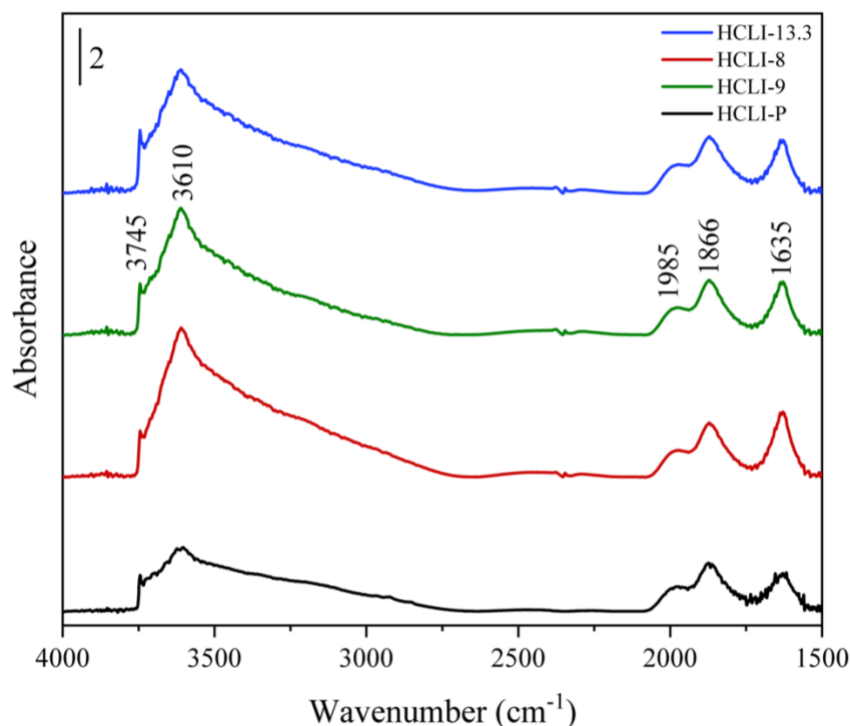
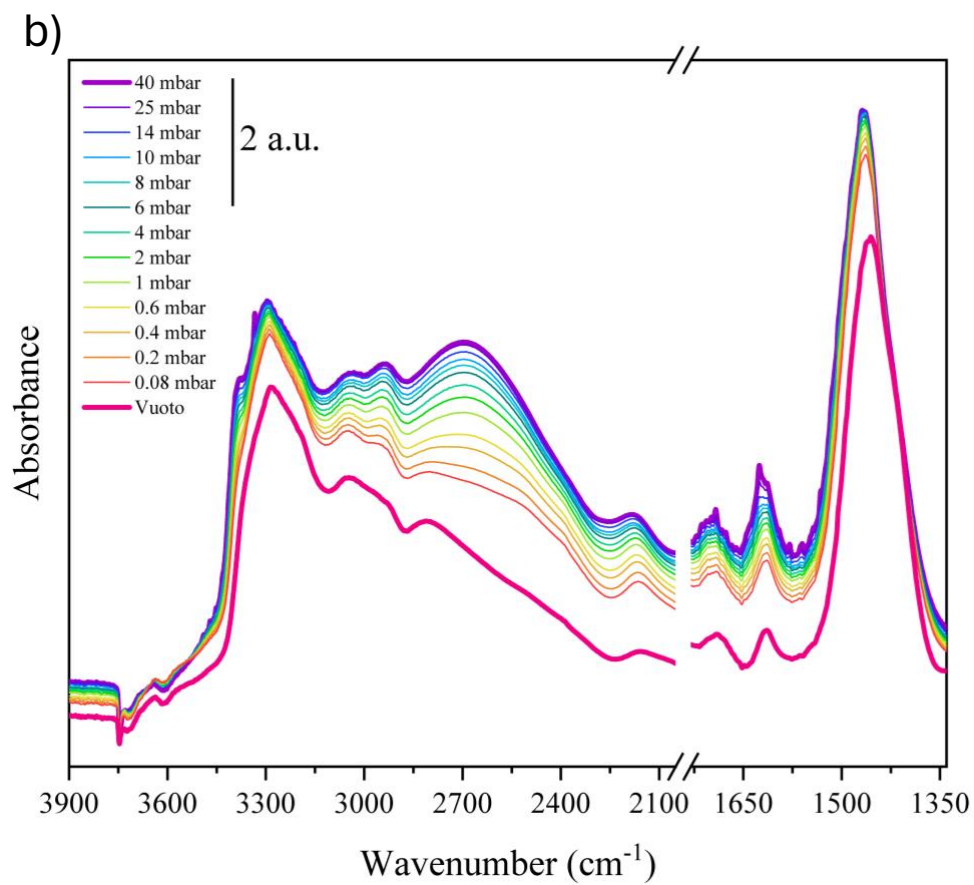
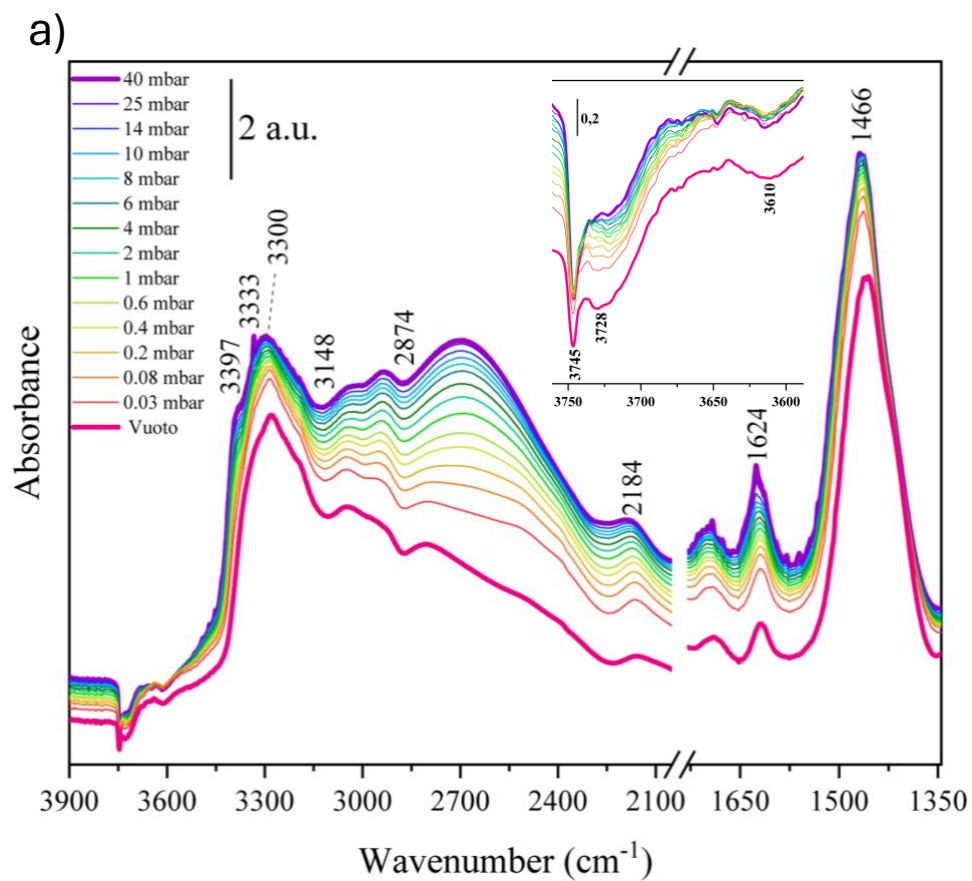


Figura 4.5. Spettri FT-IR nella regione di numeri d'onda compresa tra 4000 e 1500 cm^{-1} relativi ai campioni di clinoptilolite studiati.

In tutti i campioni analizzati è possibile osservare un pattern di segnali tipico per le clinoptiloliti naturali;[6,8,22] Nella regione ad alte frequenze ($3800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) sono presenti tre segnali spettrali attribuibili ai differenti gruppi idrossilici superficiali. Posizionato a 3745 cm^{-1} si trova il tipico picco relativo ai silanoli $(\text{Si-OH})_{\text{ext}}$ collocati sulla superficie esterna dei cristalliti e all'interno delle cavità mesopore, che siano esse di natura intercristallina o intracristallina.[23] Il lieve incremento dell'intensità di questo segnale in modo proporzionale al pH della soluzione alcalina di trattamento è ascrivibile ad un aumento del grado di mesoporosità intracristallina nel materiale e può essere visto come un primo indizio riguardo ad una, seppur limitata, efficacia del trattamento di desilicazione. A numeri d'onda di poco inferiori, posizionata a 3610 cm^{-1} , si trova la banda leggermente allargata associata alla presenza di siti BAS con struttura Si-O(H)-Al .[5] Quest'ultima

presenta alcune variazioni di intensità significative nei diversi campioni studiati. In particolare, risulta meno pronunciata nel caso della zeolite parent mentre appare in modo più marcato nei materiali derivanti dai trattamenti basici. Questo comportamento può essere spiegato sulla base di due differenti considerazioni; in accordo con quanto rilevato dalle analisi PXRD è lecito supporre che nel campione di zeolite parent la concentrazione di siti BAS sia minore rispetto che nei materiali trattati per via di una certa quantità di impurezze di materiale amorfo. La presenza di una fase secondaria silicea nella miscela solida, infatti, può determinare una riduzione della concentrazione dell'alluminio, espressa in $\mu\text{mol/g}$. In simili situazioni, la maggiore quantità di silicio si configura alla stregua di una zavorra inerte che, a parità di peso rispetto ad un campione di zeolite pura, porta ad una diminuzione della quantità di siti acidi superficiali. Come già discusso nell'ambito del capitolo 2.3, ragionamenti di questo tipo sono comunemente riportati in letteratura al fine di razionalizzare l'effetto del rapporto Si/Al sulla variazione di alcune caratteristiche spettrali di zeoliti desilicate. [6,24] Se nei campioni HCLI-9 e HCLI-13.3 l'intensità della banda relativa ai BAS risulta essere quasi del tutto comparabile, nel caso della clinoptilolite trattata a pH 8 (HCLI-8) si nota un incremento della stessa per motivi difficilmente attribuibili all'azione del processo di desilicazione. Come noto, infatti, al di là degli effetti derivanti dalla rimozione delle eventuali componenti silicee, nelle clinoptiloliti di origine naturale l'azione del trattamento basico influisce in modo ridotto sull'intensità delle bande IR per via del basso grado di modificazione strutturale generato. [6,7] A tal proposito, Lin et al. hanno registrato una sostanziale invarianza dei segnali IR anche in seguito a trattamenti basici con soluzioni di NaOH 1 M e 3M, significativamente più concentrate rispetto a quelle impiegate nell'ambito di questo studio.[7] E' possibile ipotizzare che il comportamento anomalo della banda a 3610 cm^{-1} del campione HCLI-8 possa essere connesso con la presenza di un maggior quantitativo di acqua residua adsorbita sulla superficie del materiale. Infatti, in questo campione, il segnale localizzato a 1630 cm^{-1} , attribuibile ai modi vibrazionali di deformazione $\delta(\text{O-H})$ dell'acqua adsorbita, risulta essere più pronunciato, arrivando a superare in intensità le vicine bande relative ai modi di combinazione e di *overtone* dei gruppi silossanici Si-O-Si del framework zeolitico.[8,12,25] La maggiore concentrazione di acqua adsorbita, per via dell'interazione di quest'ultima con i silanoli superficiali, è associata all'incremento della banda fortemente allargata attorno ai 3500 cm^{-1} dovuta alla presenza di gruppi Si-OH perturbati da legami ad idrogeno; [8,12,16] Pertanto, per via di un effetto di parziale sovrapposizione dei segnali, il maggiore grado di idratazione della struttura potrebbe comportare un incremento dell'intensità della banda relativa ai siti acidi BAS. Un ulteriore indizio circa il maggior contenuto di acqua adsorbita in interazione

debole con i silanoli nel campione HCLI-8 è fornito dal leggero calo dell'intensità relativa alla banda a 3745 cm^{-1} , segno che una porzione maggiore di gruppi idrossilici Si-OH si trova perturbata dall'interazione con molecole d'acqua. È plausibile che una simile eventualità derivi da una minore efficacia, rispetto a quanto verificatosi per gli altri campioni, del processo di pretrattamento termico in vuoto della pastiglia sottile di materiale impiegata per l'analisi FT-IR. Dal momento che dalle informazioni derivanti dall'indagine spettroscopica in vuoto è stato possibile rilevare alcuni cambiamenti nella popolazione dei siti idrossilici superficiali, ulteriori studi sono stati eseguiti avvalendosi dell'uso di opportune molecole sonda al fine di stimare la quantità e l'accessibilità dei siti acidi di Bronsted. Tenendo in considerazione quanto riscontrato tramite l'analisi XRPD il campione HCLI-8 è stato escluso dall'analisi FT-IR approfondita. Infatti, il valore della cristallinità relativa inferiore rispetto a quello calcolato per il campione desilicato a pH 9 è indice della rimanenza di una significativa quantità di impurezze, cristalline e non, in grado di alterare i risultati della quantificazione dei siti BAS. In figura 4.6 sono riportati gli spettri relativi all'analisi FT-IR effettuata in presenza di differenti pressioni di NH_3 . Le procedure operative di preparazione e pretrattamento in vuoto del campione, così come le condizioni sperimentali per le fasi di invio e di desorbimento della molecola sonda sono state mantenute invariate a quelle già descritte nella sezione 2.3.



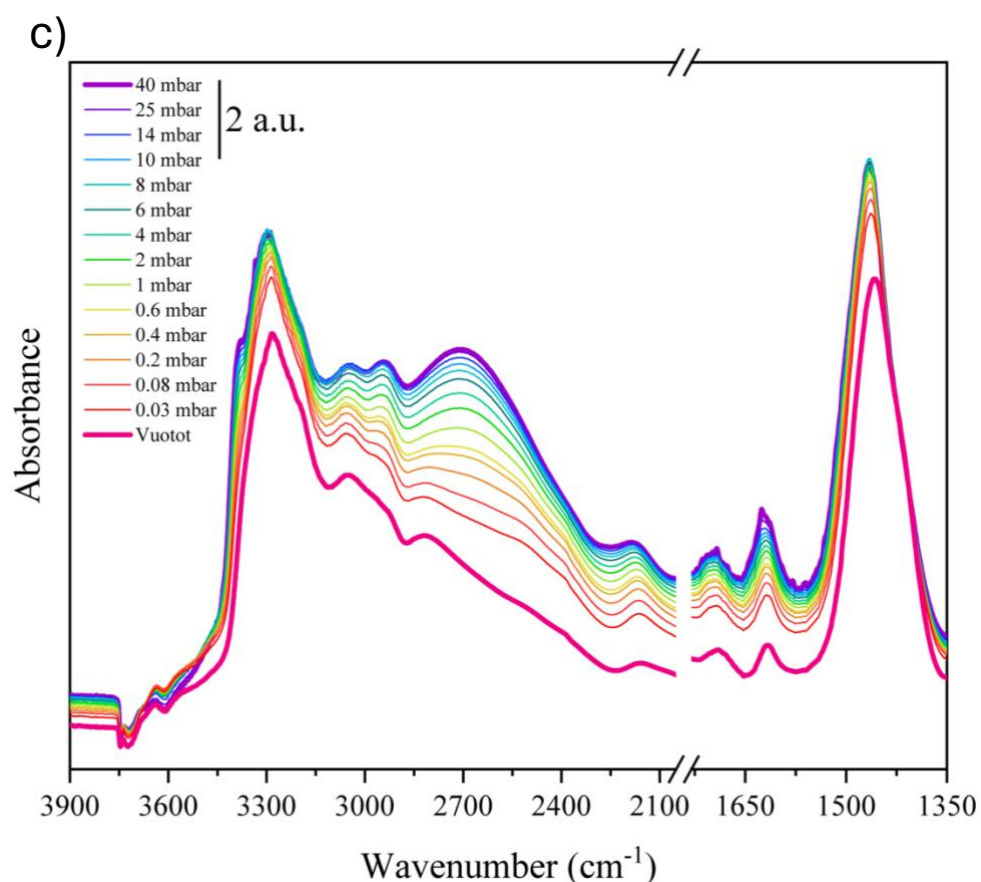


Figura 4.6. Spettri FT-IR normalizzati e in differenza dei campioni a) HCLI-P, b) HCLI-8 e c) HCLI-9 relativi all'analisi con adsorbimento di ammoniaca a differenti pressioni.

Come atteso negli spettri derivanti dall'analisi dei materiali in presenza di ammoniaca adsorbita si osservano le caratteristiche spettrali tipiche dello ione ammonio, formatosi in seguito all'interazione con i siti protonici superficiali. In questo caso, tuttavia, rispetto a quanto rilevato nelle zeoliti considerate in precedenza, si notano alcune importanti differenze nell'intensità relativa dei diversi contributi spettrali, che possono essere spiegate sulla base delle diverse strutture coordinative adottate dallo ione ammonio nei differenti reticoli zeolitici. In tutti e tre i campioni di clinoptilolite analizzati, i segnali relativi ai modi vibrazionali $\nu(\text{NH})$ dell' NH_4^+ non perturbati da legami-H, posizionati a 3397 e 3333 cm^{-1} , risultano presenti come spalle di un più intenso contributo collocato a 3300 cm^{-1} , dovuto invece alle vibrazioni $\nu(\text{NH})$ dei gruppi NH debolmente coordinati agli ossigeni negativi zeolitici (AlO_4^-). [26] Quest'ultimo segnale, è presente solamente nel caso in cui lo ione ammonio si trovi in uno stato coordinativo tridentato o tetradentato con simmetria C_{1s} , recante due diverse tipologie di legami NH perturbati, ciascuna derivante dall'interazione con ossigeni negativi

tra loro non equivalenti in quanto non appartenenti al medesimo tetraedro AlO_4^- . (Figura 4.7) In questo caso, si osserva infatti un fenomeno di splitting della classica banda allargata dovuta ai gruppi NH in forte interazione con la superficie, che porta alla formazione del nuovo segnale a 3300 cm^{-1} relativo alla porzione di legami NH coinvolti in legami ad idrogeno leggermente meno intensi con siti reticolari più distanti. [26]

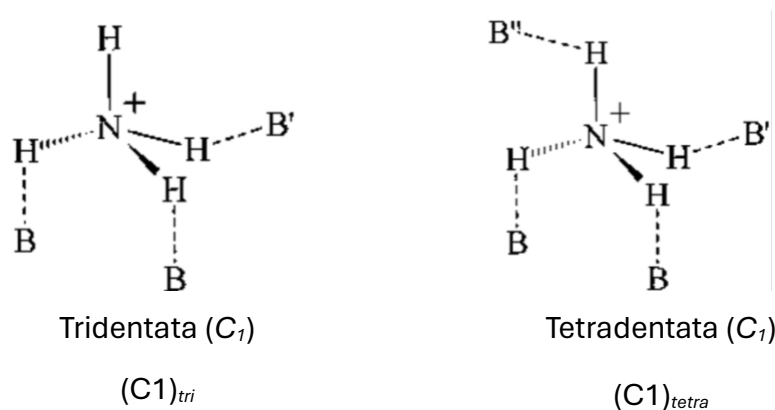


Figura 4.7. Strutture di coordinazione dell'ammonio che presentano differenti tipologie di legami NH perturbati dall'interazione mediante legami ad idrogeno con siti zeolitici non equivalenti in grado di agire da basi di Lewis (AlO_4^-). Adattata da: [25]

La maggiore intensità di questo picco nei campioni di clinoptilolite, rispetto a quanto riscontrato nel caso delle zeoliti HZSM-5 e HUSY, è quindi associabile ad una incrementata presenza di ammonio con coordinazione (C_1)_{tri} e (C_1)_{tetra} a discapito delle forme simmetriche C_{3v} e C_{2v} (figura 2.9), le quali, non disponendo di gruppi NH in interazione debole con la superficie, contribuiscono solamente alla formazione della banda allargata posta nell'intervallo $3250\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$. Inoltre, prendendo in considerazione la ridotta intensità dei segnali a spalla dovuti ai gruppi NH non perturbati (3397 e 3333 cm^{-1}), è ragionevole ipotizzare che tra le due specie di ammonio con simmetria C_1 considerate, quella tetradentata sia la più rappresentata. Questa ipotesi è sostenuta da due fattori non trascurabili: i) da quanto riportato in letteratura, questo tipo di struttura coordinativa dell'ammonio è favorito in presenza di canali microporosi dal diametro particolarmente ridotto, all'interno dei quali difficilmente lo ione NH_4^+ riesce a mantenere un legame NH imperturbato, per via dell'elevata costrizione sterica. [26] Una simile situazione è perfettamente compatibile con quella presente all'interno della struttura della clinoptilolite per via delle caratteristiche strutturali del reticolo HEU

di cui è dotata; ii) il ridotto grado di desorbimento ottenuto in condizioni di degasaggio in vuoto ($4,6 \times 10^{-3}$ mbar) può indicare la presenza di ammonio fortemente coordinato alla superficie per mezzo di una geometria tetradentata dal momento che quest'ultima, grazie al legame-H aggiuntivo, è caratterizzata da una maggiore energia di adsorbimento ($\Delta E_{\text{ads}}^{\text{NH}_3}$).[27] Le restanti caratteristiche degli spettri FT-IR dei campioni di clinoptilolite naturale in presenza di ammoniaca sono simili a quelle rinvenute nell'analisi delle altre zeoliti considerate. In questo caso le finestre di Evans, dovute a fenomeni di risonanza di Fermi, risultano essere particolarmente marcate e ben localizzabili a valori di numeri d'onda pari a 3148 cm^{-1} e 2847 cm^{-1} . Posizionata a 2184 cm^{-1} si trova la banda leggermente allargata dovuta alla combinazione dei modi vibrazionali di bending $\delta(\text{NH})$ dell' NH_4^+ con una rotazione impedita localizzata numeri d'onda molto bassi ($550\text{-}100\text{cm}^{-1}$) mentre, a 1624 e a 1466 cm^{-1} si trovano i segnali dovuti ai modi vibrazionali di bending $\delta(\text{NH})$ ascrivibili rispettivamente ai gruppi NH imperturbati dell'ammoniaca e dello ione ammonio.[26,28] Come evidenziato nell'inset di figura 4.6a, l'interazione con l'ammoniaca ha portato alla drastica erosione dei segnali spettrali relativi ai gruppi idrossilici superficiali che appaiono pertanto come picchi negativi negli spettri elaborati in differenza. Il comportamento di questi segnali è coerente con quanto atteso, dal momento che la loro intensità rispetto alla linea di base evolve verso valori meno negativi nel corso del degasamento. Negli spettri in differenza, questo andamento è parzialmente mascherato a causa di una marcata diminuzione dell'intensità della linea di base, correlata alla diversa pressione di gas, influente sulle condizioni del cammino ottico del raggio di analisi. Con l'obiettivo di valutare la variazione della concentrazione dei siti acidi di Bronsted nei campioni di clinoptilolite naturale sottoposti ai trattamenti basici in differenti condizioni di pH, ne è stata eseguita la quantificazione sulla base dell'area integrata della banda IR collocata a 1466 cm^{-1} .(Figura 4.8) La procedura analitica impiegata è la medesima descritta nel capitolo 2.3.

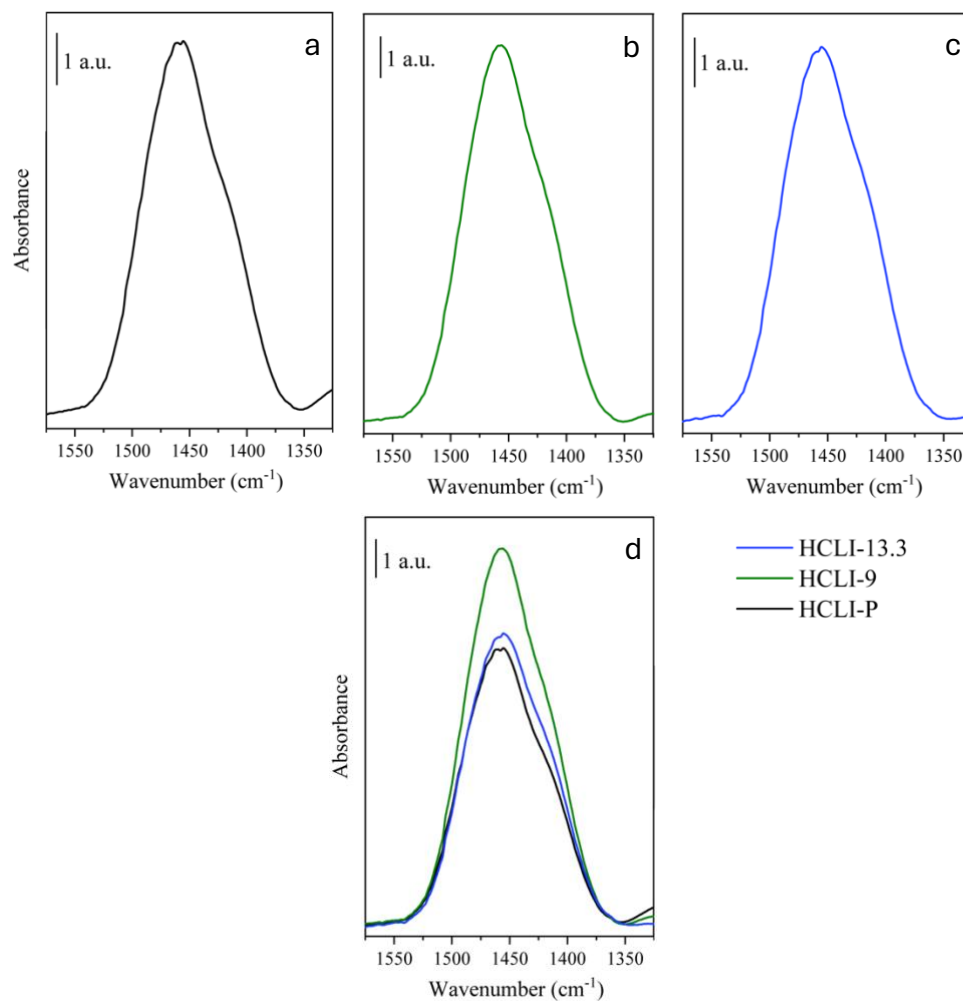


Figura 4.8. Ingrandimento dello spettro FT-IR in differenza dei campioni a) HCLI-P, b) HCLI-8 e c) HCLI-9 nell'intervallo di frequenze relativo alla banda $\delta(\text{NH})$ dell' NH_4^+ impiegata per la quantificazione degli acidi di Brønsted. d) confronto tra le bande relative dei tre campioni analizzati.

In tabella 4.3 sono riportati i dati ricavati dall'integrazione della banda dell'ammonio a 1466 cm^{-1} per i campioni denominati HCLI-P, HCLI-9 e HCLI-13.3 e i relativi valori calcolati per la concentrazione (N) dei siti acidi di Brønsted, espressa in $\mu\text{mol/g}$.

Tabella 4.3: determinazione quantitativa della concentrazione dei siti acidi di Brønsted (N_{tot}) tramite l'impiego di NH_3 come molecola sonda.

Zeolite	$A^a, \delta(\text{NH}) / \text{cm}^{-1}$	$N_{\text{tot}}^b / \mu\text{mol g}^{-1}$
HCLI-P	679	522
HCLI-9	886	681
HCLI-13.3	718	552

^a Area integrata ottenuta dallo spettro in vuoto, per eliminare i contributi dovuti all'ammoniaca in interazione con i silanoli ^b Per il calcolo della concentrazione è stato utilizzato $\epsilon_v=13,0 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$ [29].

Dai risultati della quantificazione è possibile notare come entrambi i campioni desilicati in soluzione di NaOH dispongano di una quantità di siti BAS maggiore rispetto alla clinoptilolite parent. Tuttavia, l'andamento della concentrazione dei siti acidi rispetto alle condizioni di pH impiegate per il trattamento alcalino suggerisce la presenza di più processi concorrenti alla base dell'incremento sopradescritto. Come già effettuato nel caso dell'interpretazione degli spettri FT-IR in vuoto (figura 4.5) e in accordo con i dati riguardanti la cristallinità relativa dei diversi campioni zeolitici, è possibile ipotizzare che oltre all'effetto derivante dall'azione idrolitica della soluzione basica sulla struttura zeolitica vi sia implicato anche un fenomeno di purificazione del campione per mezzo della rimozione delle fasi non zeolitiche naturalmente presenti nel materiale naturale. Questo processo può avvenire sia per via chimica, in seguito allo scioglimento delle fasi silicee instabili in ambiente basico, che per via meccanica, grazie alla rimozione delle impurità tramite le ripetute fasi di lavaggio e centrifugazione in acqua milli-q.[6,7,21,30] In quest'ottica, l'incremento di siti acidi di Bronsted rilevabili dall'ammoniaca registrato per il campione HCLI-9 potrebbe essere ricondotto ad un semplice processo di purificazione; questa ipotesi è sostenuta anche da quanto riportato in letteratura circa l'elevata resistenza della clinoptilolite naturale ai trattamenti basici che fa apparire improbabile il verificarsi di un qualsivoglia tipo di modificazione strutturale in seguito ad un trattamento in condizioni tanto blande.[7] Viceversa è ipotizzabile che l'incremento del pH di desilicazione fino ad un valore di 13.3 (NaOH 0,2M) possa aver reso possibile il verificarsi di alcuni processi di idrolisi basica della struttura zeolitica. Questo tipo di eventualità è solitamente associato con una decrescita del volume microporoso in favore dello sviluppo di cavità mesoporose e parallelamente, ad un calo della concentrazione delle strutture Si-O(H)-Al per via della parziale disgregazione del framework zeolitico. [31–33] Di conseguenza, in assenza di fenomeni di realluminazione, ad oggi non documentati per la clinoptilolite nel caso di semplici desilicazioni con

NaOH, è possibile che la diminuzione dei siti acidi BAS nel campione HCLI-13.3 rispetto a quello denominato HCLI-9, derivi da una parziale dissoluzione della struttura zeolitica. Questo risultato è in accordo con la riduzione della cristallinità rilevata mediante l'analisi XRPD la quale conferma la presenza di un certo grado di alterazione topologica per il materiale trattato a pH maggiore. Per verificare l'effettivo coinvolgimento della struttura zeolitica nei fenomeni di idrolisi basica innescati dal contatto con la soluzione di trattamento, l'indagine spettroscopica è stata portata avanti mediante l'impiego della collidina (2,4,6-trimetilpiridina) come molecola sonda. (Figura 4.9) Grazie al suo impiego è infatti possibile ottenere informazioni specifiche riguardo all'incremento dell'accessibilità dei siti acidi BAS, condizione, quest'ultima, correlata con la formazione di nuove cavità meso e macroporose nel reticolo microporoso cristallino.[32,34]

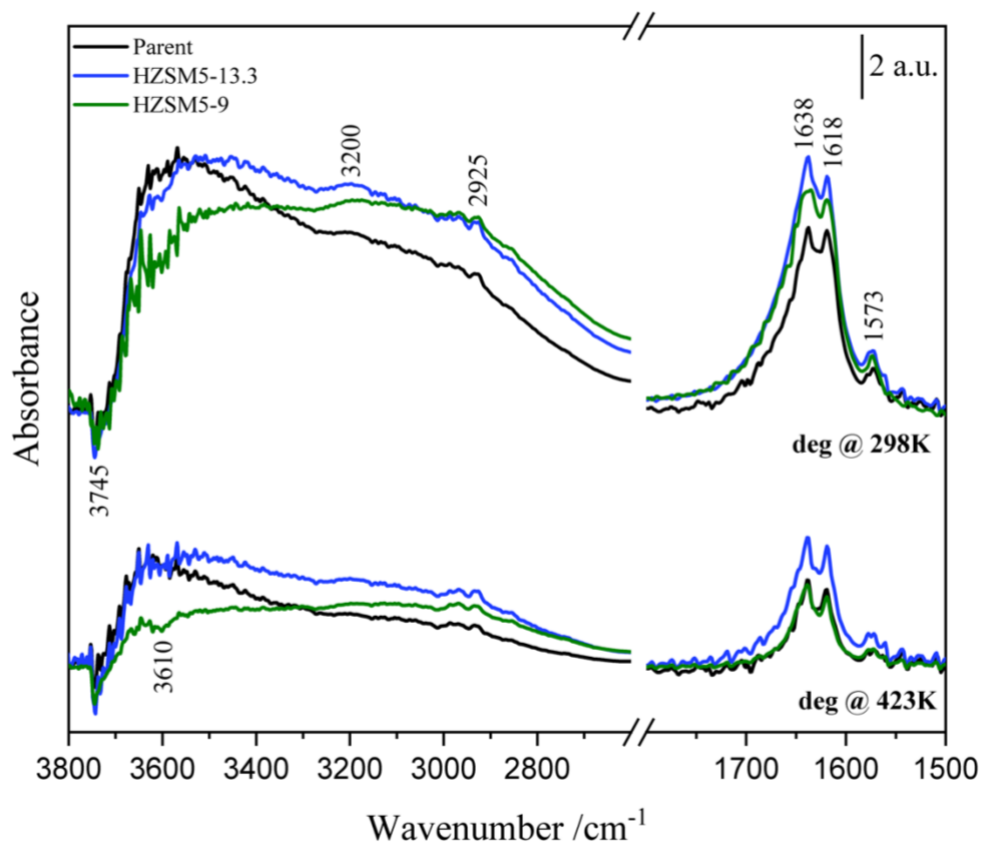


Figura 4.9. Spettri FT-IR in differenza per i campioni HCLI-P, HCLI-9 e HCLI-13.3 in seguito all'adsorbimento della collidina in condizioni di degasamento a 298K per 90 minuti e a 423K per 60 minuti.

Nella regione spettrale ad elevati numeri d'onda, relativa ai modi di vibrazione $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{NH})$, per tutti i campioni di clinoptilolite analizzati, si osserva la comparsa del segnale con intensità negativa a 3745 cm^{-1} derivante dall'interazione della collidina con i silanoli isolati superficiali. Similmente,

anche il picco a 3610 cm^{-1} relativo ai siti acidi di Bronsted risulta eroso in seguito all'interazione con la molecola sonda; tuttavia, la visibilità del contributo negativo di quest'ultimo negli spettri in differenza è ridotta per via della sovrapposizione con la banda intensa ed allargata, posizionata nell'intervallo $3700\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, relativa al segnale dei silanoli traslato per via dell'interazione con la collidina. Inoltre, è possibile notare la presenza di un debole contributo a 3200 cm^{-1} assegnabile alla vibrazione di stretching $\nu(\text{NH})$ dello ione 2,4,6-TMPH⁺. Quest'ultimo risulta essere maggiormente intenso nel caso del campione desilicato a pH 13.3 a testimonianza di un maggiore quantitativo di siti BAS accessibili. La porzione di spettro compresa tra $1700\text{ e }1550\text{ cm}^{-1}$ si caratterizza per la presenza delle bande di stretching $\nu(\text{CC})$ dell'anello aromatico della collidina neutra, in interazione con i siti acidi deboli e protonata (2,4,6-TMPH⁺), formatasi in seguito all'interazione con i gruppi Si-OH-Al da essa accessibili. Dall'ingrandimento proposto in figura 4.10 è possibile valutare il comportamento delle diverse bande in relazione alle condizioni di degasamento.

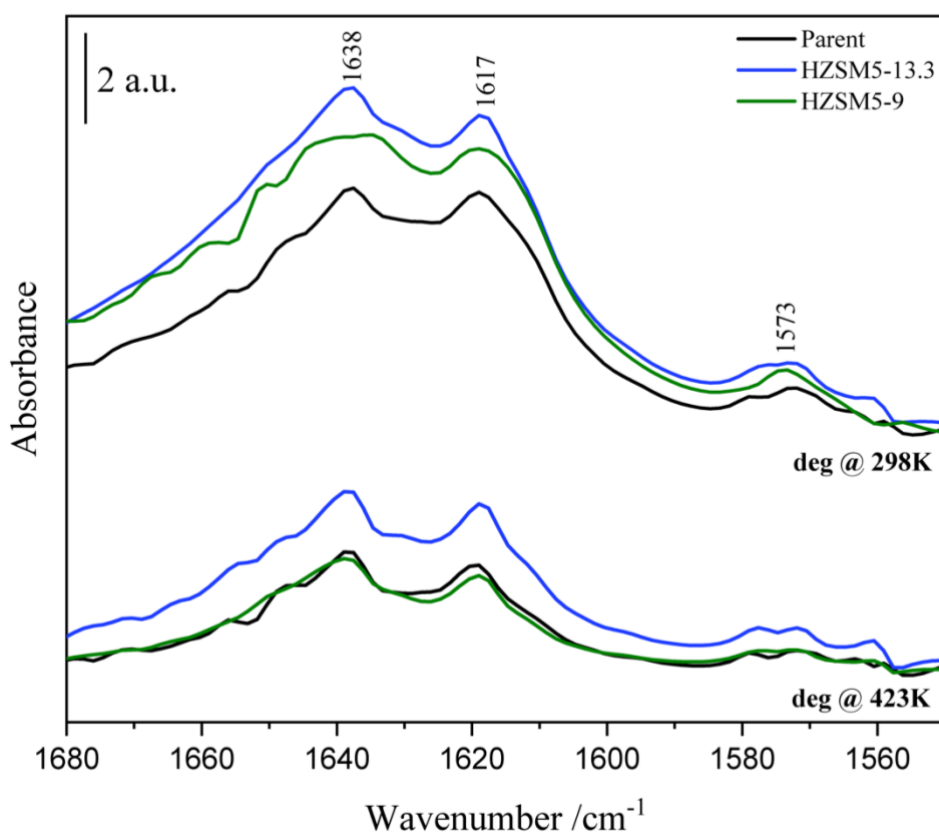


Figura 4.10. Spettro FT-IR nell'intervallo di frequenze relativo alla banda ν_{8a} dello ione (2,4,6-TMPH⁺) impiegata per la quantificazione degli acidi di Brønsted.

Confrontando gli spettri registrati a 298 K con quelli ottenuti a 423 K, si nota una diminuzione dell'intensità di tutte le bande presenti, compresa quella relativa allo ione collidonio in interazione

forte con la superficie. Inoltre, la banda a 1617 cm^{-1} relativa alla collidina debolmente adsorbita, rimane visibile anche dopo il trattamento ad elevata temperatura, in modo contrario a quanto atteso sulla base dei risultati ottenuti nell'analisi della zeolite HZSM-5. (capitolo 2.3) Questo tipo di comportamento potrebbe suggerire una scarsa efficacia del processo di degasamento a 150°C (423 K), risultante in una non completa rimozione delle specie in adsorbimento reversibile. Una possibile spiegazione potrebbe derivare dalla particolare composizione chimica della clinoptilolite naturale. Infatti, da quanto riportato in letteratura, è noto che zeoliti dotate di rapporti Si/Al particolarmente ridotti dimostrino migliori capacità di adsorbimento nei confronti di molecole dotate di gruppi polari per via della maggiore densità di carica negativa all'interno del reticolo cristallino.[35,36] L'influenza di questo effetto dovrebbe essere ridotta nel caso di una molecola dallo scarso momento di dipolo come la collidina ma potrebbe essere sufficientemente significativo da alterare i risultati del processo di desorbimento a 150 K. L'ipotesi di una scarsa efficacia del processo di desorbimento a 423 K è sostenuta dal fatto che, solitamente, per studiare selettivamente l'acidità di Bronsted in materiali zeolitici, vengono impiegate temperature di degasamento pari o superiori ai 473 K.[37–39] Di conseguenza, data la mancanza di riferimenti in letteratura riguardo l'adsorbimento di collidina su clinoptiloliti naturali, prove di desorbimento a temperature superiori saranno necessarie al fine di razionalizzare quanto osservato. In tabella 2.4 sono riportati i dati ricavati dall'integrazione della banda della specie 2,4,6-TMPH⁺ a 1638 cm^{-1} per i campioni HZSM5-P, HZSM5-9 e HZSM5-13.3 e i relativi valori calcolati per la concentrazione (N) dei siti acidi di Brønsted accessibili alla collidina, espressa in $\mu\text{mol/g}$. Data la scarsa risoluzione dei segnali a 1638 e a 1617 cm^{-1} , dovuta al non completo desorbimento delle specie debolmente adsorbite, per procedere alla quantificazione è stato necessario eseguire la deconvoluzione delle suddette bande dallo spettro sperimentale. (figura 4.11)

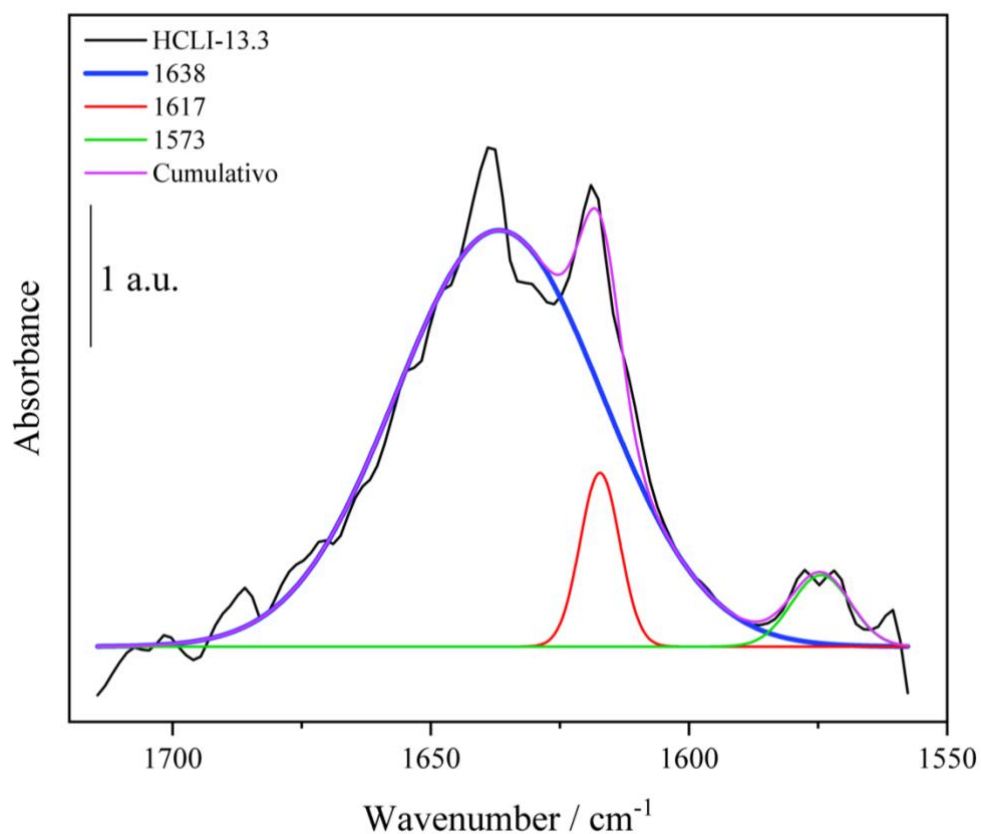


Figura 4.11. Deconvoluzione dei contributi spettrali nella regione compresa tra 1750 e 1550 cm^{-1} .

Tabella 2.4: determinazione quantitativa della concentrazione dei siti acidi di Brønsted accessibili alla collidina (N_{col})

Zeolite	$A^a, \delta(\text{NH}) / \text{cm}^{-1}$	$N_{\text{col}}^b / \mu\text{mol g}^{-1}$	AF_{col}^c
HCLI-P	95,5	57	0,11
HCLI-9	113,9	65	0,10
HCLI-13.3	230,8	146	0,26

^a Area integrata ottenuta dallo spettro in condizioni di degasamento a 423 K per eliminare i contributi dovuti alla collidina in interazione con i silanoli;

^b Per il calcolo della concentrazione è stato utilizzato $\epsilon_v = 10,1 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$ [40];

^c Accessibility factor relativo alla collidina, calcolato secondo il rapporto $N_{\text{col}}/N_{\text{tot}}$.

Dai risultati derivanti dalla quantificazione di siti acidi accessibili dalla collidina è possibile dedurre le seguenti informazioni: i) il trattamento a pH 9 non è stato sufficientemente efficace da indurre delle modificazioni strutturali tali da permettere lo sviluppo di una mesoporosità aggiuntiva nel materiale. Di conseguenza, il numero di siti BAS in grado di interagire con la collidina non sono aumentati rispetto a quelli naturalmente presenti nella zeolite parent (si veda paragrafo 4.2) e l'indice AF per questa molecola sonda è rimasto pressochè invariato. ii) nel caso del campione

trattato a pH 13.3, invece, la maggiore concentrazione di ioni idrossile nella soluzione alcalina, ha permesso la creazione di un sistema di porosità secondaria intracristallina nella struttura zeolitica aumentandone il grado di gerarchicità e di conseguenza, l'accessibilità nei confronti delle molecole di collidina (AF: 0,414). Questo risultato risulta coerente con la decrescita della cristallinità relativa calcolata per questo campione. L'elevata resistenza della clinoptilolite nei confronti dei trattamenti *top-down* di desilicazione basica, tuttavia, ha determinato un minore grado di alterazione della struttura rispetto a quanto rilevato nel caso delle zeoliti HZSM5 e HUSY indicando quindi, in buon accordo con quanto riportato in letteratura, la necessità di operare in condizioni di pH maggiori nel caso del trattamento di clinoptiloliti di origine naturale. [6,7,16,23]

4.5. Bibliografia

- (1) Masters, A. F.; Maschmeyer, T. Zeolites - From Curiosity to Cornerstone. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142* (2–3), 423–438.
- (2) Flanigen, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 11–35.
- (3) *National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)*.
<https://www.cdc.gov/niosh/oerp/linde.htm>.
- (4) Król, M. Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals* **2020**, *10* (7), 1–8.
- (5) Ates, A.; Akgül, G. Modification of Natural Zeolite with NaOH for Removal of Manganese in Drinking Water. *Powder Technol.* **2016**, *287*, 285–291.
- (6) Wojciechowska, K. The Influence of Desilication/Dealumination Processes on the Physicochemical Properties of Clinoptilolite. *Clay Miner.* **2019**, *54* (2), 111–119.
- (7) Lin, H.; Liu, Q. L.; Dong, Y. B.; He, Y. H.; Wang, L. Physicochemical Properties and Mechanism Study of Clinoptilolite Modified by NaOH. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *218*, 174–179.
- (8) Mansouri, N.; Rikhtegar, N.; Ahmad Panahi, H.; Atabi, F.; Shahraki, B. K. Porosity, Characterization and Structural Properties of Natural Zeolite - Clinoptilolite - As a Sorbent. *Environ. Prot. Eng.* **2013**, *39* (1), 139–152.
- (9) Pansini, M. Natural Zeolites as Cation Exchangers for Environmental Protection. *Miner. Depos.* **1996**, *31* (6), 563–575.
- (10) Ackley, M. W.; Giese, R. F.; Yang, R. T. Clinoptilolite: Untapped Potential for Kinetics Gas Separations. *Zeolites* **1992**, *12* (7), 780–788.
- (11) Wajima, T. Removal of Ag(I) from Aqueous Solution by Japanese Natural Clinoptilolite. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2016**, *06* (04), 470–487.
- (12) Korkuna, O.; Leboda, R.; Skubiszewska-Zięba, J.; Vrublevs'ka, T.; Gun'ko, V. M.; Ryczkowski, J. Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *87* (3), 243–254.
- (13) <http://www.iza-structure.org/databases>.

- (14) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types, Sixth Edition*; 2007.
- (15) Langella, A.; Pansini, M.; Cappelletti, P.; De Gennaro, B.; De' Gennaro, M.; Colella, C. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} Exchange for Na^+ in a Sedimentary Clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37* (3), 337–343.
- (16) Akgül, M.; Karabakan, A. Promoted Dye Adsorption Performance over Desilicated Natural Zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *145* (1–3), 157–164.
- (17) Treacy, M. M. J.; J.B. Higgins. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *Int. Zeolite Assoc.* **2001**, 3–383.
- (18) Arcoya, A.; Gonzalez, J. A.; Travesio, N.; Seoane, X. L. Physicochemical and Catalytic Properties of a Modified Natural Clinoptilolite. *Clay Miner.* **1994**, *29*, 123–131.
- (19) Shen, B.; Qin, Z.; Gao, X.; Lin, F.; Zhou, S.; Shen, W.; Wang, B.; Zhao, H.; Liu, H. Desilication by Alkaline Treatment and Increasing the Silica to Alumina Ratio of Zeolite Y. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2012**, *33* (1), 152–163.
- (20) Sommer, L.; Mores, D.; Svelle, S.; Stöcker, M.; Weckhuysen, B. M.; Olsbye, U. Mesopore Formation in Zeolite H-SSZ-13 by Desilication with NaOH. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132* (3), 384–394.
- (21) Dashtpeyma, G.; Shabaniyan, S. R. Efficient Photocatalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Petroleum Fuels under Visible-Light Irradiation Using a Novel Ternary Heterogeneous $\text{BiVO}_4\text{-CuO}$ /Modified Natural Clinoptilolite Zeolite. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2023**, *445* (June), 115024.
- (22) Wang, C.; Yu, J.; Feng, K.; Guo, H.; Wang, L. Alkali Treatment to Transform Natural Clinoptilolite into Zeolite Na-P: Influence of NaOH Concentration. *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, *168* (January), 110827.
- (23) Verboekend, D.; Keller, T. C.; Milina, M.; Hauert, R.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchy Brings Function: Mesoporous Clinoptilolite and L Zeolite Catalysts Synthesized by Tandem Acid-Base Treatments. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1947–1959.
- (24) Sadowska, K.; Wach, A.; Olejniczak, Z.; Kuśtrowski, P.; Datka, J. Hierarchic Zeolites: Zeolite ZSM-5 Desilicated with NaOH and NaOH/Tetrabutylamine Hydroxide. *Microporous*

Mesoporous Mater. **2013**, *167*, 82–88.

- (25) A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, M. Padovan, O. A. Low-Temperature Fourier-Transform Infrared Investigation of the Interaction of CO with Nanosized ZSM5 and Silicalite. *J. Chem. Soc. Trans.* **1992**, *88* (19), 2959–2969.
- (26) Zecchina, A.; Marchese, L.; Bordiga, S.; Pazè, C.; Gianotti, E. Vibrational Spectroscopy of NH₄⁺ Ions in Zeolitic Materials: An IR Study. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (48), 10128–10135.
- (27) Bučko, T.; Hafner, J.; Benco, L. Adsorption and Vibrational Spectroscopy of Ammonia at Mordenite: Ab Initio Study. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (21), 10263–10277.
- (28) Coluccia, S.; Lavagnino, S.; Marchese, L. Adsorption and Dissociation of Ammonia on the Hydroxylated Surface of Magnesium Oxide Powders. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1987**, *83* (2), 477–486.
- (29) Bortnovsky, O.; Melichar, Z.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B. Quantitative Analysis of Aluminum and Iron in the Framework of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *42* (1), 97–102.
- (30) Garcia-Basabe, Y.; Rodriguez-Iznaga, I.; De Menorval, L. C.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Lewis, D. W.; Binions, R.; Autie, M.; Ruiz-Salvador, A. R. Step-Wise Dealumination of Natural Clinoptilolite: Structural and Physicochemical Characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *135* (1–3), 187–196.
- (31) Verboekend, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical Zeolites Overcome All Obstacles: Next Step Industrial Implementation. *Chimia (Aarau)*. **2013**, *67* (5), 327–332.
- (32) Holm, M. S.; Svelle, S.; Joensen, F.; Beato, P.; Christensen, C. H.; Bordiga, S.; Børjerg, M. Assessing the Acid Properties of Desilicated ZSM-5 by FTIR Using CO and 2,4,6-Trimethylpyridine (Collidine) as Molecular Probes. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *356* (1), 23–30.
- (33) Thibault-Starzyk, F.; Stan, I.; Abelló, S.; Bonilla, A.; Thomas, K.; Fernandez, C.; Gilson, J. P.; Pérez-Ramírez, J. Quantification of Enhanced Acid Site Accessibility in Hierarchical Zeolites - The Accessibility Index. *J. Catal.* **2009**, *264* (1), 11–14.
- (34) Erigoni, A.; Newland, S. H.; Paul, G.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Creating Accessible Active Sites in Hierarchical MFI Zeolites for Low-Temperature Acid Catalysis. *ChemCatChem* **2016**, *8* (19), 3161–3169.

- (35) Bonenfant, D.; Kharoune, M.; Niquette, P.; Mimeault, M.; Hausler, R. Advances in Principal Factors Influencing Carbon Dioxide Adsorption on Zeolites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9* (1).
- (36) Calleja, G.; Pau, J.; Calles, J. A. Pure and Multicomponent Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide, Ethylene, and Propane on ZSM-5 Zeolites with Different Si/Al Ratios. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43* (6), 994–1003.
- (37) Datka, J.; Kawałek, M.; Góra-Marek, K. Acid Properties of NaKH-Ferrierites of Various Exchange Degrees Studied by IR Spectroscopy. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *243* (2), 293–299.
- (38) Emeis, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J. Catal.* **1993**, *141*, 347–354.
- (39) Mlekodaj, K.; Sadowska, K.; Datka, J.; Góra-Marek, K.; Makowski, W. Porosity and Accessibility of Acid Sites in Desilicated ZSM-5 Zeolites Studied Using Adsorption of Probe Molecules. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 54–61.
- (40) Nesterenko, N. S.; Thibault-Starzyk, F.; Montouilliout, V.; Yushchenko, V. V.; Fernandez, C.; Gilson, J. P.; Fajula, F.; Ivanova, I. I. The Use of the Consecutive Adsorption of Pyridine Bases and Carbon Monoxide in the IR Spectroscopic Study of the Accessibility of Acid Sites in Microporous/Mesoporous Materials. *Kinet. Catal.* **2006**, *47* (1), 40–48.

Capitolo 5: SAPO-34 gerarchiche

5.1 SAPO-34

La SAPO-34 è un silicoalluminofosfato microporoso con struttura di tipo zeolitico (*Zeolite-type*), dotata di un reticolo cristallino topologicamente analogo a quello della Chabasite (CHA).[1–3] Questo, si caratterizza per la presenza di una cavità principale delimitata da anelli ad 8 termini generata dalla ripetizione nello spazio di unità strutturali secondarie (SBU, *secondary build unit*) composte da due anelli a 6 termini legati tra loro attraverso anelli a 4 termini. Le SBU sono organizzate nel reticolo romboedrico con un impaccamento di tipo ABC.[4] Questa particolare disposizione fa sì che la gabbia principale, con diametro 9,7 Å, sia accessibile attraverso le strette aperture ad 8 termini con dimensioni pari a 3.8 x 3.8 Å.[1] (Figura 5.1)

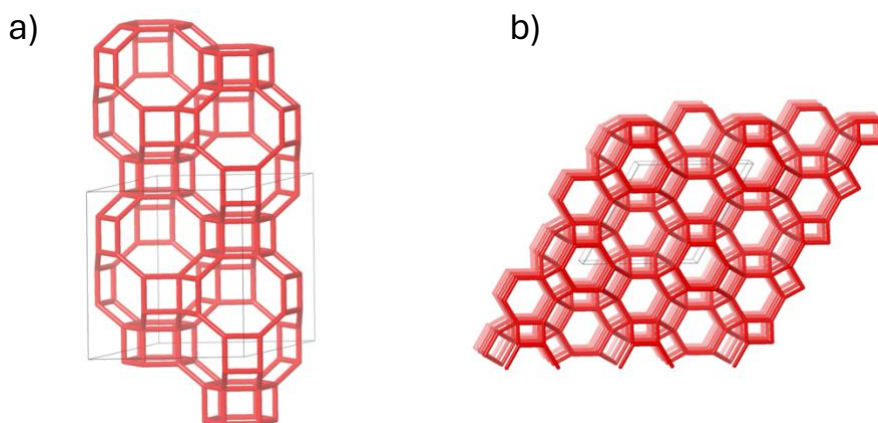


Figura 5.1. rappresentazione schematica del reticolo cristallino della SAPO-34 (CHA). a) visuale lungo la direzione cristallografica [001]; b) visuale lungo la direzione [100]. Adattata da:[5]

La presenza di simili elementi strutturali fa sì che la morfologia della chabasite disponga di eccellenti proprietà di selettività di forma le quali, pertanto, stanno alla base delle principali applicazioni industriali in ambito catalitico in cui questo materiale viene impiegato. [6,7] E' di particolare rilevanza come i silicoalluminofosfati dotati di struttura microporosa di tipo (CHA) si sono rivelati essere i migliori catalizzatori per il processo MTO (*Methanol-to-olefin*) finalizzato alla produzione di etilene e propilene.[6] Tuttavia, a causa della ridotta accessibilità delle cavità interne dovuta alla presenza di canali di dimensione estremamente ridotta, i fenomeni di disattivazione e avvelenamento per accumulo di *coke* e specie organiche rappresenta uno dei principali problemi associati all'impiego di questa classe di catalizzatori. In quest'ottica, la sintesi di corrispettivi gerarchici di questa tipologia di materiali si configura come una tematica di primaria importanza al

fine dell'ottimizzazione della loro attività catalitica, in vista di una più facile implementazione in impianti su vasta scala. Nell'ambito di quest'ultimo capitolo verrà presa in considerazione una strategia sintetica di tipo *bottom-up* finalizzata all'ottenimento di un silicoalluminofosfato gerarchico SAPO-34. Nella tipologia di sintesi adottata, con l'obiettivo di eliminare la necessità dell'utilizzo di tensioattivi sofisticati e dall'elevato valore economico, vengono impiegate silici mesoporose ordinate non calcinate e pertanto ancora dotate di molecole di tensioattivo all'interno dei canali porosi, come fonte unica sia di silicio sia di agente mesostrutturante.[1,8,9] Procedure sintetiche basate su approcci di questo genere permettono l'ottenimento di materiali gerarchici con un elevato grado di controllo strutturale grazie alla possibilità di variare la struttura delle micelle impiegate come PDA (pore directing agents) sulla base del tensioattivo utilizzato e dell'eventuale aggiunta di *swelling agents*. [1,10] Inoltre, essendo compatibili con la modalità operativa "*one-pot*", queste vie sintetiche godono di una elevata efficienza e risultano essere di facile applicazione. [1,11,12] Dal momento che, oltre alla natura del tensioattivo impiegato, anche la tipologia della struttura silicea utilizzata risulta influente nella determinazione delle caratteristiche morfologiche del materiale gerarchico finale, in questo lavoro di tesi due differenti campioni di SAPO-34 sono stati preparati a partire da due diverse silici mesoporose non calcinate.[2] In particolare, è stata impiegata una silice MCM-41 pre-sintetizzata tramite l'ausilio di CTAB come agente templante ed una silice SBA-15 prodotta mediante l'utilizzo di Pluronic P-123.

5.2 Procedura sperimentale

La procedura sintetica per la SAPO-34 adottata richiede l'impiego di silici mesoporose non calcinate come fonte unica di silicio e agente templante; di conseguenza, la prima fase associata al processo sintetico del silicoalluminofosfato desiderato è rappresentata dalla sintesi dei precursori silicei SBA-15 e MCM-41. Questi, appartengono alla classe delle silici mesoporose ordinate e sono due tra i materiali maggiormente studiati all'interno di questa categoria.[13] Entrambi possiedono una struttura a lungo raggio ben ordinata, con sviluppo bidimensionale e simmetria di tipo $p6mm$ che prevede la presenza di mesopori dalla forma esagonale.[13,14] Questi, si articolano all'interno del materiale sotto forma di canali dal diametro variabile in un range compreso tra 40 e 300 Å per la SBA-15 e tra 20-100 Å nel caso della MCM-41.[13]

Per quanto riguarda la silice SBA-15 come templanti vengono solitamente impiegati tensioattivi non ionici anfifilici composti da copolimeri a blocchi. Quest'ultimi appartengono alla classe dei Pluronic, che ne comprende una grande varietà, e sono formati generalmente da porzioni idrofiliche di ossido di polietilene (EO) e tratti idrofobici di ossido di polipropilene. Copolimeri così formati, hanno

generalmente una struttura del tipo $EO_mPO_nEO_m$ dove n e m variano a seconda dello specifico copolimero. [8] Le due fasi della sintesi possono essere riassunte nel seguente modo: i) idrolisi e condensazione della specie precursore della silice attorno alle micelle del tensioattivo. Solitamente come precursori vengono impiegati alcossidi di silicio, anche detti alcossisilani, come TEOS (tetraetossisilano), TMOS (tetrametossisilano) e TPOS (tetrapropossisilano); ii) consolidazione in condizioni di sintesi idrotermale della matrice solida di silice con formazione delle porosità. Questa fase viene anche definita processo di *aging* del materiale. Per la preparazione della silice SBA-15 è stata seguita una procedura adatta alla produzione di silice mesoporosa con particelle di dimensioni micrometriche e con una porosità ordinata, data dall'impiego dell'agente templante.[14] Quest'ultimo è rappresentato dal Pluronic 123 (P-123), un tensioattivo composto da molecole di copolimero a blocchi con struttura $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$. L'impiego del Pluronic 123 è coerente con l'obiettivo della sintesi, dal momento che si caratterizza per un basso rapporto EO:PO, una condizione favorevole per la formazione di silice mesoporosa con simmetria esagonale di tipo $p6mm$. [14] In questo caso, la preparazione del gel di sintesi è stata suddivisa in due parti per permettere la completa dissoluzione del tensioattivo in condizioni di lenta agitazione per evitare la formazione di schiuma. Per preparare la soluzione di tensioattivo sono stati aggiunti in un pallone da 500 mL 8 g di Pluronic 123 e 60 mL di acqua deionizzata e la miscela è stata lasciata in agitazione per 24 ore ad una temperatura costante di 35°C. Successivamente sono stati aggiunti alla miscela di reazione 240 g di una soluzione 2M di HCl e dopo un'ulteriore ora di attesa, 17 g di TEOS. La miscela di reazione completa è stata quindi lasciata sotto agitazione per 24h e successivamente, trasferita in un'autoclave e posta in stufa a 100 °C per 24h. Al termine del periodo di aging a 100°C, il solido ottenuto è stato recuperato, filtrato per mezzo di un filtro buchner e lavato più volte con acqua deionizzata, per massimizzare la rimozione del tensioattivo in eccesso. La silice SBA-15 così sintetizzata è stata in seguito sottoposta ad analisi XPRD, che ha confermato l'effettiva formazione del materiale desiderato. (Figura 5.2a)

La silice mesoporosa MCM-41 è stata sintetizzata in ambiente basico impiegando TEOS come precursore del silicio in presenza di un tensioattivo cationico (CTAB) come agente mesostrutturante. Per iniziare 1 g di CTAB è stato introdotto sotto forte agitazione in un pallone di vetro da 1L contenente 480 mL di acqua deionizzata preriscaldata a 80°C e precedentemente basificata mediante l'aggiunta di 3,5 mL di una soluzione di NaOH 2M. Al termine della completa dissoluzione del tensioattivo, sono stati aggiunti 5 mL di TEOS e la soluzione è stata lasciata in agitazione per un lasso di tempo pari a 2h. Al termine dell'attesa, la reazione è stata interrotta ponendo il pallone in

un bagno di ghiaccio e una volta raffreddata, la soluzione è stata filtrata su un imbuto buchner. Il solido così recuperato è stato dapprima lavato con 1L di acqua deionizzata e 100 mL di etanolo e successivamente posto in stufa a 80°C per una notte. Anche in questo caso, il corretto decorso della procedura di sintesi è stato verificato attraverso analisi XRPD del materiale ottenuto. (Figura 5.2b)

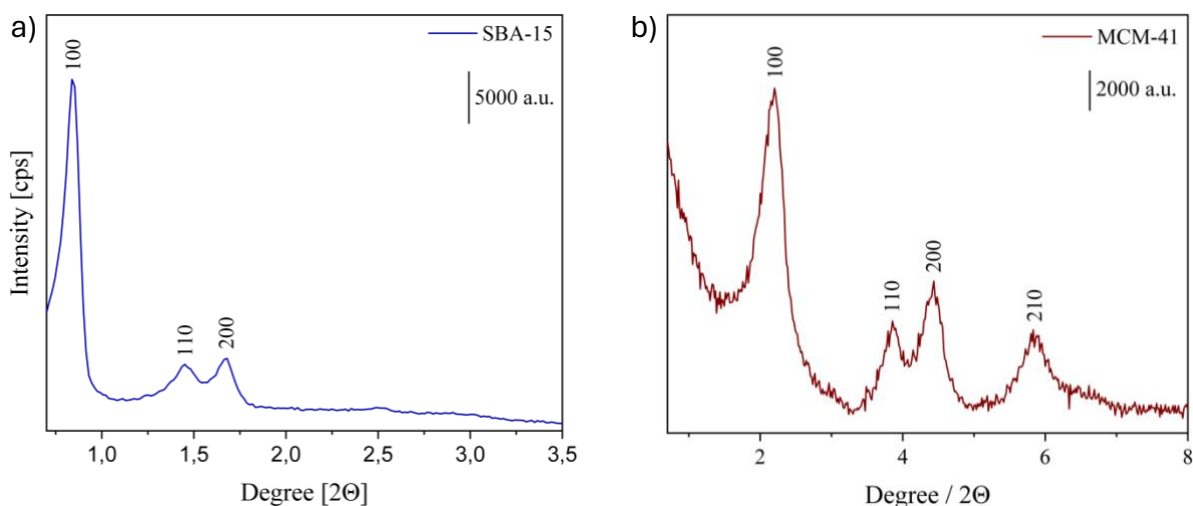


Figura 5.2. Diffrattogrammi XRPD relativi alle silici mesoporose sintetizzate ed utilizzate nella sintesi delle SAPO-34 gerarchiche. a) MCM-41 non calcinata; b) SBA-15 non calcinata

Una volta ottenute le silici mesoporose necessarie, è stato possibile procedere alla sintesi dei campioni di SAPO-34 gerarchici. Al fine di confrontare l'influenza del precursore siliceo utilizzato, il gel di sintesi è stato preparato mantenendo invariati i rapporti molari dei reagenti implicati. In particolare, per la sintesi dei silicoalluminofosfati sono state adottate le seguenti proporzioni:



Nella camicia di teflon dell'autoclave sono stati inseriti e lasciati 1 ora sotto vigorosa agitazione 7 g di $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ (isopropossido di alluminio), 15 mL di acqua milli-Q e 14,07 mL di TEAOH (35% wt). Terminata l'attesa è stata eseguita l'aggiunta della silice mesoporosa assieme ad ulteriori 15 mL di acqua milli-Q; a seconda del caso, sono stati impiegati 2,06 g di MCM-41 non calcinata oppure 1,77 g di SBA-15 non calcinata. Le quantità necessarie alla sintesi sono state calcolate sulla base del contenuto effettivo di silicio, il quale, è stato determinato in funzione della perdita di peso in seguito alla calcinazione di un campione con massa nota di silice mesoporosa. Trascorso un lasso di tempo pari a 2h, necessario alla corretta miscelazione delle componenti, sono stati aggiunti 2,35 mL di H_3PO_4 (85% wt) ed il seguito il gel di sintesi è stato lasciato in agitazione per 30 minuti.

Infine, l'autoclave è stata richiusa ermeticamente e posta in stufa ad una temperatura di 200 °C per un lasso di tempo pari a 60 h. Il prodotto è stato recuperato tramite centrifugazione, lavato con abbondante acqua deionizzata e posto ad essiccare ad 80°C per una notte. In seguito, per eliminare il tensioattivo residuo, il materiale è stato calcinato a 600 °C per 6h (1,5°C/h). I due campioni di SAPO-34 ottenuti sono stati denominati SAPO-34(MCM-41) e SAPO-34(SBA-15) a seconda della silice mesoporosa impiegata durante il processo sintetico.

5.3 – Caratterizzazione chimico-fisica

I campioni di SAPO-34 gerarchico ottenuti dal processo di sintesi *one-pot* sono stati caratterizzati mediante analisi in diffrazione dei raggi X da polveri (XRPD) e analisi FT-IR coadiuvata dall'impiego di molecole sonda utili alla valutazione della popolazione dei siti idrossilici superficiali. Dalle informazioni derivanti dal confronto dei risultati ottenuti per mezzo di sonde basiche con differente diametro cinetico, è inoltre stato possibile stimare il grado di accessibilità della struttura gerarchica ottenuta dalla sintesi dual-template.

Dall'osservazione dei diffrattogrammi relativi ai campioni SAPO-34(MCM-41) e SAPO-34(SBA-15) riportati in Figura 5.3, è possibile notare come entrambi i materiali siano dotati di una struttura cristallina ben definita.

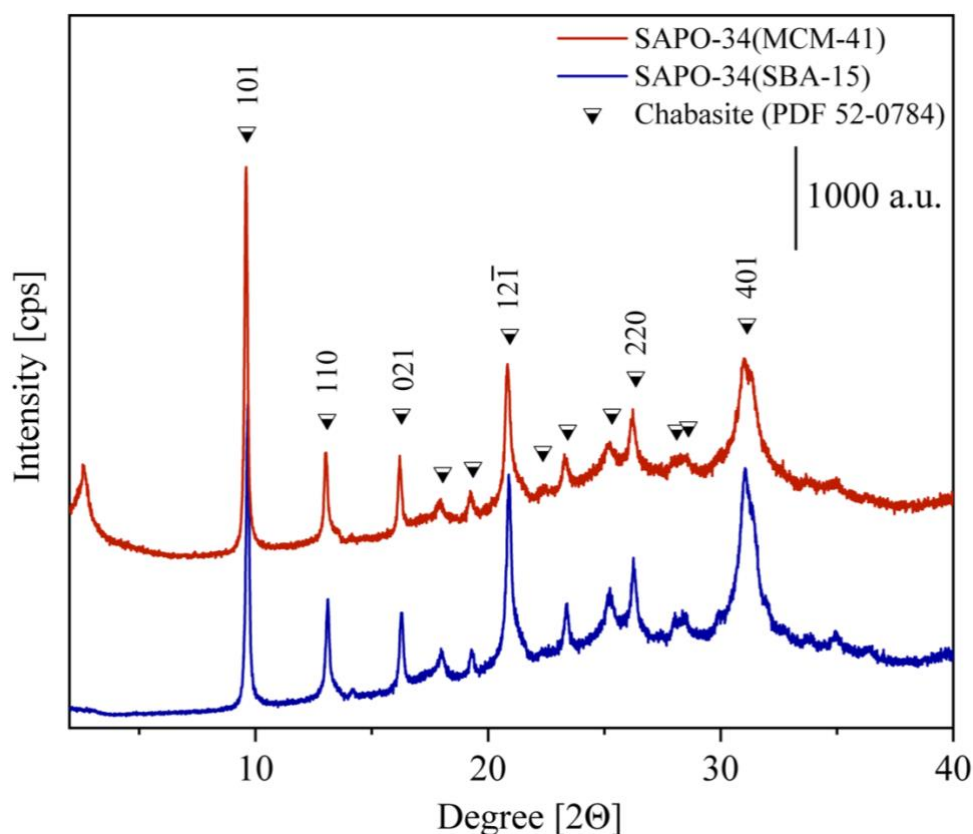


Figura 5.3. Confronto tra i diffrattogrammi ottenuti mediante analisi XRPD dei campioni SAPO-34(MCM-41) e SAPO-34(SBA-15). L'assegnazione è stata eseguita sulla base della fase PDF 52-0784.

Inoltre, l'assegnazione dei picchi di diffrazione, effettuata in accordo con la fase PDF 52-0784 del *Powder diffraction file*, ha permesso di confermare la corretta riuscita della sintesi dal momento che tutti i riflessi caratteristici della Chabasite risultano essere visibili.

Sebbene in generale le caratteristiche dei pattern di diffrazione dei due campioni analizzati appaiono particolarmente sovrapponibili, nella porzione di diffrattogramma localizzata a bassi angoli, compresa nell'intervallo di angoli 2θ $0,5^\circ - 4,0^\circ$, è possibile notare alcune differenze significative. Nel caso della SAPO-34 sintetizzata a partire dalla silice MCM-41, si osserva un picco unico, di intensità paragonabile a quelli relativi alle famiglie di piani indicizzati (110) e (021), che risulta invece assente nel campione SAPO-34(SBA-15). Dato il basso valore di angolo 2θ a cui giace e dal momento che risulta totalmente assente nel pattern relativo alla Chabasite microporosa usato come riferimento, può essere attribuito alla presenza di un sistema ordinato di mesoporosità secondaria all'interno del reticolo cristallino *zeo-type* del silicoalluminofosfato.[1] L'assenza di questo riflesso nel campione SAPO-34(SBA-15) risulta coerente con quanto riscontrato in letteratura per le SAPO-34 generate a

partire da SBA-15 non calcinata e potrebbe essere dovuta alla differente azione templante delle micelle di Pluronic-123 rispetto a quelle formate dal CTAB.[2,7,12] Infatti, come precedentemente riportato nell'ambito del Capitolo 1.4, a differenza di quest'ultimo, quando impiegato come PDA per la crescita di silicoalluminofosfati mesoporsi, il copolimero a blocchi caratteristico della struttura del Pluronic-123 porta alla formazione di una struttura lamellare con sviluppo bidimensionale, in cui la mesoporosità risulta essere associata alla presenza di intercapedini intercrystalline piuttosto che a cavità intracrystalline.[2,7] Questo tipo di differenza morfologica è ben apprezzabile dalle immagini SEM (*scanning electron microscope*) riportate in Figura 5.4, riguardanti campioni di SAPO-34 sintetizzati da Gianotti et al. e Kang et al. usando come PDA rispettivamente CTAB e Pluronic-123.[1,7]

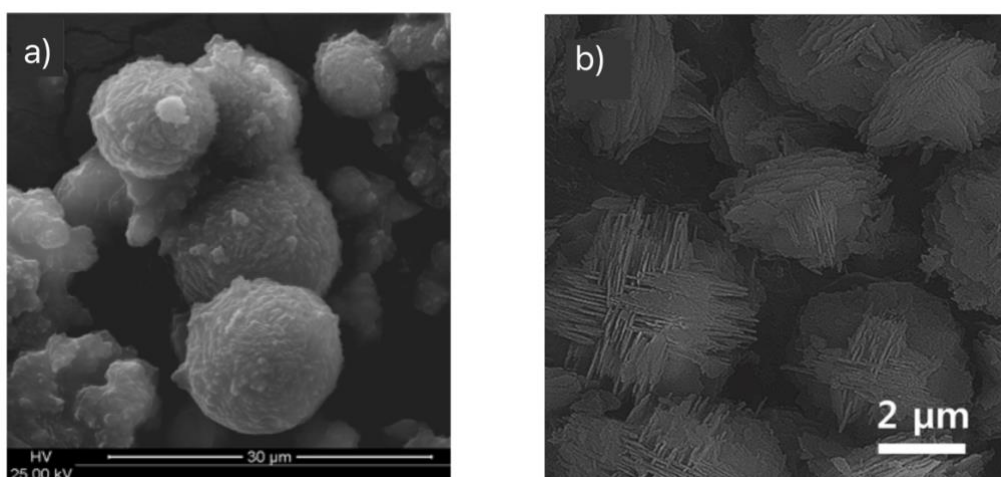


Figura 5.4. Immagini SEM di campioni di due diverse SAPO-34 gerarchiche, ottenuti mediante sintesi idrotermale impiegando come fonte unica di silicio e agente templante: a) MCM-41 non calcinata contenente CTAB e b) SBA-15 non calcinata contenente P-123. Adattato da Ref: [2,7]

Infine, ad angoli 2θ compresi tra 15° e 35° è possibile osservare la presenza di un effetto di innalzamento della linea di base dovuto alla presenza di una componente amorfa nel prodotto derivante dalla sintesi idrotermale.

Una volta identificate le principali caratteristiche morfologiche dei campioni di SAPO-34 gerarchico sintetizzati, è stata eseguita una dettagliata analisi spettroscopica FT-IR con l'obiettivo di valutare le proprietà acide dei materiali in esame e ottenere informazioni aggiuntive riguardo all'accessibilità della struttura cristallina. I campioni sono quindi stati pretrattati in vuoto per 1h a 350°C per eliminare l'acqua fisisorbita all'interno della struttura cristallina.

Nella zona ad elevati numeri d'onda dagli spettri FT-IR relativi ad entrambi i campioni di SAPO-34 sintetizzati (Figura 5.5), è possibile osservare la presenza di diversi segnali attribuibili ai modi vibrazionali di stretching $\nu(\text{OH})$ delle differenti tipologie di gruppi idrossilici superficiali presenti. Anche nel caso di questo materiale, è possibile discernere tra i contributi spettrali dovuti ai gruppi idrossilici isolati (Si-OH o P-OH) e quelli attribuibili a specie acide di Brønsted caratterizzate dalla struttura a ponte Si-O(H)-Al . I primi sono responsabili dei segnali a 3745 cm^{-1} e 3674 cm^{-1} relativi rispettivamente alle specie Si-OH e P-OH , mentre, gli ultimi risultano in tre picchi scarsamente risolti localizzati nell'intervallo $3600 - 3630\text{ cm}^{-1}$. [1,15,16]

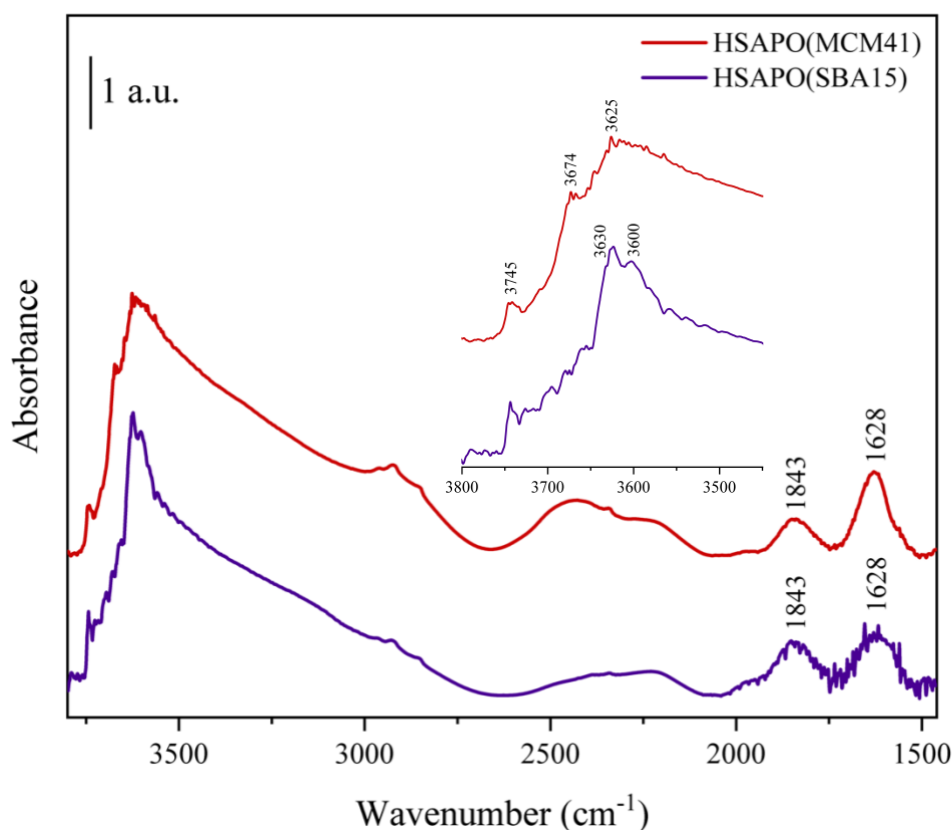


Figura 5.5. Spettri FT-IR nella regione tra 3800 e 1500 cm^{-1} relativi ai campioni calcinati e degasati a 350°C di SAPO-34 gerarchiche; Inset: confronto degli spettri nella regione ad alti numeri d'onda relativa alla zona dei modi di vibrazione di stretching $\nu(\text{OH})$.

La presenza di tre differenti segnali per i gruppi BAS deriva direttamente dalla particolare organizzazione topologica del reticolo CHA della SAPO-34 che permette l'esistenza di differenti

possibili configurazioni per la struttura dei siti idrossilici a ponte. Queste si differenziano tra loro a seconda della posizione occupata nel reticolo cristallino dall'atomo di ossigeno coinvolto tra le unità tetraedriche di Si e Al. (Figura 5.6)[15] Sulla base di quanto riportato in letteratura, è quindi possibile assegnare le diverse bande visibili negli spettri FT-IR ricorrendo alla nomenclatura comunemente utilizzata per descrivere i differenti siti BAS nei silicoalluminofosfati: al segnale a 3630 cm^{-1} corrispondono i siti acidi $\text{Si}(\text{OH})_{\text{A}}\text{-Al}$, in cui il gruppo idrossilico è originato su un ossigeno di tipo O4 spartito tra un anello a 4 termini (4-T) ed uno 8-T.[17] Invece, il picco localizzato a 3600 cm^{-1} è attribuibile ai siti $\text{Si}(\text{OH})_{\text{C}}\text{-Al}$ derivanti dagli ossigeni O2 coinvolti in anelli 4-T, 6-T e 8-T.[15] In questo caso la decrescita della forza del legame O-H e quindi della frequenza di assorbimento IR, è dovuta ad una parziale perturbazione del gruppo idrossilico per via dell'interazione del protone con un ossigeno del reticolo situato sull'anello 6-T ad esso adiacente.[16] Infine, il segnale a 3625 cm^{-1} è ascrivibile ai siti $\text{Si}(\text{OH})_{\text{B}}\text{-Al}$ la cui precisa locazione nel framework non è ad oggi nota con chiarezza. Tuttavia, sulla base dell'ordine di acidità dei tre diversi siti BAS, ovvero: $(\text{OH})_{\text{B}} > (\text{OH})_{\text{A}} \gg (\text{OH})_{\text{C}}$ e della variazione dell'intensità delle relative bande, è stato proposto che gli idrossili di tipo $(\text{OH})_{\text{B}}$ siano originati al confine o direttamente all'interno di domini di materiale dalla composizione chimica simile a quella zeolitica.[15,16] È infatti noto che, a parità di struttura cristallina, i siti acidi di Brønsted posseggano una maggiore forza acida all'interno degli alluminosilicati piuttosto che nei silicoalluminofosfati.[15]

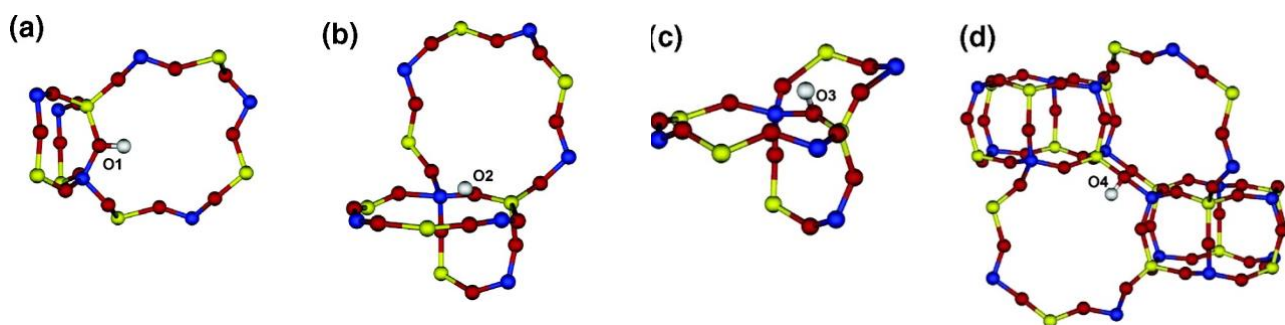


Figura 5.6. Rappresentazione schematica delle quattro possibili configurazioni dei siti acidi di Brønsted nel reticolo (CHA) del SAPO-34. La tipologia di atomo è definita per colore: Al, giallo; Si e P, blu; O, rosso. Adattato da:[15]

A differenza di quanto osservato per il campione SAPO-34(SBA-15), dove i segnali delle diverse tipologie di siti BAS sono maggiormente risolti, nel materiale prodotto a partire dalla silice MCM-41 solo il segnale a 3625 cm^{-1} risulta ben distinguibile. La presenza di diverse tipologie di siti acidi di Brønsted nei campioni di SAPO-34 sintetizzati è stata ulteriormente confermata dai risultati dell'analisi FT-IR di adsorbimento di ammoniaca. In Figura 5.7 sono riportate le relative curve di adsorbimento eseguite a temperatura ambiente con una pressione di NH_3 iniziale di 40 mbar. Le procedure sperimentali per la preparazione e il pretrattamento in vuoto del campione sono rimaste invariate rispetto a quelle descritte nel Capitolo 2.3.

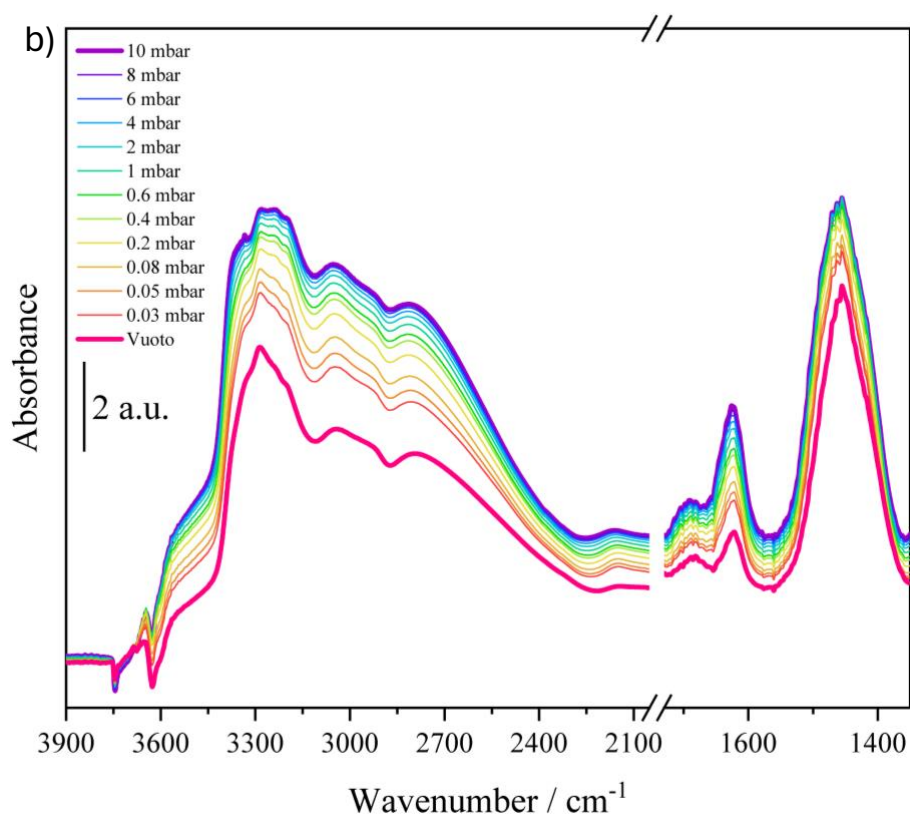
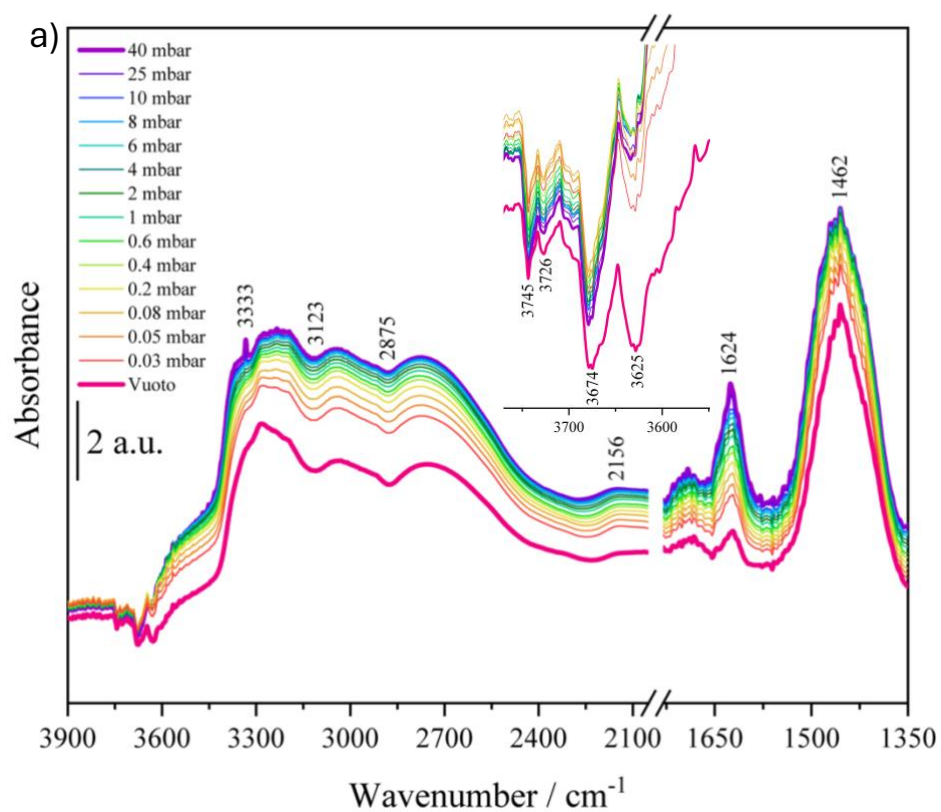


Figura 5.7. Spettri FT-IR normalizzati e in differenza relativi ai campioni a) SAPO-34(MCM-41) e b) SAPO-34(SBA-15) relativi all' adsorbimento di ammoniaca a differenti pressioni.

In seguito all'adsorbimento dell'ammoniaca è avvenuta la completa erosione dei segnali relativi ai gruppi idrossilici superficiali, che pertanto, risultano visibili come picchi negativi negli spettri in differenza. Per quanto riguarda il campione SAPO-34(MCM-41) inoltre, come si può osservare dall'inset di Figura 5.7a, l'adsorbimento della molecola sonda basica ha permesso di esaltare l'intensità del segnale relativo ai silanoli situati all'interno dei micropori che appare ora visibile ad un valore di lunghezza d'onda pari a 3726 cm^{-1} . Per entrambi i campioni analizzati, la formazione di ioni ammonio coordinati con il reticolo zeolitico è testimoniata dalla comparsa dei tipici segnali, osservati anche nel caso delle zeoliti analizzate in precedenza. In particolare, è possibile osservare: i) un segnale associato ai modi di vibrazione $\nu(\text{NH})$ non perturbati posizionati a 3333 cm^{-1} ; ii) un assorbimento intenso di forma molto allargata alla quale si trovano sottesi i contributi derivanti dalle vibrazioni di stretching dei gruppi N-H coinvolti in legami ad idrogeno.[18] Questo segnale risulta alterato dalla presenza delle due tipiche finestre di Evans localizzate a 3123 e 2875 cm^{-1} , notevolmente marcate nel caso di questo materiale; iii) una banda lievemente allargata a 2156 cm^{-1} dovuta alla combinazione dei modi vibrazionali di bending $\delta(\text{NH})$ dell' NH_4^+ e una rotazione impedita. Infine, a valori di numeri d'onda pari a 1624 e 1462 cm^{-1} si trovano due bande intense dovute ai modi vibrazionali $\delta(\text{NH})$ rispettivamente della molecola di NH_3 in debole coordinazione con gruppi idrossilici superficiali e dello ione NH_4^+ formatosi in seguito a trasferimento protonico dai siti BAS.[18] Dall'intensità di quest'ultimo segnale è stata effettuata la quantificazione dell'acidità totale dei materiali analizzati, i cui risultati sono riportati in tabella 5.2.

Tabella 5.2: determinazione quantitativa della concentrazione dei siti acidi di Brønsted (N_{tot}) tramite l'impiego di NH_3 come molecola sonda.

Campione	$A^a, \delta(\text{NH}) / \text{cm}^{-1}$	$N_{\text{tot}}^b / \mu\text{mol g}^{-1}$
SAPO-34(MCM-41)	621,8	478
SAPO-34(SBA-15)	589,3	453

^aArea integrata della banda a 1462 cm^{-1} ottenuta dallo spettro in vuoto, per eliminare i contributi dovuti all'ammoniaca in interazione con i silanoli.

^bPer il calcolo della concentrazione è stato utilizzato $\epsilon_v=13,0\text{ cm}^2/\mu\text{mol}$. [19]

I valori di concentrazione ottenuti per i due campioni sono in buon accordo con quanto riscontrato in letteratura per un SAPO-34 gerarchica sintetizzata a partire dalla silice mesoporosa MCM-41 non calcinata.[1] Inoltre, dal momento che i due materiali studiati sono stati ottenuti a partire da gel di sintesi con uguali rapporti molari tra le componenti, la ridotta differenza esistente (c.a. 5%) tra i valori

di N_{tot} calcolati, permette di ipotizzare una sostanziale uniformità nella resa del processo di integrazione del silicio nella struttura cristallina del silicoalluminofosfato prodotto. Infatti, a differenza di quanto solitamente riscontrato nel caso degli alluminosilicati, per i materiali SAPO la presenza di siti acidi di Brønsted deriva dalla sostituzione di Si^{4+} al posto di ioni P^{5+} nel reticolo neutro dei sistemi AlPOs.[15] Sebbene l'analisi effettuata con l'ausilio della ammoniaca come molecola sonda abbia dimostrato come i due materiali siano provvisti di una acidità totale comparabile, le misurazioni spettroscopiche effettuate in seguito all'adsorbimento e al successivo desorbimento a 150°C della collidina hanno permesso di evidenziare sostanziali differenze nel grado di accessibilità dei suddetti siti acidi. (Figura 5.8)

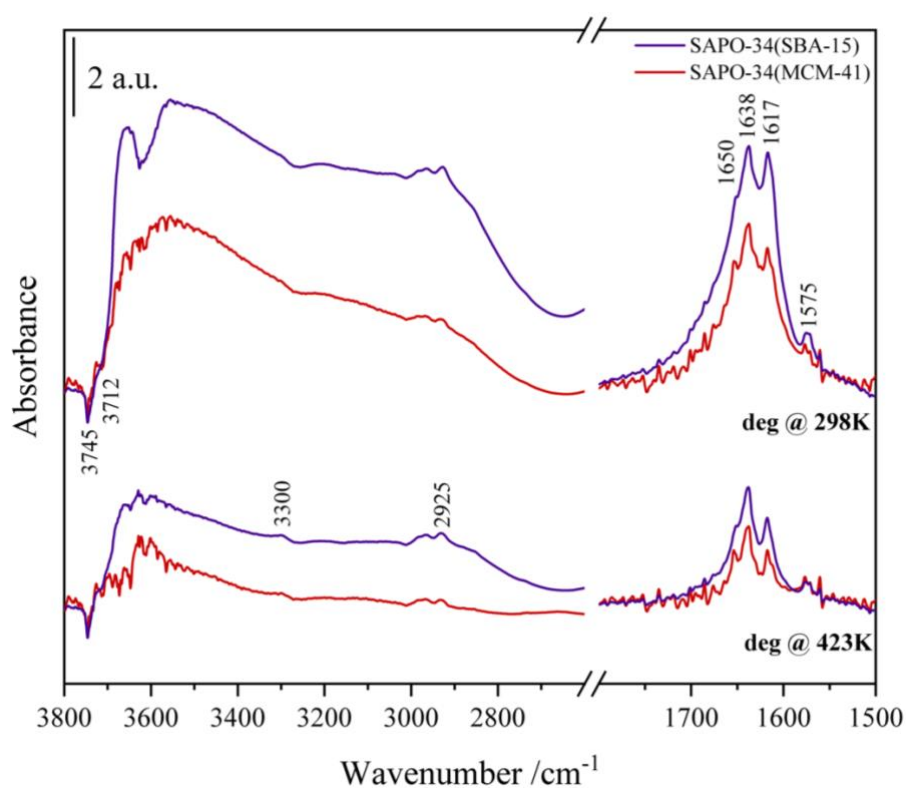


Figura 5.8. Spettri FT-IR normalizzati e in differenza per i campioni SAPO-34(SBA-15) e SAPO-34(MCM-41) in seguito all'adsorbimento della collidina dopo degasamento a 298K per 30 minuti e a 423K per 60 minuti.

L'interazione della collidina con la superficie di materiale da essa accessibile ha portato ad una drastica riduzione dei segnali relativi ai gruppi -OH superficiali, i quali appaiono con intensità negative negli spettri in differenza. Inoltre, la presenza di collidina adsorbita nelle cavità mesopore e sulla superficie esterna del reticolo delle SAPO-34 gerarchiche è evidente per la presenza di due contributi caratteristici a 2925 e 3300 cm^{-1} , ascrivibili rispettivamente ai modi vibrazionali di

stretching $\nu(\text{CH})$ dell'anello aromatico e $\nu(\text{NH})$ del catione della collidina protonata (2,4,6-TMPH⁺). La presenza di quest'ultima specie protonata, formata in seguito a trasferimento protonico dai siti acidi di Brønsted, dotati di un' affinità protonica sufficientemente bassa da consentire la protonazione della collidina, è ulteriormente apprezzabile dalla presenza dei tipici segnali nell'intervallo di numeri d'onda compreso tra 1700 e 1550 cm⁻¹. [20] Rispetto a quanto osservato nel caso delle zeoliti analizzate in precedenza, il picco a 1650 cm⁻¹, attribuibile alla vibrazione ν_{8b} dello ione 2,4,6-TMPH⁺, risulta maggiormente intenso specialmente per quanto riguarda il campione SAPO-34(MCM-41). Questo segnale è visibile come spalla del più intenso contributo dovuto alla vibrazione ν_{8a} della specie cationica aromatica (1638 cm⁻¹) anche negli spettri registrati dopo il degasamento a 150°C e pertanto, per procedere alla quantificazione dei siti BAS attraverso la misurazione dell'area sottesa a quest'ultima banda è stato necessario ricorrere alla deconvoluzione dei diversi contributi spettrali. In tabella 5.3 sono riportati i dati ricavati dall'integrazione della suddetta banda per i campioni SAPO-34(SBA-15) e SAPO-34(MCM-41) e i relativi valori calcolati per la concentrazione (N) dei siti acidi di Brønsted accessibili alla collidina, espressa in $\mu\text{mol}/\text{mg}$.

Tabella 5.3: determinazione quantitativa della concentrazione dei siti acidi di Brønsted accessibili alla collidina (N_{col})

Zeolite	$A^a, \delta(\text{NH})$	$N_{\text{col}}^b / \mu\text{mol g}^{-1}$	AF_{col}^c
SAPO-34(MCM-41)	21,3	21	0,044
SAPO-34(SBA-15)	58,7	58	0,13

^a Area integrata ottenuta dallo spettro in condizioni di degasamento a 423 K per eliminare i contributi dovuti alla collidina in interazione con i silanoli;

^b Per il calcolo della concentrazione è stato utilizzato $\epsilon_v = 10,1 \text{ cm}/\mu\text{mol}$;[21]

^c Accessibility factor relativo alla collidina, calcolato secondo il rapporto $N_{\text{col}}/N_{\text{tot}}$.

Dai risultati ottenuti è possibile osservare come, sebbene vi sia una drastica riduzione nel numero di siti BAS accessibili dalla collidina rispetto a quelli in grado di interagire con l'ammoniaca, la struttura delle SAPO-34 sintetizzate possiede un significativo grado di gerarchicità, la quale si riflette anche nei valori calcolati per l'*accessibility factor* della molecola sonda più stericamente ingombrata. Tra i due silicoalluminofosfati ottenuti dalla sintesi *bottom-up dual template*, la SAPO-34 derivante dalla sintesi con SBA-15 presenta una struttura maggiormente accessibile (AF_{col} : 0,13 Vs 0,044), probabilmente in relazione alla morfologia lamellare che la caratterizza.

5.4. Bibliografia

- (1) Miletto, I.; Paul, G.; Chapman, S.; Gatti, G.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Mesoporous Silica Scaffolds as Precursor to Drive the Formation of Hierarchical SAPO-34 with Tunable Acid Properties. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (41), 9952–9961.
- (2) Liu, Y.; Wang, L.; Zhang, J.; Chen, L.; Xu, H. A Layered Mesoporous SAPO-34 Prepared by Using as-Synthesized SBA-15 as Silica Source. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *145* (1–3), 150–156.
- (3) Bodruga, S.; Regli, L.; Lamberti, C.; Zecchina, A. FTIR Adsorption Studies of H₂O and CH₃OH in the Isostructural H-SSZ-13 and 23 H-SAPO-34: Formation of H-Bonded Adducts and Protonated Clusters. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7724–7732.
- (4) Göltl, F.; Hafner, J. Structure and Properties of Metal-Exchanged Zeolites Studied Using Gradient-Corrected and Hybrid Functionals. I. Structure and Energetics. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136* (6).
- (5) <http://www.iza-structure.org/databases>.
- (6) Sun, Q.; Xie, Z.; Yu, J. The State-of-the-Art Synthetic Strategies for SAPO-34 Zeolite Catalysts in Methanol-to-Olefin Conversion. *Natl. Sci. Rev.* **2018**, *5* (4), 542–558.
- (7) Kang, E. A.; Kim, T. W.; Chae, H. J.; Kim, M.; Jeong, K. E.; Kim, J. W.; Kim, C. U.; Jeong, S. Y. Synthesis of Mesoporous SAPO-34 Zeolite from Mesoporous Silica Materials for Methanol to Light Olefins. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13* (11), 7498–7503.
- (8) Gao, L.; Miletto, I.; Ivaldi, C.; Paul, G.; Marchese, L.; Coluccia, S.; Jiang, F.; Gianotti, E.; Peratitus, M. Rational Design of Bifunctional Hierarchical Pd/SAPO-5 for the Synthesis of Tetrahydrofuran Derivatives from Furfural. *J. Catal.* **2021**, *397*, 75–89.
- (9) Verboekend, D.; Milina, M.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical Silicoaluminophosphates by Postsynthetic Modification: Influence of Topology, Composition, and Silicon Distribution. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (15), 4552–4562.
- (10) Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R. Recent Advances in the Synthesis of Hierarchically Nanoporous Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *166*, 3–19.
- (11) Hayashi, Y. Pot Economy and One-Pot Synthesis. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (2), 866–880.

- (12) Zhu, J.; Cui, Y.; Wang, Y.; Wei, F. Direct Synthesis of Hierarchical Zeolite from a Natural Layered Material. *Chem. Commun.* **2009**, No. 22, 3282–3284.
- (13) Klimova, T.; Esquivel, A.; Reyes, J.; Rubio, M.; Bokhimi, X.; Aracil, J. Factorial Design for the Evaluation of the Influence of Synthesis Parameters upon the Textural and Structural Properties of SBA-15 Ordered Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93* (1–3), 331–343.
- (14) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Sufactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (24), 6024–6036.
- (15) Martins, G. A. V.; Berlier, G.; Coluccia, S.; Pastore, H. O.; Superti, G. B.; Gatti, G.; Marchese, L. Revisiting the Nature of the Acidity in Chabazite-Related Silicoaluminophosphates: Combined FTIR And²⁹Si MAS NMR Study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (1), 330–339.
- (16) Martins, G. V. A.; Berlier, G.; Bisio, C.; Coluccia, S.; Pastore, H. O.; Marchese, L. Quantification of Brønsted Acid Sites in Microporous Catalysts by a Combined FTIR and NH₃-TPD Study. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (18), 7193–7200.
- (17) Smith, L.; Cheetham, A. K.; Marchese, L.; Thomas, J. M.; Wright, P. A.; Chen, J.; Gianotti, E. A Quantitative Description of the Active Sites in the Dehydrated Acid Catalyst HSAPO-34 for the Conversion of Methanol to Olefins. *Catal. Letters* **1996**, *41* (1–2), 13–16.
- (18) Zecchina, A.; Marchese, L.; Bordiga, S.; Pazè, C.; Gianotti, E. Vibrational Spectroscopy of NH₄⁺ Ions in Zeolitic Materials: An IR Study. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (48), 10128–10135.
- (19) Bortnovsky, O.; Melichar, Z.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B. Quantitative Analysis of Aluminum and Iron in the Framework of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *42* (1), 97–102.
- (20) Erigoni, A.; Newland, S. H.; Paul, G.; Marchese, L.; Raja, R.; Gianotti, E. Creating Accessible Active Sites in Hierarchical MFI Zeolites for Low-Temperature Acid Catalysis. *ChemCatChem* **2016**, *8* (19), 3161–3169.
- (21) Nesterenko, N. S.; Thibault-Starzyk, F.; Montouillout, V.; Yushchenko, V. V.; Fernandez, C.; Gilson, J. P.; Fajula, F.; Ivanova, I. I. The Use of the Consecutive Adsorption of Pyridine Bases and Carbon Monoxide in the IR Spectroscopic Study of the Accessibility of Acid Sites in

Microporous/Mesoporous Materials. *Kinet. Catal.* **2006**, *47* (1), 40–48.

Capitolo 6: Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati studiati due dei principali metodi di produzione di materiali zeolitici gerarchici; In particolare, sono state prese in considerazione strategie post-sintetiche di tipo *top-down* e procedure sintetiche *one-pot* riconducibili alla classe delle sintesi *bottom-up*. In accordo con le metodologie di tipo *top-down*, l'efficacia del trattamento di desilicazione in ambiente basico, eseguito in tre diverse condizioni a pH crescente, è stata studiata su 3 differenti zeoliti, di cui due di origine sintetica ed uno di provenienza naturale. Questo tipo di approccio è stato selezionato con lo scopo di valutare l'efficacia dei trattamenti di alterazione strutturale non solo sulla base delle caratteristiche proprie delle diverse strutture cristalline indagate ma anche sulla eventuale presenza di impurità tipiche dei materiali zeolitici ricavati da depositi naturali. Per quanto riguarda i materiali sintetici, sono state trattate due tra la più comuni zeoliti commerciali ad oggi impiegate in applicazioni di catalisi ed adsorbimento ovvero la ZSM-5 e la USY. Queste, sono state selezionate con un rapporto Si/Al del tutto paragonabile per consentire un confronto maggiormente focalizzato sulle implicazioni derivanti dalle differenze strutturali esistenti tra i due alluminosilicati considerati. Quando sottoposte ai trattamenti post-sintetici, le due zeoliti commerciali, hanno effettivamente dimostrato profonde differenze nella risposta all'esposizione all'ambiente alcalino tipico dei processi di desilicazione. La zeolite HZSM-5 ha dimostrato una maggiore resistenza ai fenomeni di idrolisi indotti dai trattamenti basici eseguiti a 65° per un tempo di contatto pari a 3h, come confermato dai dati ricavati dall'analisi XRPD. In questo caso, i campioni HZSM5-8 e HZSM5-9 sono rimasti pressochè inalterati riportando solo una lieve decrescita della cristallinità relativa percentuale (rispettivamente 8% e 6%) rispetto alla zeolite parent, mentre, il campione desilicato in condizioni più severe (pH 13.3), pur essendo andato in contro ad una più estesa amorfizzazione, ha mantenuto un valore di RC% pari al 55%. Per quest'ultimo campione, l'analisi eseguita mediante fisisorbimento di N₂ a 77K ha permesso di associare la perdita di cristallinità con una sostanziale integrazione nel reticolo zeolitico di un sistema di mesoporosità secondaria fornendo così una prova dell'effettiva gerarchizzazione della struttura microporosa originaria. Quanto rilevato dall'analisi tessiturale, è stato inoltre confermato dai risultati ottenuti nel corso del processo di caratterizzazione spettroscopica FT-IR. Il campione HZSM5-13.3 ha infatti dimostrato un'accessibilità notevolmente migliorata nei confronti delle molecole di 2,4,6-trimetilpiridina (collidina) impiegata come sonda basica, arrivando a raggiungere un valore di *accessibility factor* (AF_{coll}) pari a 0,67. Nel caso della zeolite HZSM5, inoltre, la quantificazione spettroscopica dei siti BAS effettuata per mezzo dell'adsorbimento di NH₃ a temperatura ambiente, ha evidenziato l'insorgenza di processi di realluminazione non rilevati, invece,

per le altre zeoliti analizzate. Le condizioni necessarie affinché questo tipo di fenomeni possano verificarsi, così come l'esatta composizione chimica delle specie di alluminio reintrodotte sono tutt'oggi dibattute, e rappresentano pertanto un tema importante nell'ottica di future ottimizzazioni di questo tipo di processi di modificazione post-sintetica.

La profonda influenza della topologia del framework cristallino sull'esito dei trattamenti basici è stata evidenziata dai risultati ottenuti nell'ambito della desilicazione della zeolite HUSY. Quest'ultima si è rivelata essere estremamente sensibile agli effetti idrolitici derivanti dal contatto con la soluzione alcalina, dal momento che nel campione HUSY-13.3 è stata osservata una completa amorfizzazione del materiale di partenza, mentre nel caso del trattamento diluito a pH 9 la cristallinità relativa è calata fino al 38%. Quando l'incremento del grado di accessibilità della struttura cristallina è stato indagato mediante analisi FT-IR in condizioni di adsorbimento di 2,6-ditertbutilpiridina (2,6-DTBPY) un lieve incremento del fattore $AF_{2,6-DTBPY}$ è stato rilevato per entrambi i campioni desilicati in condizioni di pH 8 e 9 suggerendo così la presenza di un maggior numero di siti BAS facilmente accessibili. Tuttavia, la piridina sostituita impiegata, non si è rivelata adeguatamente selettiva verso i siti idrossilici collocati unicamente sulle superfici mesoporose ed esterne del materiale e pertanto, ulteriori analisi con molecole sonda dotate di diametro cinetico maggiore si configurano come necessarie al fine di ottenere una caratterizzazione maggiormente focalizzata sul rilevamento dell'eventuale incremento della superficie mesoporosa all'interno del materiale.

Tra le zeoliti studiate, la clinoptilolite di origine naturale è quella che ha dimostrato una maggiore resistenza ai processi di desilicazione. Questo risultato, ampiamente in accordo con quanto constatato dall'analisi della letteratura, deriva sia dal basso rapporto Si/Al (4.0-5.2) che dalla particolare organizzazione topologica del reticolo HEU di cui questa zeolite è dotata. L'analisi XRD del campione HCLI-P ha permesso di identificare alcune fasi secondarie nella clinoptilolite naturale utilizzata, oltre che la presenza di un certo quantitativo di fase amorfa. Quest'ultima è associata alla ridotta cristallinità relativa calcolata per il campione di zeolite parent e viceversa, la sua rimozione durante il processo di desilicazione sta alla base dell'incremento della cristallinità dei campioni trattati. Questo effetto di purificazione è in grado di determinare un incremento nella concertazione dei siti BAS zeolitici grazie alla dissoluzione della componente inerte di alluminosilicati amorfi come evidenziato dai risultati derivanti dalla quantificazione dei siti acidi di Bronsted effettuata sulla zeolite HCLI-9 in condizioni di adsorbimento di ammoniaca a temperatura ambiente. Nel caso del campione HCLI-13.3 questo fenomeno risulta meno marcato per via della concomitante perdita di parte dei siti BAS in seguito alla parziale disgregazione del framework cristallino innescata dalla maggiore

concentrazione di ioni OH^- in soluzione. La perturbazione del reticolo microporoso nel campione desilicato a pH 13.3 è stata in grado di promuovere l'introduzione di una componente di mesoporosità aggiuntiva all'interno del materiale, come dimostrato dall'incremento del valore del parametro AF_{coll} il quale risulta più che raddoppiato (0,11 Vs 0,26).

Parallelamente alle prove di desilicazione basica di materiali zeolitici preformati, è stata presa in considerazione la sintesi di due silicoalluminofosfati SAPO-34 gerarchici attraverso una sintesi *one-pot dual-template* impiegando, a seconda dei casi dell'MCM-41 e della SBA-15 non calcinati come unica fonte di silicio e di agente mesostrutturante. Attraverso le analisi spettroscopiche FT-IR è stato possibile osservare come i due SAPO-34 sintetizzati siano dotati di una concentrazione di siti acidi BAS comparabile, con una difformità tra il campione SAPO-34(MCM-41) e SAPO-34(SBA-15) prossima al 5%. A parità di acidità totale, tuttavia, il campione ottenuto a partire dalla silice mesoporosa SBA-15 ha dimostrato una maggiore accessibilità nei confronti della collidina riscontrabile dall'aumento del relativo AF_{coll} . Questo risultato è razionalizzabile sulla base della differente morfologia dei cristalliti dei due materiali considerati. Infatti, come ampiamente riportato in letteratura, la SAPO-34 ottenuta tramite l'impiego di Pluronic P-123 come PDA nel processo di sintesi idrotermale, si sviluppa in particelle dal diametro micrometrico dotate di un impaccamento lamellare e pertanto dotate di una maggiore mesoporosità intracristallina.

Firma Relatore: _____

Firma Candidato: Federico Morozzi