



# Università degli Studi di Ferrara

## DOTTORATO DI RICERCA IN "Scienze della Terra"

CICLO XXIII

COORDINATORE Prof. Luigi Beccaluva

### STUDIO "*IN-SITU*" DEL COMPORTAMENTO TERMICO DI BOROSILICATI MEDIANTE DIFFRAZIONE DA POLVERI CON LUCE DI SINCROTRONE

Settore Scientifico Disciplinare GEO/06

**Dottorando**

Dott. [Leardini Lara](#)

---

(firma)

**Tutore**

Dr. [Martucci Annalisa](#)

---

(firma)

Anni 2008/2010



# INDICE

Pag.

## INTRODUZIONE

1

## CAPITOLO 1 – IL BORO E I BOROSILICATI

1.1	IL BORO	6
1.2	PROPRIETÀ DEL BORO	7
1.3	I MINERALI DI BORO: BORATI E BOROSILICATI	10

## CAPITOLO 2 – LE ZEOLITI BORO-SOSTITUITE

2.1	LE ZEOLITI: DEFINIZIONE E STRUTTURA	13
2.2	CRISTALLOCHIMICA DELLE ZEOLITI	15
2.3	PROPRIETÀ DELLE ZEOLITI	17
2.4	GENESI DELLE ZEOLITI	19
2.5	SINTESI DELLE ZEOLITI	20
2.6	INCORPORAZIONE DI BORO NEL FRAMEWORK ZEOLITICO	20
2.7	COORDINAZIONE DEL BORO	24
2.8	STABILITÀ TERMICA DELLE ZEOLITI DI BORO	27
2.9	APPLICAZIONI DELLE ZEOLITI BORO-SOSTITUITE	27

## CAPITOLO 3 – RISPOSTA DELLE ZEOLITI AL TRATTAMENTO TERMICO

3.1	PERCHÉ STUDIARE IL COMPORTAMENTO TERMICO DELLE ZEOLITI	29
3.2	CAMBIAMENTI INDOTTI TERMICAMENTE	29
3.3	FATTORI CHE CONTROLLANO IL COMPORTAMENTO TERMICO DELLE ZEOLITI	32

## CAPITOLO 4 – TECNICHE ANALITICHE

4.1	ANALISI CHIMICHE (ICP-MS)	37
4.2	ANALISI TERMICHE	42
4.3	DIFFRAZIONE DA POLVERI RISOLTA NEL TEMPO CON SORGENTI NON CONVENZIONALI	45

## CAPITOLO 5 – BORO-ZSM-5

5.1	INTRODUZIONE	49
5.2	STRUTTURA E CHIMISMO	49
5.3	SIMMETRIA REALE E SIMMETRIA TOPOLOGICA	51
5.4	B-ZSM-5: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE (ICP-MS, TG, DTA)	52
5.5	RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTO RIETVELD A $T_{AMB}$ CON SORGENTE CONVENZIONALE	55
5.6	RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTI RIETVELD A PARTIRE DA MISURE “ <i>IN-SITU</i> ” CON LUCE DI SINCROTRONE	60
5.7	MODIFICAZIONI STRUTTURALI INDOTTE DAL RISCALDAMENTO NELLA B-ZSM-5: EFFETTI SUL FRAMEWORK E SULL’EXTRAFramework	71
5.8	COMPORAMENTO TERMICO DELLA CRISTOBALITE- $\beta$	86

## CAPITOLO 6 – BORO-SODALITE

6.1	SODALITE: UNA ZEOLITE BORDER-LINE	91
6.2	STRUTTURA E CHIMISMO	92
6.3	SIMMETRIA REALE E SIMMETRIA TOPOLOGICA	94
6.4	B-SODALITE: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE (ICP-MS, TG, DTA)	96
6.5	RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTO RIETVELD A $T_{AMB}$ CON SORGENTE CONVENZIONALE	98
6.6	RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTI RIETVELD A PARTIRE DA MISURE “ <i>IN-SITU</i> ” CON LUCE DI SINCROTRONE	102
6.7	MODIFICAZIONI STRUTTURALI INDOTTE DAL RISCALDAMENTO NELLA B-SODALITE: EFFETTI SUL FRAMEWORK E SULL’EXTRAFramework	104

## CAPITOLO 7 – BORO-LEVINA

7.1	INTRODUZIONE	115
7.2	STRUTTURA E CHIMISMO	115
7.3	SIMMETRIA REALE E SIMMETRIA TOPOLOGICA	117
7.4	B-LEVINA: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE (ICP-MS, TG, DTA)	118
7.5	RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTO RIETVELD A $T_{AMB}$ CON SORGENTE CONVENZIONALE	120
7.6	RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTI RIETVELD A PARTIRE DA MISURE “ <i>IN-SITU</i> ” CON LUCE DI SINCROTRONE	126

7.7	MODIFICAZIONI STRUTTURALI INDOTTE DAL RISCALDAMENTO NELLA B-LEVINA: EFFETTI SUL FRAMEWORK E SULL'EXTRAFRAMEWORK	131
	<b>CONCLUSIONI</b>	141
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	143



## INTRODUZIONE

La sostituzione isomorfa di Al e/o Si con altri ioni metallici trivalenti o tetravalenti è considerata uno strumento per modulare le proprietà catalitiche delle zeoliti. Fra i tanti elementi che si è cercato di introdurre nel framework delle zeoliti, solo in alcuni casi (ad es. B, Ga, Fe, Ge, Ti) si è sicuri della loro incorporazione. Tra essi, il boro è sicuramente il più versatile poiché è stato incorporato in numerosi frameworks (Millini et al., 1999) dando vita ad una nuova classe di materiali microporosi, i borosilicati, caratterizzati da proprietà catalitiche diverse rispetto a quelle dei loro corrispondenti alluminosilicati. Essi, infatti, presentano una forza acida più bassa, adatta, tuttavia, a catalizzare numerose reazioni quali l'isomerizzazione di olefine lineari, il cracking di metil-tert-butil-etero (MTBE), la N-alchilazione dell'anilina, ed altre. Inoltre, i borosilicati, grazie alla loro minore stabilità termica, possono essere utilizzati anche come fonti di boro e di silicio nel batch di sintesi e permettere così la cristallizzazione di nuove tipologie di zeoliti. Per esempio, grazie all'uso della B-Beta come reagente, è stato possibile sintetizzare la B-SSZ-24 (topologia AFI), da cui, per trattamento post-sintesi, si è riusciti ad ottenere la forma di Al che era rimasta inaccessibile fino a quel momento.

Il principale problema nella caratterizzazione di materiali microporosi nei quali una sostituzione isomorfa si suppone che sia avvenuta, è accertare la reale incorporazione dell'eteroatomo B in struttura. Generalmente l'entità della sostituzione è bassa e perciò spesso è necessario ricorrere a tecniche sperimentali tipicamente spettroscopiche (quali NMR, IR allo stato solido), a simulazioni di dinamica molecolare e a studi di acidità del materiale (es. TPDA, "temperature programmed desorption of ammonia"). Negli anni recenti un elevato numero di studi è stato dedicato in particolare alla reale coordinazione assunta dal boro nel framework di zeoliti boro-sostituite. Il boro, infatti, può assumere sia la coordinazione tetraedrica sia quella trigonale o addirittura occupare siti extraframework. Sebbene esista ormai una cospicua letteratura su zeoliti boro-sostituite, lo stato del boro nel framework non è stato ancora ben compreso. Questi studi hanno dimostrato che il boro è caratterizzato da un alto grado di flessibilità nella conversione di coordinazione da tetraedrica a triangolare e viceversa. Inoltre, la sua coordinazione cambia col livello di idratazione/disidratazione, la topologia del framework, gli ioni e le molecole extraframework. E' quindi evidente che il boro può essere diversamente incorporato in zeoliti e ciò non può non avere forti implicazioni su proprietà quali l'attività catalitica della zeolite stessa.

E' ben noto che i catalizzatori devono possedere un'elevata stabilità termica per sostenere le elevate temperature che sono spesso coinvolte nel loro uso e nella loro rigenerazione. Per comprenderne appieno le possibili applicazioni industriali e studiarne i meccanismi alla base, è

quindi di fondamentale importanza conoscere il comportamento di questi materiali durante il trattamento termico.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è proprio quello di studiare le variazioni strutturali indotte dal trattamento termico in zeoliti boro-sostituite aventi topologia differente. In particolare sono stati scelti i seguenti borosilicati sintetizzati in presenza di templanti organici da Eni S.p.A. (Millini et al., 1999):

- 1) B-ZSM-5 (MFI). La ZSM-5 (Zeolite Socony-Mobil#5) è una fra le più studiate pentasil zeoliti. Essa è stata sintetizzata per la prima volta alla fine degli anni '70 presso i laboratori della Mobil (Kokotailo et al., 1978) ed è fra i solidi microporosi più utilizzati nel campo della catalisi eterogenea. L'alta densità del framework ( $FD = 18.4T/1000\text{\AA}^3$ ) e lo sviluppo non rettilineo dei canali producono una marcata selettività alla forma. Inoltre, l'elevata stabilità termica e la forte acidità ne consentono l'utilizzo in reazioni di cracking degli idrocarburi quali, ad esempio, il cracking del metil-tert-butil-etero (MTBE) in metanolo ed isobutene, proprietà sfruttata per purificare flussi di isobutene contenenti normal-butene. Il campione studiato è stato sintetizzato in presenza di etilendiammina (EN) e di Na, quest'ultimo di particolare interesse in quanto sembra stabilizzare il B in coordinazione tetraedrica. In letteratura Howden (1985) riporta che la B-ZSM-5 si destabilizza intorno ai  $700^\circ\text{C}$  e ricristallizza sotto forma di cristobalite, ma nulla si sa circa i cambiamenti strutturali associati al trattamento termico.
- 2) B-sodalite (B-SOD). La sodalite è un materiale a piccoli pori caratterizzato da una FD pari a  $16.7T/1000\text{\AA}^3$  che rientra esattamente nel range previsto per le zeoliti ( $12.1 \leq FD \leq 20.6$ ). Può essere definita una struttura aperta ("*open structure*") presente in natura come alluminosilicato con un rapporto Si/Al uguale circa a 1. Attualmente sono stati sintetizzati un gran numero di materiali con topologia del framework di tipo SOD. Questi spaziano dalle forme di sola silice ad alluminati, alluminofosfati, nitruri, fosfuri, ecc... Il campione oggetto di questo studio (B-SOD) è stato ottenuto per sintesi idrotermale in presenza di triossano (TR) come templante. In letteratura non esiste alcuna informazione riguardo al comportamento termico della SOD sostituita con boro.
- 3) B-levina (B-LEV). La zeolite levina, framework type di tipo LEV, è stata probabilmente la prima zeolite ad essere sintetizzata (St. Claire Deville, 1862). Il framework risultante ( $FD=15.2 T/1000 \text{\AA}^3$ ) è caratterizzato dalla presenza di tre set di canali equivalenti che si sviluppano nel piano (0001) lungo le direzioni [10-10], [01-10] e [-1-120] e assumono andamento sinusoidale. Il campione di boro-levina utilizzato in questo lavoro di tesi è stato ottenuto per sintesi idrotermale, in presenza di quinuclidina (Q) come templante organico. Si



tratta di un campione di cui è stato studiato il comportamento termico attraverso spettroscopia NMR e FTIR (Millini et al., 1999) e in cui si è osservato la formazione di B trigonale in seguito a calcinazione a 550°C. Tuttavia questi dati non sono mai stati supportati da dati strutturali acquisiti attraverso tecniche di diffrazione X.

Il comportamento termico di questi borosilicati è stato studiato con una tecnica mai adottata finora per questa tipologia di materiali, ossia la tecnica di riscaldamento “*in situ*” mediante diffrazione X su polveri utilizzando luce di sincrotrone. Questi esperimenti permettono di registrare i profili di diffrazione mentre il campione viene riscaldato e quindi di studiare in tempo reale le dinamiche del processo mentre esso avviene. L’interesse principale di misure risolte nel tempo, rispetto alla loro controparte statica, risiede proprio nella possibilità di indagare processi che evolvono nel tempo. La tecnica del riscaldamento “*in situ*” associata all’impiego di sorgenti non convenzionali è stata scelta con lo scopo di ottenere informazioni strutturali dettagliate riguardo alla stabilità termica di queste zeoliti e ai cambiamenti indotti dalla temperatura in termini di variazioni dei parametri di cella, deformazioni subite dal framework zeolitico, migrazione dei cationi extraframework, cambiamenti della coordinazione del boro, effetti prodotti dalla degradazione dei templanti utilizzati comunemente durante la sintesi.



# CAPITOLO 1- IL BORO E I BOROSILICATI

## 1.1. IL BORO

Il boro è un *elemento raro* nel cosmo. La sua abbondanza (fig. 1.1), infatti, è dell'ordine di 1 ppb (<http://www.periodictable.com/Elements/005/data.html>) (dove ppb = parti per miliardo, cioè  $10^{-7}\%$ ). Questo è dovuto al fatto che la sua nucleosintesi avviene per reazioni di spallazione, cioè per occasionale frammentazione delle particelle più pesanti (e meno abbondanti) che compongono i raggi cosmici quando queste collidono contro gli atomi di gas interstellare ( $^1\text{H}$  e  $^4\text{He}$ ).

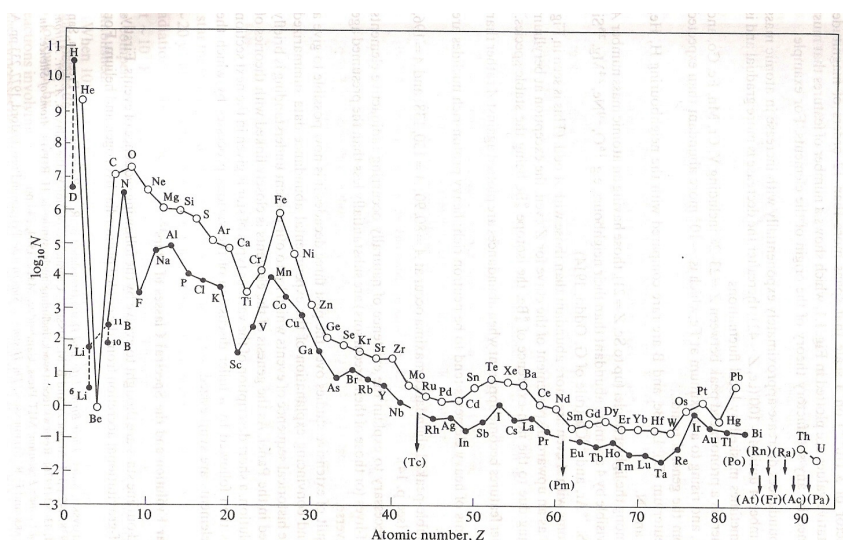


Fig. 1.1. Abbonanze cosmiche degli elementi in funzione del numero atomico Z. Le abbondanze sono espresse come numero di atomi per  $10^6$  atomi di silicio e sono plottati su di una scala logaritmica (Greenwood & Earnshaw, 1984).

Per quel che riguarda il pianeta Terra, il boro può essere considerato un *elemento in tracce* essendo la sua abbondanza dell'ordine del ppm (parti per milione, cioè  $10^{-4}\%$ ). In particolare esso è altamente *arricchito nella crosta* (come si può notare in fig.1.2) rispetto al mantello primordiale (0.6 ppm, Taylor & McLennan, 1985) a causa del fatto che durante il processo di fusione del mantello il B fraziona fortemente nel liquido.

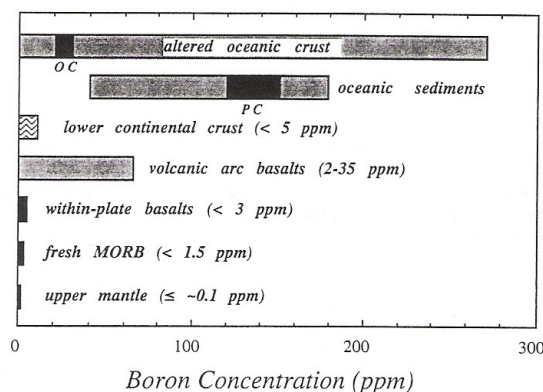


Fig. 1.2. Range di concentrazioni di boro in reservoir petrologici selezionati. (Grew & Anovitz, 1996). OC = crosta oceanica; PC = sedimenti pelagici ricchi in argille.

Fra le rocce della crosta il boro è un *elemento diffuso*. Esso infatti si trova in una grande varietà di ambienti geologici (sedimentari, magmatici e metamorfici) e forma borati in superficie e borosilicati in profondità.

Sebbene la sua naturale abbondanza lo classifichi come elemento in tracce, la sua chimica unica gli permette di trovarsi in depositi massivi di minerali come il *borace*. Questa concentrazione ha dato al boro una grande visibilità e importanza tecnologica fin dall'antichità. Il borace, infatti,  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ , era già conosciuto e utilizzato dalle civiltà egiziana, cinese e greca per la lavorazione dell'oro e per la preparazione di vetri duri e di smalti. Anche i persiani, i babilonesi e gli arabi lo conoscevano ed il suo nome arabo, *baurach*, si ritrova in documenti datati oltre duemila anni fa.

Il boro elementare fu isolato per la prima volta agli inizi dell'800 (1808) grazie agli esperimenti condotti contemporaneamente e indipendentemente da Humphry Davy in Gran Bretagna e da J. L. Gay-Lussac e L. J. Thenard in Francia. Entrambi riuscirono a separare del boro molto impuro (grado di purezza del 50%) utilizzando il potassio metallico per ridurre l'acido borico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Tuttavia essi non riconobbero la sostanza ottenuta come un elemento e nel 1812 H. Davy, tenendo conto della sorgente di questa sostanza (il borace, *borax*) e della sua affinità per il carbonio (*carbon*), propose il termine *boron* (boro in inglese), derivato dall'unione di *bor(ax+carb)on*. Ma è solo nel 1824 che Jöns Jacob Berzelius identificò il boro come elemento chimico.

A causa della natura altamente refrattaria e della rapida reazione ad elevata temperatura del boro con azoto, ossigeno e molti metalli, gradi di purezza maggiori (rispettivamente 95-98% e > 99 %) furono raggiunti solamente nel 1892 da H. Moissan riducendo  $\text{B}_2\text{O}_3$  con Mg e nel 1922 riducendo  $\text{BBr}_3$  con  $\text{H}_2$  su di un filamento di tantalio riscaldato, mentre le varie forme cristalline furono ottenute nella seconda metà del secolo scorso.

Il boro è uno dei materiali maggiormente utilizzati a livello industriale per la produzione di ceramiche e vetri, in metallurgia, in medicina (acido borico in soluzione diluita) come blando antisettico per uso esterno, in pirotecnica, nella produzione di isolanti (vetroresina) e nei prodotti tessili (candeggianti), per la tecnologia del carburante, ecc... Inoltre i filamenti di boro sono materiali molto resistenti e leggeri, usati principalmente per strutture aerospaziali avanzate.

Sebbene il boro sia stato riconosciuto come costituente dei minerali già prima del 1770, analisi attendibili non furono possibili fino al secolo successivo e i borosilicati rimasero una sfida fino al ventesimo secolo. Di conseguenza il boro fu tralasciato nelle prime descrizioni di molti borosilicati. Inoltre la misura del boro come elemento in traccia fu impedita da difficoltà analitiche. Alcune di queste difficoltà analitiche persistono tutt'oggi. Il B, infatti, non è rilevabile con gli spettrometri di fluorescenza a raggi X ma l'avvento di nuove tecnologie ha iniziato ad invertire il trend di omettere

o evitare le analisi del boro, che sono diventate ora praticabili in molti campi di ricerca, anche se non sono esattamente di routine. Tuttavia esse sono associate ad una maggiore incertezza rispetto agli elementi misurati di routine e non hanno completamente sostituito la chimica umida.

## 1.2. PROPRIETÀ DEL BORO

Il boro (simbolo B) è l'unico *non-metallo* del gruppo IIIB della tavola periodica al quale esso appartiene assieme all'Al, Ga, In e Tl. Le proprietà atomiche e fisiche degli elementi del Gruppo III sono riportate nelle tabelle 1.1 e 1.2.

Tab. 1.1. Proprietà atomiche degli elementi del gruppo IIIB della tavola periodica (Greenwood & Earnshaw, 1984).

Proprietà	B	Al	Ga	In	Tl
Numero atomico	5	13	31	49	81
Peso atomico	10.81	26.98	69.72	114.82	204.38
Configurazione elettronica	[He] $2s^2 2p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Stato di ossidazione	+3	+3	+3	+3	+3/+1
I energia di ionizzazione (kJ/mol)	800.5	577.4	578.6	558.2	589.1
II energia di ionizzazione (kJ/mol)	2426.5	1816.1	1978.8	1820.2	1970.5
III energia di ionizzazione (kJ/mol)	3658.7	2744.1	2962.3	2704	2877.4
Raggio metallico (pm)	(80-90)	143	135	167	170

Tab. 1.2. Proprietà fisiche degli elementi del gruppo IIIB della tavola periodica (Greenwood & Earnshaw, 1984).

Proprietà	B	Al	Ga	In	Tl
Temperatura di fusione (°C)	2180	660.37	29.78	156.61	303.5
Temperatura di ebollizione (°C)	3650	2467	2403	2080	1457
Densità a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	2.35	2.7	5.9	7.31	11.85
Durezza (Mohs)	11	2.75	1.5	1.2	1.2 - 1.3
Resistività elettrica (μΩcm)	$6.7 \times 10^{11}$	2.655	~ 27	8.37	18
Elettronegatività χ	2	1.5	1.6	1.7	1.8

Come si può notare, questi elementi presentano tutti *numero atomico dispari* e sono caratterizzati da una *configurazione elettronica degli elettroni di valenza  $ns^2 np^1$*  (fig. 1.3), cioè possono impiegare al massimo tre elettroni per la formazione di legami e si tratta perciò di *elementi trivalenti*. Tuttavia essi possiedono un elettrone di valenza in meno rispetto al numero degli orbitali di valenza (che sono quattro, cioè s, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub> e p<sub>z</sub>) e perciò si parla di *electron deficiency*, cioè di “deficienza di un elettrone”.

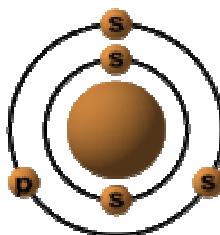


Fig. 1.3. Configurazione elettronica del boro  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

Nonostante la configurazione degli elettroni di valenza per questi elementi sia la stessa, il nucleo sottostante varia considerevolmente (presenza del blocco d per Ga e In e degli orbitali  $4f^{14} 5d^{10}$  per il Tl, vedi tab.1.1) e questo comporta sostanziali differenze nelle proprietà chimiche e nelle energie di ionizzazione degli elementi. In particolare il boro è quello che mostra le più alte energie di ionizzazione del gruppo (tab.1.1).

Solitamente gli elementi che sono caratterizzati dalla deficienza di un elettrone tendono a formare legami metallici, ma proprio a causa delle alte energie di ionizzazione richieste per ottenere ioni  $B^{3+}$ , la formazione di legami nel caso del boro coinvolge prevalentemente meccanismi covalenti piuttosto che metallici. Questa *marcata propensione a formare legami covalenti* rende il boro più simile al carbonio (C) ed al silicio (Si) piuttosto che agli altri elementi del proprio gruppo.

In condizioni ambiente il boro elementare si trova allo stato solido e presenta numerosi allotropi la cui complessità strutturale è unica fra gli elementi ed è caratterizzata dall'icosaedro  $B_{12}$  (fig.1.4) come FBB (*fundamental building block*, cioè come unità costruttiva fondamentale). Esso è caratterizzato dalla presenza di 6 assi di simmetria 5 i quali passano per ciascuna coppia di atomi di boro opposti. Non essendo possibile generare un reticolo tridimensionale infinito sulla base di un asse di ordine 5, gli icosaedri s'impacchettano in maniera inefficiente e nella struttura cristallina sono perciò presenti distorsioni, traslazioni e vuoti regolarmente spazati e sufficientemente ampi da accomodare atomi di B aggiuntivi.

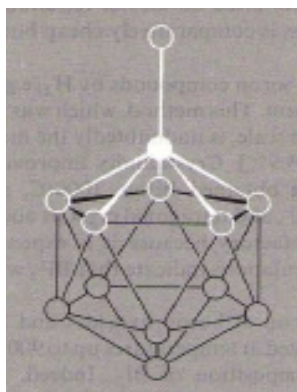


Fig.1.4. Icosaedro  $B_{12}$  nel quale gli atomi di B occupano i 12 vertici dell'icosaedro.

Uno di questi allotropi è amorfo e presenta colore marrone a differenza del boro cristallino che è nero (fig. 1.5) e dotato di *notevole durezza*. Il boro cristallino ha quattro polimorfi principali:  $\alpha$  (romboedrico),  $\beta$  (romboedrico),  $\gamma$  (ortorombico) e  $T$  (tetragonale). La fase più stabile è la  $\beta$  mentre le altre sono metastabili. Tuttavia in condizioni ambiente la velocità di trasformazione è trascurabile e perciò tutte queste fasi possono esistere a temperatura ambiente. Il diagramma di stato del boro è riportato in fig. 1.6.



Fig. 1.5. Boro cristallino

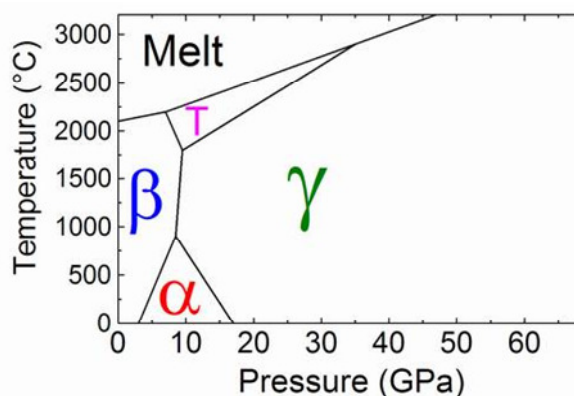


Fig. 1.6. Diagramma di stato del boro.

Il boro cristallino presenta temperature di fusione superiori ai 2000°C e durezza pari a 11 della scala Mohs (tab. 1.2), valori che sono nettamente superiori a quelli riportati per Al, Ga, In e Tl e che fanno del boro un *elemento refrattario, leggero* ma allo stesso tempo *estremamente duro*, addirittura anche più duro del diamante.

Il boro inoltre si distingue dagli elementi del proprio gruppo anche per l'elevata resistività elettrica. Per questi motivi le sue proprietà non sono paragonabili a quelle di Al, Ga, In e Tl in quanto sono tutti metalli piuttosto teneri, con un basso punto di fusione ed una resistività elettrica molto bassa.

La deficienza di un elettrone rende il boro un forte accettore di un doppietto elettronico (cioè un forte acido di Lewis) e per questo motivo presenta una *forte affinità per l'ossigeno*.

Il boro *può assumere sia la coordinazione 3 sia la coordinazione 4*: per questo motivo, Shannon (1976) riporta per i composti di ossigeno un raggio ionico (CR = crystal radii) di 0.15 Å per il B<sup>[3]</sup> e di 0.25 Å per il B<sup>[4]</sup>. Il boro, così come il silicio, è un costruttore di struttura, nel senso che *i gruppi BO<sub>3</sub> e BO<sub>4</sub> tendono a polimerizzare allo stato solido* (come il tetraedro SiO<sub>4</sub>) dando vita ad una certa complessità strutturale. Tuttavia piccole differenze dovute alla diversa coordinazione assunta dal boro, cioè 3 o 4, e ai diversi vincoli energetici per unire gruppi BO<sub>4</sub> tra loro o con tetraedri SiO<sub>4</sub> si riflettono in un diverso carattere della polimerizzazione e quindi in diverse proprietà dei minerali così formati e del loro comportamento nei processi della Terra.

In natura esistono due isotopi stabili del B: il <sup>10</sup>B e il <sup>11</sup>B (le cui abbondanze naturali sono rispettivamente 19.9(2)% e 80.1(2)%). Sono conosciuti anche isotopi radioattivi, sintetici e di breve vita con masse comprese fra 6 e 9 e fra 12 e 19. Ciascun isotopo stabile ha uno spin nucleare che si è rilevato particolarmente interessante per la spettroscopia NMR, soprattutto il <sup>11</sup>B. Le proprietà nucleari e magnetiche del <sup>10</sup>B e <sup>11</sup>B sono riportate in tabella 1.3.

Tab. 1.3. Proprietà nucleari e magnetiche degli isotopi stabili del B (Greenwood & Earnshaw, 1984). 1 magnetone nucleare =  $5.0505 \times 10^{-27}$  A·m<sup>2</sup> nel SI; 1 barn =  $10^{-28}$  m<sup>2</sup> nel SI; la cross-section per il boro naturale (~20% <sup>10</sup>B) è ~ 767 barns.

Proprietà	<sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B
Massa relativa ( <sup>12</sup> C = 12)	10.012939	11.009305
Abbondanza naturale (%)	19.10-20.31	80.90-79.69
Spin nucleare	3	3/2
Momento magnetico (magnetoni nucleari)	+1.80063	+2.68857
Momento di quadrupolo (barns)	+0.074	+0.036
Cross-section per (n,α) (barns)	3835(+/-10)	0.005

### 1.3. I MINERALI DI BORO: BORATI E BOROSILICATI

Il boro in natura non si trova mai come elemento isolato ma quasi esclusivamente in *composti d'ossigeno* (ad eccezione di tre fluoruri) nei quali il boro si lega all'ossigeno o all'ossidrile in coordinazione trigonale o tetraedrica.

I minerali di boro contenenti ossigeno possono essere divisi in due grandi categorie: *borati* e *borosilicati*. Nei borati, i poliedri di boro sono isolati o condividono i vertici con un altro poliedro di B o in rari casi con i tetraedri di Be (berborite, hambergite, rhodizite). Nei borosilicati invece i poliedri di boro condividono i vertici con tetraedri di B o Si e raramente con tetraedri di Al (serendibite) e Be (hyalotekite).

I minerali di boro si formano in una grande varietà di ambienti geologici (sedimentari, magmatici e metamorfici). Questi spaziano da sublimati formati in fumarole vulcaniche a sali solubili depositatisi nei climi più aridi, da lagune di acido borico a materiali altamente refrattari formati in condizioni di facies granulitica. La mineralogia di questi ambienti è nettamente differente. Borati con variabile e sostanziale contenuto di acqua e ossidrile caratterizzano i depositi salini mentre borosilicati e borati nei sistemi plutonici e metamorfici possono o essere anidri o presentare un minore contenuto di ossidrile. Il minerale di boro più diffuso è sicuramente la *tormalina* che si ritrova in ambienti geologici molto diversi fra loro.

Il boro per usi industriali è largamente ottenuto e per la maggior parte estratto dai borati in 1) depositi salini continentali come Fornace Creek e Boron (Kramer), California e Turchia; 2) depositi di acque salmastre, in particolare Searles Lake, California; 3) depositi di sale nelle Ande di Argentina, Cile e Perù; e 4) evaporati marine, le più ampie delle quali è il deposito di Inder in Kazakhstan. Altre sorgenti di boro sono gli skarn e le rocce metamorfiche arricchite in boro, che sono lavorate rispettivamente per la datolite a Dal'negorsk (Russia) e per i borati di Mg-Fe nella provincia di Lianoning (China).

I borosilicati vengono classificati sulla base della posizione cristallografica occupata dal boro. Come spiegato in precedenza, il boro può trovarsi sia in coordinazione trigonale sia tetraedrica. In molti borosilicati i siti boro sono distinti e perciò la quantità di boro è fissata dalla



stechiometria. In altri borosilicati, così come nelle varietà di boro di altri silicati, il B condivide un sito con Si, Al, Fe<sup>3+</sup> o altri costituenti e perciò il contenuto di boro può variare. Una selezione di borosilicati naturali è riportata in tab. 1.4.

Tab. 1.4. Alcuni borosilicati naturali distinti sulla base della posizione occupata dal boro (Grew & Anovitz, 1996).

Minerale (n° di specie nel gruppo)	Formula
<i>B trigonale stechiometrico</i>	
Dumortierite (2)	(Al,□)Al <sub>6</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>16</sub> (O,OH) <sub>2</sub>
Grandidierite (2)	(Mg, Fe <sup>2+</sup> )Al <sub>3</sub> BSiO <sub>9</sub>
Tormalina (15)	(Ca,Na,□)(Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Mg,Li,Al) <sub>3</sub> (Al,Mg,Fe <sup>3+</sup> ,Cr <sup>3+</sup> ) <sub>6</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>3</sub> (OH,F)
Wiserite	(Mn <sup>2+</sup> ,Mg) <sub>14</sub> B <sub>8</sub> (Si,Mg)O <sub>22</sub> (OH) <sub>10</sub> Cl
<i>B trigonale non stechiometrico</i>	
Harkerite	Ca <sub>48</sub> Mg <sub>16</sub> [AlSi <sub>4</sub> (O,OH) <sub>16</sub> ] <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O,Cl) <sub>2</sub>
Werdingite	(Mg,Fe) <sub>2</sub> Al <sub>12</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> (B,Al) <sub>2</sub> O <sub>37</sub>
<i>B tetraedrico stechiometrico</i>	
Axinite (4)	(Ca,Mn,Fe,Mg) <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> B <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>30</sub> (OH) <sub>2</sub>
Bakerite	Ca <sub>4</sub> B <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> )(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub>
Danburite (3)	CaB <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Datolite	CaBSiO <sub>4</sub> (OH)
Lisitsynite	KBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Reedmergnerite	NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Searlesite	NaBSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>
Taramellite (3)	(Ba,Pb) <sub>4</sub> (Fe,Ti,V) <sub>4</sub> (O,OH) <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>27</sub> )Cl <sub>x</sub> (x ≤ 1)
<i>B tetraedrico non stechiometrico</i>	
Hyalotekite	(Ba,Pb,K) <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> (Si,B,Be) <sub>12</sub> O <sub>28</sub> F
Kornerupine (2)	(□,Fe,Mg)(Mg,Fe,Al) <sub>9</sub> (Si,Al,B) <sub>5</sub> (O,OH,F) <sub>22</sub>
Leucosphenite	Na <sub>4</sub> BaTi <sub>2</sub> (Si,B) <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>30</sub>
Manandonite	Li <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> AlB)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
Serendibite	(Ca,Na) <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>3</sub> (Al,Fe) <sub>4.5</sub> B <sub>1.5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>20</sub>
<i>B trigonale e tetraedrico non stechiometrico</i>	
Wiluite	Ca <sub>19</sub> (Al,Mg,Fe,Ti) <sub>13</sub> (B,Al,□) <sub>5</sub> Si <sub>18</sub> O <sub>68</sub> (O,OH) <sub>10</sub>
<i>Coordinazione del boro sconosciuta</i>	
Oyelite	Ca <sub>10</sub> Si <sub>8</sub> (B,Al) <sub>2</sub> O <sub>29</sub> ·12.5H <sub>2</sub> O
Wawayandaite	Ca <sub>12</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>4</sub> B <sub>2</sub> Be <sub>18</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>46</sub> (OH,Cl) <sub>30</sub>

Come si può notare dalla tab.1.4, i borosilicati naturali presentano strutture molto diverse tra loro. Si passa infatti da nesosilicati come la dumortierite e la grandidierite a tetrosilicati come danburite, lisitsynite e reedmergnerite. In ogni caso i borosilicati più abbondanti e diffusi restano sempre le tormaline. Per quel che riguarda le zeoliti naturali, invece, esse non contengono più dello 0.08% di B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o 250 ppm di B, persino negli ambienti ricchi in boro (Grew & Anovitz, 1996).

Un'eccezione è rappresentata dalla lisitsynite KBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, dove, non solo il boro figura come uno degli elementi maggiori, ma occupa posizioni tetraedriche distinte rispetto al silicio (Sokolova e al. 2000). Sebbene il sistema ternario B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (BSH) sia un sistema limitante per quasi tutti gli altri sistemi più complessi, mostra una cosa importante: non esiste alcuna fase binaria B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> e nemmeno alcuna fase ternaria idrata. I punti di fusione ad 1 atm per SiO<sub>2</sub> (1723°C) e per B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (450°C) differiscono fortemente cosicché ad elevate temperature solo quarzo ed altri polimorfi della silice compariranno come fasi cristalline. D'altra parte, strutture microporose contenenti solo i componenti B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> possono essere sintetizzate a temperature inferiori ai 220°C utilizzando

appropriati templanti organici come agenti direzionanti di struttura. Un esempio è costituito dalla fase RUB-10,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4 \cdot [\text{Si}_{32}\text{B}_4\text{O}_{72}]$  (Oberhagemann et al., 1994).

Nel sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (NBSH) le fasi cristalline ternarie sono *searlesite*, un fillosilicato con formula  $\text{NaB}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$ , e *reedmergnerite*,  $\text{Na}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$ , l'analogo di boro del feldspato albite. Nel sistema  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (CBSH) le fasi cristalline ternarie sono *danburite*,  $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , *datolite*,  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ , *bakerite*,  $\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_3\text{OH})[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_4$  e *howlite*,  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$ .

L'introduzione di boro tetra-coordinato nei framework tetraedrici silicatici è ben accertata e di questo si discuterà più ampiamente nel capitolo successivo.

## CAPITOLO 2 - LE ZEOLITI BORO-SOSTITUITE

### 2.1. LE ZEOLITI: DEFINIZIONE E STRUTTURA

Secondo la CNMMN (Commission on New Minerals and Mineral Names) (Coombs et al., 1998) “una zeolite è caratterizzata da un framework di tetraedri delimitanti cavità aperte che definiscono canali e gabbie comunemente occupate da ioni e molecole d’acqua. Il net tetraedrico può essere interrotto da gruppi (OH, F) i quali occupano i vertici non condivisi di tetraedri adiacenti. I canali sono abbastanza grandi da consentire il passaggio di specie ospiti. Le fasi idrate possono perdere acqua per riscaldamento a temperature normalmente inferiori ai 400°C e riacquistarla reversibilmente a temperature più basse.”

La definizione della CNMMN permette, pertanto, di considerare zeoliti un gran numero di composti sia naturali sia sintetici caratterizzati da un’impalcatura anionica tridimensionale, detta framework, che ha come unità costruttiva primaria il tetraedro  $TO_4$  (*Primary Building Unit, PBU*). Le PBUs si connettono tra loro mediante condivisione di tutti i vertici dei tetraedri (T) stessi rappresentati dagli ossigeni (O). Inoltre, come previsto dalla definizione della CNMMN, possono comunque essere presenti O non condivisi i quali sono saturati da ioni  $H^+$ , formando così gruppi OH, oppure sono sostituiti da F come accade per esempio nella roggianite, maricopaite e partheite.

A seconda di come i tetraedri si organizzano nello spazio per costituire il framework, essi danno origine a diversi tipi strutturali, chiamati *framework type*. A ciascun tipo strutturale viene assegnato un codice di tre lettere maiuscole (es. MOR, LTA, FAU, MFI, etc...). Il framework type non tiene conto della composizione chimica o della presenza di difetti strutturali, ma descrive semplicemente il modo in cui i tetraedri  $TO_4$  si connettono tra loro nella più alta simmetria possibile (simmetria topologica). Tutti i framework type attualmente riconosciuti sono riportati nell’”ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES” (Baerlocher et al., 2007) e sono consultabili al sito web: [www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases). Affinché un materiale possa essere inserito nell’”ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES” (e quindi possa essere considerato una zeolite), esso deve presentare un’impalcatura tetraedrica tridimensionale e una densità del framework (FD) inferiore a 20.5 tetraedri per  $nm^3$  ( $1000 \text{ \AA}^3$ ). Per questo motivo sono considerate pertinenti alle zeoliti anche minerali e composti sintetici anidri come la sodalite. Ovviamente minore è la densità del framework e maggiore sarà il volume dei vuoti. FD è quindi una stima della porosità del materiale zeolitico.

Ciascun framework type può descritto attraverso le *SBU* (*Secondary Building Unit*), cioè unità strutturali secondarie costituite da un numero variabile di PBU, dalla ripetizione periodica nello spazio delle quali si ottiene il framework in questione (fig. 2.1.A). Il fatto che una certa SBU

sia in comune a più zeoliti rende possibile classificarle in uno stesso gruppo, perciò l'introduzione e l'identificazione delle SBU rappresenta un vantaggio.

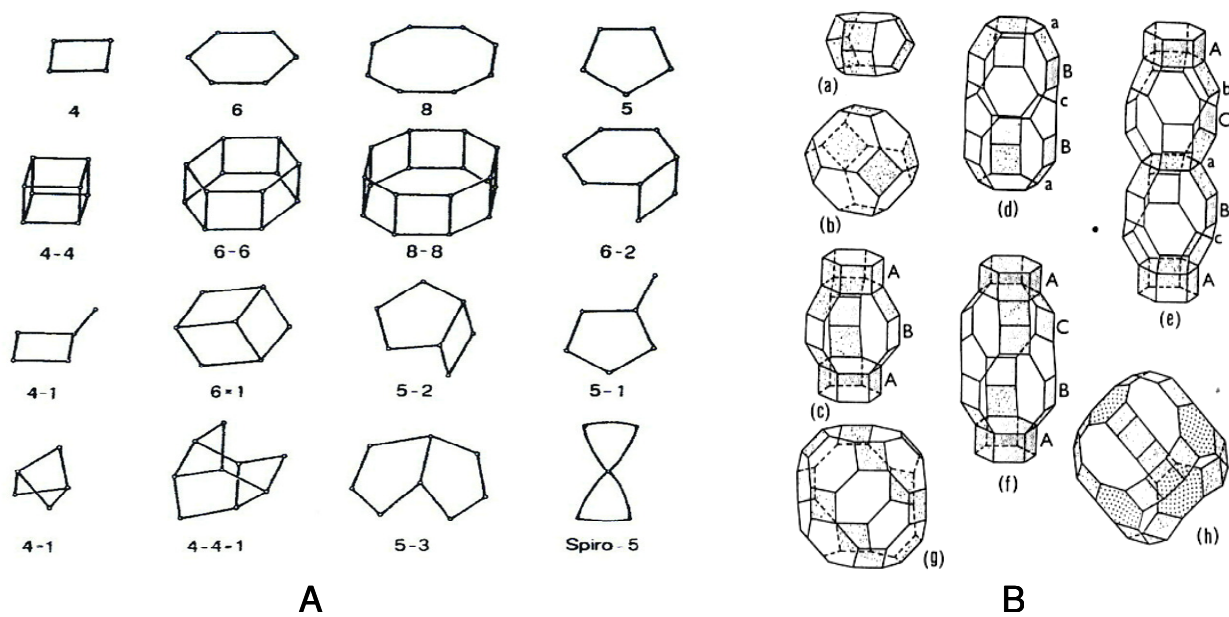


Fig. 2.1.A. Le unità strutturali secondarie (SBU). B. Alcune delle gabbie che si ritrovano nelle impalcature zeolitiche.

Il framework zeolitico è caratterizzato dalla presenza di ampie cavità interconnesse, che possono essere finite (gabbie) (fig. 2.1.B) o idealmente infinite (canali) (fig. 2.2) e che presentano aperture inferiori ai 20 Å (cioè inferiori a 2 nm). Per questo motivo si parla delle zeoliti come di una classe di *materiali microporosi*.

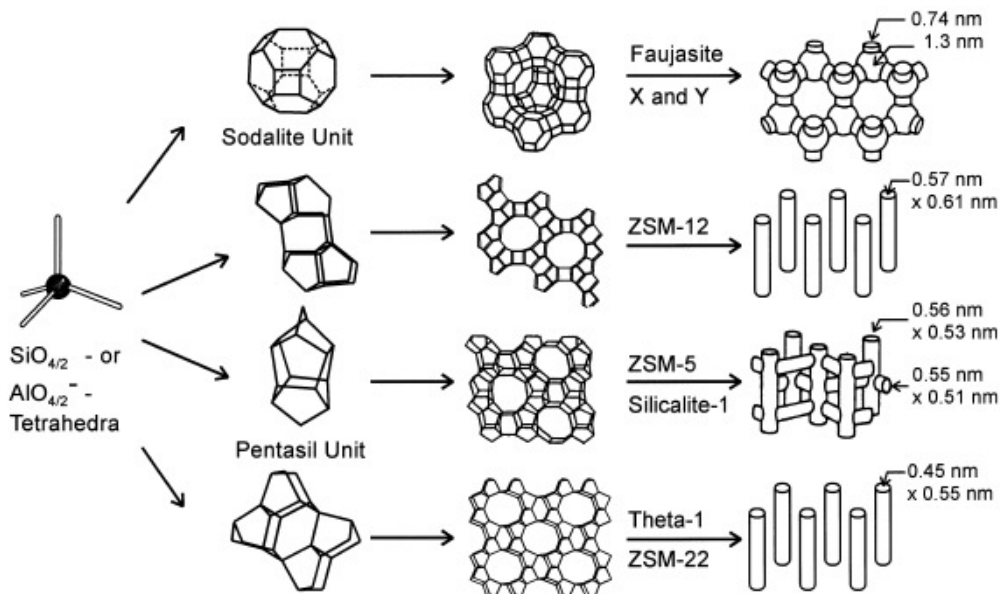


Fig. 2.2. Dimensioni del sistema di micropori di quattro zeoliti selezionate: faujasite o zeolite X e Y; ZSM-12; ZSM-5 o silicalite-1; theta-1 o ZSM-22 (Weitkamp, 2000).

All'interno della stessa struttura possono coesistere più sistemi di canali oppure possiamo averne uno solo. Il sistema di canali può essere tridimensionale (es. faujasite), bidimensionale (es. ZSM-5) o monodimensionale (es. ZSM-12 e ZSM-22) a seconda che esso si sviluppi nelle tre direzioni spaziali, su di un piano oppure in un'unica direzione.

Le dimensioni dei *canali* sono in relazione al *diametro libero interno*, cioè il diametro degli anelli di tetraedri TO<sub>4</sub> che costituiscono le 'pareti' dei canali. Ovviamente maggiore è il numero di tetraedri costituenti gli anelli e maggiore sarà il diametro interno libero. In base alle dimensioni dei canali le zeoliti possono essere distinte in (tab. 2.1):

Tab. 2.1 Classificazione delle zeoliti in base alle dimensioni dei canali che sono definite dal n° di tetraedri che li descrivono (Flanigen E. M., 2001).

zeoliti	n° tetraedri/anello	diametro libero	esempi
a piccoli pori	8	0,35 - 0,45 nm	A, natrolite, phillipsite
a pori medi	10	0,45 - 0,60 nm	ZSM-5, dachiardite, ferrierite
a pori larghi	12	0,6 - 0,8 nm	X, Y, mordenite, faujasite
a pori extra-large	14	0,7 - 1,0 nm	UTD-1

All'interno dei vuoti strutturali si posizionano cationi, quali Ca, Mg, Sr, Ba, Fe<sup>2+</sup>, Mn, Li, Na, K, ecc..., compatibilmente con la loro carica ed il loro raggio, molecole d'acqua, ma anche molecole ben più complesse come specie molecolari organiche utilizzate nella sintesi come templanti. Inoltre possono esistere dei siti attivi per la catalisi. Poiché queste specie possono essere facilmente rimosse attraverso processi di scambio o di disidratazione vengono designate come specie extraframework. Alternativamente si parla del framework come host e delle specie extraframework come guest.

## 2.2. CRISTALLOCHIMICA DELLE ZEOLITI

Solitamente nelle zeoliti naturali T è rappresentato da Si e Al. La sostituzione isomorfa di Si<sup>4+</sup> con Al<sup>3+</sup> introduce un difetto di carica nel framework il quale viene compensato dalla presenza di cationi extraframework che nelle zeoliti naturali sono in genere cationi di metalli alcalini e alcalino terrosi. Pertanto una formula generale per le zeoliti naturali può essere così scritta:



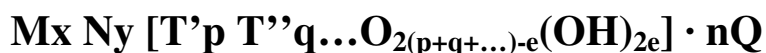
dove la parte racchiusa entro parentesi quadre rappresenta il framework, mentre indichiamo con:

M = cationi monovalenti, quali Li, Na, K

D = cationi bivalenti, quali Mg, Ca, Sr, Ba e di rado Fe<sup>2+</sup> e Mn

n = n° di molecole d'acqua per unità di formula

Per le zeoliti di sintesi invece si può assumere la seguente formula:



in cui [ ] = framework

T = cationi normalmente in coordinazione tetraedrica, i quali possono essere rappresentati da Si, Al, ma anche Ga, P, Ge, Be, etc...; inoltre ci sono gruppi OH perché la struttura può essere interrotta;

M = cationi che compensano i difetti di carica e che possono essere più o meno facilmente scambiabili es. Na, Ca, K

N = templanti = molecole organiche usate nei processi di sintesi per favorire la cristallizzazione; possono essere successivamente rimosse per riscaldamento.

Q = molecole adsorbite, per lo più, ma non necessariamente H<sub>2</sub>O.

L'entità massima della sostituzione di Si con Al è definita dalla *regola di Lowenstein* (1954) secondo la quale due siti tetraedrici adiacenti che condividono un ossigeno al vertice non possono essere occupati contemporaneamente da Al. Questa regola spiega il motivo per cui la *sostituzione massima di Si da parte di Al può essere del 50%* e quindi il *rapporto minimo Si/Al pari a 1*. Inoltre, per una sostituzione pari al 50%, è necessaria una rigorosa alternanza di Si e Al nei tetraedri, cioè un perfetto ordinamento nella distribuzione (Si, Al).

La variabilità cristallografica delle zeoliti, intese come allumino-silicati nello specifico, è legata al tipo di cationi extraframework ammessi nella struttura, compatibilmente con il loro raggio e la loro carica, e al rapporto Si/Al. Quest'ultimo varia da 1 (es. gismondina) a 7.6 (mutinaite) nelle zeoliti naturali e da 1 a infinito in quelle di sintesi.

In generale, l'incremento del rapporto Si/Al è accompagnato da una transizione delle proprietà, riassunte nella tabella sottostante (tab. 2.2):

Tab. 2.2. Transizione delle proprietà all'aumentare del rapporto Si/Al da 1 a ∞. (Flanigen E. M., 2001)

Proprietà	Transizione
Stabilità	da ≤ 700°C a 1300°C
Selettività della superficie	da idrofilica a idrofobica
"Acidità"	aumenta forza acida, diminuisce il numero di siti acidi
Concentrazione degli ioni	decresce
Struttura	da anelli a 4, 6, e 8 ad anelli a 5

La stabilità termica aumenta da 700° C ai 1300°C ed è accompagnata da un incremento della forza acida. La selettività della superficie, che è altamente idrofilica nelle zeoliti basse in silice, diventa idrofobica in quelle alte in silice. La concentrazione degli ioni diminuisce e con essa anche la

capacità di scambio ionico. Infine le zeoliti basse in  $\text{SiO}_2$  sono caratterizzate dalla presenza di anelli a 4, 6 e 8 tetraedri; mentre gli anelli a 5 diventano predominanti all'aumentare del rapporto Si/Al.

### **2.3. PROPRIETA' DELLE ZEOLITI**

Le proprietà caratteristiche di materiali zeolitici sono legate alla *presenza di cavità* (gabbie e canali) e di cariche negative sul framework dovute alla sostituzione di  $\text{Si}^{4+}$  con  $\text{Al}^{3+}$  nei siti tetraedrici. Queste cariche si localizzano in siti specifici che possono essere all'interno delle gabbie o presso le pareti dei canali.

Le proprietà distintive delle zeoliti sono: *capacità di adsorbimento; setacciamento molecolare; scambio cationico; disidratazione reversibile, proprietà catalitiche.*

#### **2.3.1. Capacità di adsorbimento.**

Con il termine *adsorbimento* si indica l'assorbimento di molecole liquide o gassose sulla superficie di un solido. Poiché la zeolite è come se fosse "tutta superficie", agiscono come tali anche le superfici interne dei canali. Le molecole vengono attratte sulla superficie per la presenza di cariche elettriche residuali e quindi l'assorbimento è più attivo sulle molecole polari (quali ad esempio l'acqua) piuttosto che su molecole non polari. Le molecole adsorbite, comunque, sono rappresentate non solo da molecole di acqua ma anche da molecole organiche ed inorganiche. La capacità di adsorbimento è in stretta relazione con il rapporto Si/Al; infatti maggiore è il rapporto Si/Al, minore sarà la densità di carica residuale superficiale, minore, quindi, la capacità di adsorbimento, mentre aumenterà il carattere idrofobico ed organofilico del mezzo adsorbente. Un basso rapporto Si/Al, comporta invece un'elevata densità di carica residuale, un'ottima capacità di adsorbimento con un aumento quindi del carattere idrofilico.

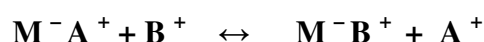
#### **2.3.2. Setacciamento molecolare.**

La capacità selettiva nei confronti delle specie adsorbite dipende anche dalla compatibilità tra le dimensioni e la forma delle molecole e le dimensioni dei canali strutturali zeolitici. Perciò molecole molto grandi o di geometria non compatibile con quella delle aperture del framework non possono essere adsorbite all'interno di cavità strutturali piccole. In questo modo una zeolite opportunamente scelta può essere sfruttata come *setaccio molecolare*, cioè per separare una miscela di due o più sostanze diverse per dimensioni e forma nelle sue componenti (ad esempio miscele di n-paraffina con molecole a catena, idrocarburi aromatici e cicloparaffine). Per questo motivo le zeoliti sono ampiamente utilizzate nell'industria petrolifera per il cracking degli idrocarburi.

Secondo Barrer (1978), l'anello di tetraedri minimo affinché sia consentito l'accesso di molecole ospiti all'interno delle cavità è di 6 tetraedri.

### 2.3.3. Scambio cationico.

Per scambio cationico s'intende *un interscambio reversibile* di cationi fra due composti, uno dei quali (scambiatore) è insolubile nel mezzo in cui avviene lo scambio stesso. Normalmente lo scambiatore è un composto inorganico costituito da una struttura anionica (M-) neutralizzata da cationi compensatori (A+) ad essa debolmente legati, e il mezzo in cui avviene lo scambio è una soluzione salina contenente uno o più cationi (B+). Schematicamente la reazione può essere rappresentata dalla seguente reazione:



Per esempio, una zeolite di Na messa a contatto con una soluzione di K può scambiare i suoi cationi con quella della soluzione e divenire una zeolite di K. Se la zeolite è monocationica, la zeolite in breve tempo conterrà praticamente solo il catione della soluzione originaria. Se, invece, la soluzione è policationica, la zeolite estrarrà preferibilmente i cationi che presentano basse energie di solvatazione quali ad esempio K, NH<sub>4</sub>, Cs, Pb e Sr.

### 2.3.4. Disidratazione reversibile.

Alle normali condizioni ambientali (T, P ed umidità), le zeoliti costituiscono un sistema (framework, cationi scambiabili e molecole d'acqua) in equilibrio con il proprio ambiente. Se, per innalzamento di temperatura o per decompressione, vengono mutate le condizioni ambientali, le zeoliti tenderanno ad espellere le molecole d'acqua dalla loro struttura per raggiungere una nuova condizione di equilibrio. Una zeolite disidratata, riportata in condizioni ambientali, sarà perciò "metastabile", tenderà cioè a riassorbire reversibilmente l'acqua dall'umidità ambientale.

### 2.3.5. Proprietà catalitiche

Le zeoliti vengono utilizzate anche come *catalizzatori* per la presenza di siti cataliticamente attivi all'interno dei loro canali (*siti acidi*), ai quali possono facilmente accedere molecole di reagenti di determinata forma e dimensione.

Questi siti si hanno:

- o per *presenza di un ossidrile strutturale (siti acidi di Brönsted)*: un protone H<sup>+</sup> si lega ad un ossigeno del framework per bilanciarne la carica in seguito alla sostituzione Si – Al;
- *presenza di Al tricoordinato (sito acido di Lewis)* che comporta un eccesso di carica.



Nel primo caso, un ossidrile strutturale, posto in corrispondenza di un ponte Si – O – Al trasferirebbe il proprio protone durante le reazioni che coinvolgono molecole organiche; nel secondo caso, l'eccesso di carica è in grado di polarizzare (e deformare) le molecole e i loro legami, permettendo l'adsorbimento anche di specie reagenti elettricamente neutre o non polarizzabili.

Una zeolite, affinché sia resa cataliticamente attiva, e quindi acida, può essere scambiata con ammonio (NH<sub>4</sub>). La zeolite d'ammonio così ottenuta viene calcinata a 500°C e in questo modo l'ammonio si scinde in NH<sub>3</sub> (che volatilizza) e H, e si ottiene quindi la zeolite di solo H.

Le zeoliti vengono utilizzate come catalizzatori nel *processo di cracking degli idrocarburi* (Maxwel, 2001) che consiste nel convertire idrocarburi ad elevato peso molecolare in alcani ed alcheni più leggeri per riscaldamento a 700 °C – 900°C in condizioni anossiche.

Le zeoliti facilitano la formazione di determinati prodotti, presentano una notevole stabilità termica ed elevata rigenerabilità.

## 2.4. GENESI DELLE ZEOLITI

Le zeoliti naturali possono avere genesi **idrotermale** o **sedimentaria**.

Nel primo caso, esse si formano per precipitazione a partire da un fluido magmatico acquoso agli ultimi stadi della cristallizzazione magmatica che risale attraverso fratture e cavità all'interno di rocce magmatiche o metamorfiche. Questo fluido è relativamente caldo ( $T < 373$  °C) ed interagisce con le pareti delle rocce che attraversa portando in soluzione gli ioni mobilizzabili più facilmente. A mano a mano che risale verso la superficie (e quindi al diminuire della P e della T) diminuisce la solubilità delle specie in esso disciolte portando alla formazione, all'interno delle fratture, di cristalli macroscopici che hanno solo interesse collezionistico. Le grandi dimensioni sono favorite dalla presenza di ioni OH<sup>-</sup> e specie volatili nel fluido. Inoltre le caratteristiche composizionali del fluido genitore (Al/Si) determinano le medesime caratteristiche nelle zeoliti che si formano. Rispetto alla massa complessiva, la frazione zeolitica risulta tuttavia subordinata.

Le *zeoliti sedimentarie* si formano all'interno di piroclastiti che vengono a contatto con soluzioni acquose (acqua meteorica o acqua di falda, in condizioni di bassa pressione e bassa temperatura) che disciolgono la componente vetrosa. Successivamente si ha la precipitazione di cristalli zeolitici submicroscopici in grande quantità (Hay, 1978). Quando il contenuto di zeoliti supera il 50% si parla di *zeolititi* per le rocce che hanno subito tali processi.

## 2.5. SINTESI DELLE ZEOLITI

In una tipica sintesi una fonte di silice, di allumina, il templante organico ed una base sono miscelati con acqua distillata in un becker di polipropilene. Gli esperimenti di sintesi sono condotti a pH alcalino all'interno di autoclavi di acciaio inossidabile di capacità di circa 150 ml. Queste autoclavi vengono poi messe in stufa e riscaldate alla temperatura adatta in modo tale da attivare le reazioni di sintesi. Dopo il periodo di tempo necessario al completamento delle reazioni fino al prodotto desiderato, le autoclavi vengono tolte dalla stufa e raffreddate rapidamente a temperatura inferiore ai 50°C per impedire una successiva ricristallizzazione in una fase più stabile.

Si possono distinguere due meccanismi che portano alla formazione di germi cristallini: *meccanismo di trasporto in soluzione* e *meccanismo di trasformazione in fase solida*. Nel primo caso, i reagenti si trovano in soluzione e la diffusione degli ioni in un liquido è perciò favorita soprattutto se la soluzione è portata in temperatura. *I germi cristallini compaiono all'interno della fase liquida* per reazioni di condensazione e si accrescono o per gradini o a spirale. Può anche essere presente una fase solida (gel amorfo) la quale si dissolve continuamente e quindi fornisce i reagenti alla soluzione. Le specie disciolte raggiungono poi i nuclei di cristallizzazione nella soluzione.

Nel meccanismo di *trasformazione solido-solido*, la cristallizzazione avviene direttamente dal gel amorfo senza l'aggiunta di una fase liquida. Si parte da dei reagenti allo stato solido (ossidi) i quali, posti a contatto fra loro e per aumento della T, danno vita ad una fase amorfa (gel amorfo) dalla quale si formano i primi germi cristallini.

Nella sua evoluzione il sistema procede quindi da un iniziale stato disordinato (fase di miscelazione dei reagenti usati nella sintesi), con entropia molto alta, ad uno stato con ordine microscopico (formazione dei nuclei), fino allo stato finale con ordine macroscopico (formazione dei cristalli).

## 2.6. INCORPORAZIONE DI BORO NEL FRAMEWORK ZEOLITICO

Nella scienza e nella tecnologia delle zeoliti, la sostituzione isomorfa di Al e/o Si con altri ioni metallici trivalenti (es. B, Ga, Fe) o tetrivalenti (es. Ge e Ti) è generalmente considerata un mezzo per modulare le proprietà catalitiche delle zeoliti. Fra i tanti elementi che si è cercato di introdurre nel framework delle zeoliti, solo in alcuni casi (ad. es. B, Ga, Fe, Ge, Ti) si è sicuri della loro incorporazione. Tra essi, il B è sicuramente il più versatile in quanto è stato incorporato nel framework di numerosi tipi strutturali dando vita ad una nuova classe di materiali microporosi (i borosilicati appunto) che presentano proprietà catalitiche diverse rispetto a quelle dei loro equivalenti alluminosilicati. Un elenco dei vari tipi strutturali nei quali si è riusciti fin'ora ad incorporare il B è riportato in tab. 2.3.

Tab. 2.3. Lista dei materiali microporosi nei quali è stato incorporato il B.

<b>Boraliti</b>	<b>Framework type</b>	<b>Sintesi</b>
<i>Boraliti a piccoli pori (8MR)</i>		
BOR-A/B-NU-1/RUB-10	RUT	Millini et al. (1999)
B-ANA	ANA	Millini et al. (1999)
Nonasil(pyr)	NON	Millini et al. (1999)
B-LEV	LEV	Millini et al. (1999)
RUB-13	RTH	Millini et al. (1999)
RUB-4	RTE	Millini et al. (1999)
BSD	SOD	Millini et al. (1999)
DDR	DDR	Grunewald-Luke et al.(1999)
B-CHA	CHA	Zhu et al. (2009)
B-CAS	CAS	Bubnova et al.(2007)
<i>Boraliti a pori medi (10MR)</i>		
BOR-C/B-ZSM-5/AMS-1	MFI	Millini et al. (1999)
B-FER	FER	Millini et al. (1999)
BOR-D(B-ZSM-11)/BOR-E	MFI/MEL	Millini et al. (1999)
ERB-1/MCM-22	MWW	Millini et al. (1999)
MCM-70	MVY	Dhingra et al. (2003)
B-EUO	EUO	Millini et al. (2001)
<i>Boraliti a pori larghi (12MR)</i>		
BOR-D/B-BEA/B-Beta	BEA	Millini et al. (1999)
B-SSZ-24	AFI	Millini et al. (1999)
SSZ-33/CIT-1	CON	Millini et al. (1999)
B-ZSM-12	MTW	Millini et al. (1999)
B-SSZ-31	-	Millini et al. (1999)
SSZ-35	-	Millini et al. (1999)
B-SSZ-42	IFR	Zones et al. (2003)

I borosilicati sono dei catalizzatori meno acidi rispetto ai loro equivalenti alluminosilicati. La minore acidità può essere spiegata sulla base del principio di conservazione dell'ordine di legame (Fild et al., 2000). Infatti se un protone si lega con un ossigeno sottosaturo del framework, cioè con un ossigeno a ponte Si-O-Al o Si-O-B (sito acido di Brønsted), quest'ultimo dovrà indebolire i suoi legami con gli atomi tetraedrici vicini per mantenere la sua valenza. Ma poiché la forza di legame B-O è minore di quella del legame Al-O, l'allungamento del legame B-O sarà maggiore di quello del legame Al-O. Di conseguenza, per il principio di conservazione dell'ordine di legame, il legame O-H sarà più forte (e quindi meno reattivo) quando l'ossigeno interagisce con il boro piuttosto che con l'alluminio. Questo spiega le minori proprietà acide dei protoni nei siti B···O(H)-Si rispetto a quelli dei gruppi Al···O(H)-Si e quindi la minore acidità dei borosilicati in genere.

Il principale problema nella caratterizzazione di tutti i materiali microporosi nei quali una sostituzione isomorfa si suppone che sia avvenuta, è accertare la reale incorporazione dell'eteroatomo nei siti tetraedrici. Infatti generalmente l'entità della sostituzione è bassa e perciò spesso è necessario ricorrere a tecniche sperimentali spettroscopiche (quali NMR, IR allo stato

solido). La spettroscopia NMR, ad esempio, è in grado di quantificare i nuclei in diversi ambienti di coordinazione e quindi di stabilire la % di eteroatomi nei siti tetraedrici quantificando perciò l'entità dell'incorporazione. Attraverso la spettroscopia IR invece è possibile rilevare eventuali shift delle vibrazioni del reticolo e relazionarle alla sostituzione isomorfa. Inoltre, nel caso di elementi trivalenti (come B, Ga e Fe), ulteriori informazioni possono essere ottenute studiando l'acidità del materiale, in particolare dalla regione compresa fra 3400 e 3750  $\text{cm}^{-1}$  dello spettro IR e utilizzando molecole sonda basiche ( $\text{NH}_3$  o piridina) oppure attraverso la tecnica "temperature programmed desorption of ammonia" (TPDA).

E' tuttavia possibile stabilire la percentuale di B nei siti tetraedrici anche attraverso l'analisi XRD, in particolare:

- dal *raffinamento dell'occupazione della curva di scattering del Si e del B nei siti tetraedrici* essendo i fattori di diffusione atomica di silicio e boro diversi fra loro;
- dalla *distanza tetraedrica media T-O* essendo il raggio ionico del B minore di quello del Si e quindi anche la distanza di legame tetraedrica corrispondente ( $d_{\text{B-O}} = 1.46\text{\AA}$  e  $d_{\text{Si-O}} = 1.61\text{\AA}$ , Shannon 1976). All'aumentare del contenuto di boro nei siti tetraedrici e quindi all'aumentare dell'entità della sostituzione isomorfa, si assiste, infatti, ad una diminuzione della distanza tetraedrica media T-O rispetto a quella della fase di sola silice. Di conseguenza, si assume che questo decremento segua un trend lineare all'aumentare del contenuto di boro, come mostrato in figura 2.3.

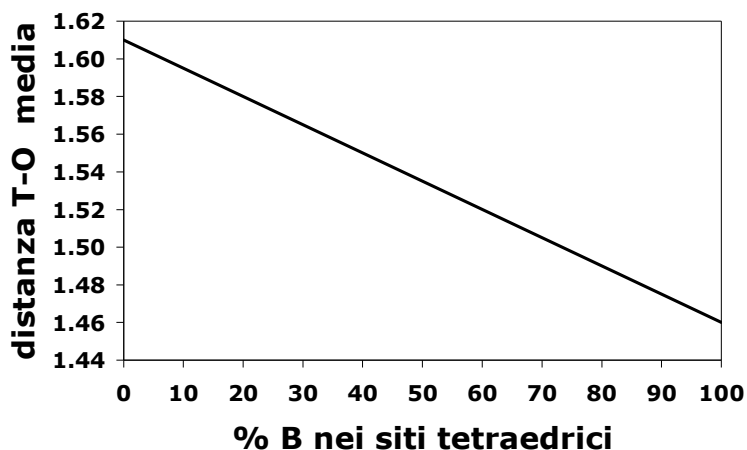


Fig. 2.3. Decremento della distanza tetraedrica media T-O in funzione della percentuale di boro nei siti tetraedrici.

- dalla accurata determinazione dei parametri di cella, in modo particolare del volume. Infatti la diminuzione delle distanze di legame tetraedriche medie T-O, in seguito alla sostituzione isomorfa di Si con B, comporta anche una contrazione del volume di cella. Si è visto che questo decremento del volume di cella segue un trend quasi lineare all'aumentare del contenuto di boro (Millini et al., 1999). Per questo motivo per stabilire l'entità

dell'incorporazione di B nel framework può essere applicata la *legge di Vegard*, la quale prevede appunto una relazione lineare a temperatura costante fra i parametri di cella di una soluzione solida ideale (ossia una soluzione nella quale gli atomi o gli ioni che si sostituiscono l'un l'altro sono distribuiti in modo del tutto casuale) e la concentrazione dei suoi componenti. La legge di Vegard è così formalizzata:

$$V_x = V_{Si} - V_{Si} [1 - (d_{B-O}/d_{Si-O})^3] x$$

dove:

$V_x$  = volume di cella di una fase contenente una frazione molare  $x$  di un eteroatomo che nel nostro caso è il boro;

$V_{Si}$  = volume della corrispondente fase di sola silice;

$d_{B-O}$  = valore della distanza tetraedrica media B-O (1.46 Å);

$d_{Si-O}$  = valore della distanza tetraedrica media Si-O (1.61 Å);

$x = [B]/[B]+[Si]$  = frazione molare dell'eteroatomo, cioè del boro.

Quindi, conoscendo il volume della corrispondente fase di sola silice ( $V_{Si}$ ) e determinando dall'analisi XRD il volume della cella elementare della B-zeolite ( $V_x$ ), è possibile risalire alla frazione molare  $x$  di boro incorporata nel framework.

Il limite di questo metodo consiste nel fatto che occorrerebbe confrontare il volume della B-zeolite con quello di una corrispondente fase di sola silice sintetizzata nelle stesse condizioni e con lo stesso template. Purtroppo queste informazioni non sempre sono disponibili in letteratura e quindi la legge non è sempre applicabile correttamente. Inoltre la legge di Vegard è una legge empirica e non ha una validità universale. Si tratta piuttosto di una approssimazione valida nel caso di soluzioni ideali quando la differenza fra le dimensioni dei raggi atomici o dei parametri di cella delle singole componenti che formano la soluzione solida è minore del 5% (Jacob et al., 2007). Se consideriamo i raggi atomici di B e Si (0.85Å e 1.10 Å, rispettivamente) risulta evidente che questa differenza è maggiore del 5%. Per questi motivi l'indicazione sull'entità della sostituzione isomorfa desunta sulla base della Legge di Vegard non è sempre attendibile e in linea con quella ricavata invece con gli altri metodi sopra menzionati.

## 2.7. COORDINAZIONE DEL BORO

Nel framework delle zeoliti, il boro può trovarsi sia in coordinazione trigonale  $B^{[3]}$  sia in coordinazione tetraedrica  $B^{[4]}$ . Proprio per questo, un elevato numero di studi è stato dedicato alla sua coordinazione nel framework di zeoliti boro-sostituite. Questi studi sono stati condotti principalmente attraverso tecniche spettroscopiche, in particolare NMR allo stato solido e IR, ed hanno dimostrato che il boro presenta un elevato grado di flessibilità nella conversione di coordinazione da tetraedrica e trigonale e viceversa. Sebbene esista ormai una cospicua letteratura su zeoliti boro-sostituite (Datka et al., 1992, Millini et al., 1999, Fild et al., 2000, Hwang et al., 2004, Chen et al., 2004, Koller et al., 2005), lo stato del boro nel framework non è stato ancora ben compreso. Infatti la coordinazione del boro è influenzata da numerosi fattori quali topologia del framework, ioni o molecole extraframework, livello di idratazione/disidratazione, etc.... Si è visto per esempio che controioni di grandi dimensioni (come ad esempio  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  o cluster  $H^+(H_2O)_n$ ) stabilizzano il boro in coordinazione tetraedrica, mentre i protoni favoriscono la coordinazione trigonale del boro nel framework (Fild et al., 2000). Questo perché i cationi grandi interagiscono debolmente con gli ossigeni del framework e quindi è difficile che uno dei quattro ponti B-O-Si del tetraedro centrato sul B si rompa (fig. 2.4.A); al contrario, i protoni si legano fortemente con gli ossigeni del framework sottosaturi e, esercitando una forte azione attrattiva sull'ossigeno sottosaturo, portano ad un allungamento della distanza di legame fra il B e l'ossigeno protonato, alla conseguente rottura del legame e alla formazione di boro trigonale (fig. 2.4.B).

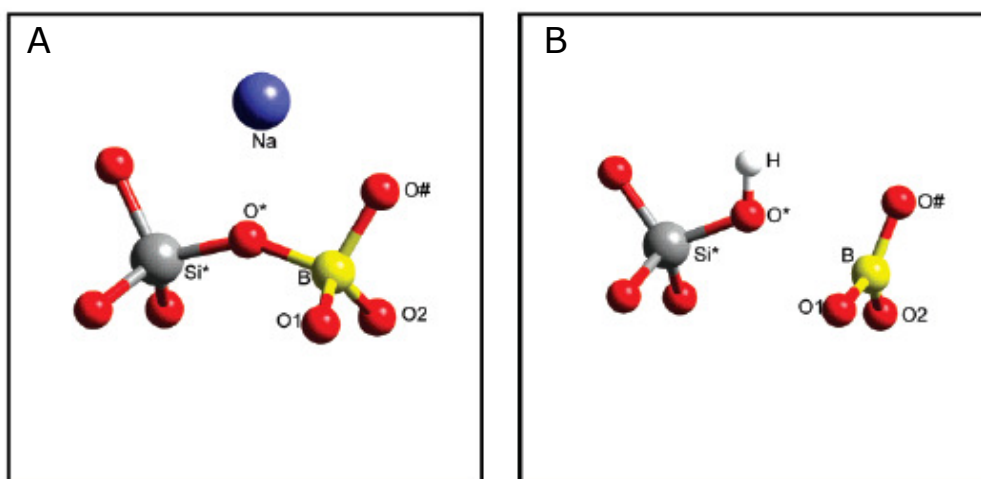


Fig. 2.4. A. Coordinazione tetraedrica del boro stabilizzata da un catione grande come il  $Na^+$ . B. Coordinazione triangolare assunta dal boro quando sull'ossigeno sottosaturo ( $O^*$ ) interagisce un protone.

Il boro, per esempio, è stato trovato esclusivamente in coordinazione tetraedrica nella K-B-ANA (Millini et al., 1993), nella Rb-B-ANA e Cs-B-ANA (Di Renzo et al., 1996), nella  $[Li^+][B, Si-MFI]$

e  $[\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n][\text{B}, \text{Si-Zeo}]$ , (Zeo = MFI, BEA, AFI) (Fild et al., 2000). Il boro tricoordinato si osserva invece solamente nelle forme acide delle zeoliti disidratate (Koller et al., 2005) come ad esempio la  $\text{H}^+\text{-B-MFI}$  (Fild et al., 2000). Il boro assume coordinazione trigonale anche nella forma calcinata della B-NU-1 (Bellussi et al., 1990). Infatti nel materiale così come sintetizzato la carica negativa del framework, dovuta alla sostituzione isomorfa di Si con B trivalente, è compensata dal catione organico (il tetrametilammonio, TMA) usato nella sintesi come agente direzionante di struttura (SDA). La calcinazione rimuove i cationi organici lasciando i protoni per SDA come compensatori di carica e il boro assume quindi coordinazione tre. Ma può accadere anche che il boro riacquisti la sua coordinazione tetraedrica per adsorbimento di  $\text{NH}_3$ , come accade per esempio per la  $[\text{H}^+][\text{B}, \text{Si-BEA}]$  (Fild et al., 2000). Questo risultato è interpretato sulla base di una reazione di *proton transfer* che porta alla formazione di ioni  $\text{NH}_4^+$  come cationi compensatori di carica che si associano perciò a boro tetracoordinato. Anche cambiamenti del livello di idratazione/disidratazione causano cambiamenti della coordinazione del boro. Attraverso esperimenti B MAS NMR, Scholle & Veeman (1985) hanno visto infatti che nella H-B-MFI completamente idrata, il boro ha coordinazione 4 mentre per disidratazione appare una nuova risonanza che viene attribuita a  $\text{B}^{[3]}$ . Infine, il sistema è completamente reversibile: per reidratazione, infatti, il boro riacquista la sua coordinazione tetraedrica (fig. 2.5). Gli autori suggeriscono che le molecole d'acqua interagiscono con i protoni di Brønsted stabilizzando il boro in coordinazione tetraedrica (fig. 2.5.a), mentre per rimozione d'acqua il legame  $\text{Si-O(H)}\cdots\text{B}$  si indebolisce e il boro assume coordinazione trigonale come mostrato in fig. 2.5.b.

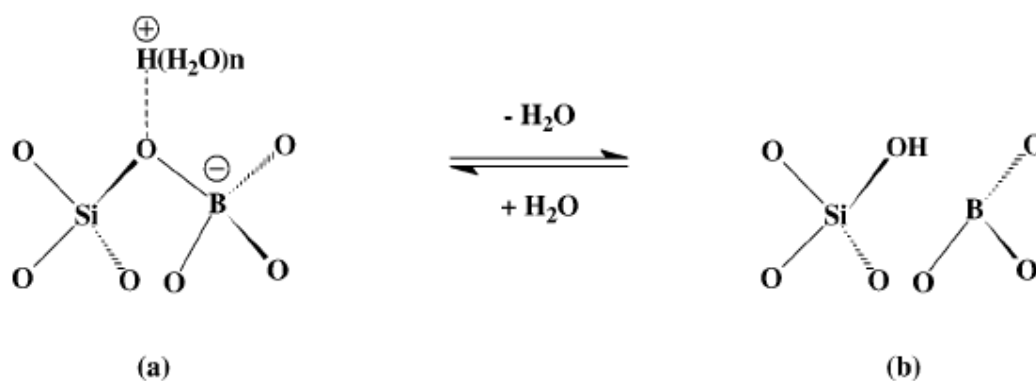


Fig. 2.5. Influenza del livello di idratazione/disidratazione sulla coordinazione del B di H-boroliti (Scholle & Veeman., 1985).

Questo cambiamento di coordinazione in funzione della disidratazione è stato riportato anche per H-B-Beta e H-B-SSZ-24 (Fild et al. 2000) e, come è già stato detto, è completamente reversibile per reidratazione. Le zeoliti che invece contengono una miscela di ioni sodio e di protoni come controioni,  $[\text{Na}_x^+, \text{H}^+_{1-x}][\text{B}, \text{Si-Zeo}]$  (Zeo= MFI, BEA or AFI) (Fild et al., 2000), in seguito a

disidratazione, mostrano sia  $B^{[4]}$  e  $B^{[3]}$ . Questo indica che il  $B^{[4]}$  è selettivamente associato ai cationi  $Na^+$  mentre il  $B^{[3]}$  ai protoni. Anche in questo caso il processo è completamente reversibile (fig. 2.6).

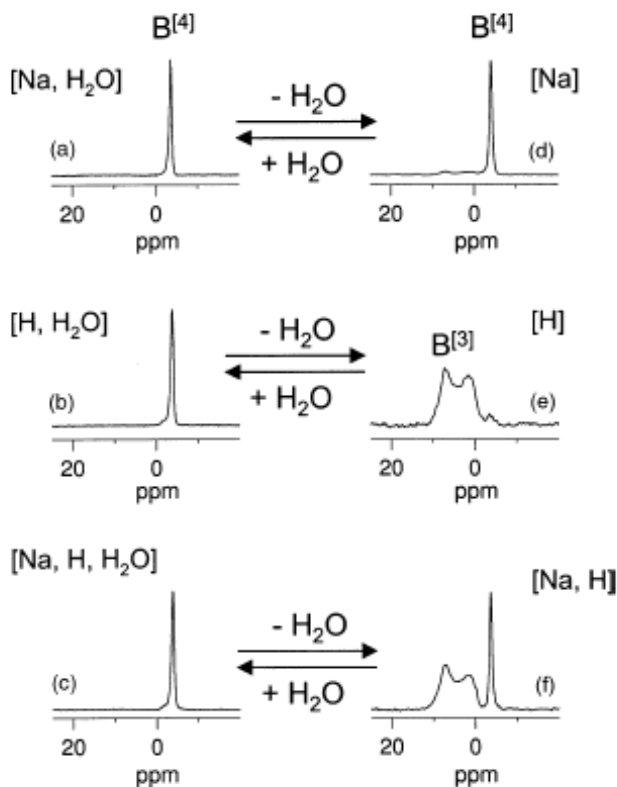


Fig. 2.6. B MAS NMR di campioni di B-Beta caratterizzati da un diverso contenuto extraramework. I campioni idrati (sulla sinistra) sono stati scambiati e calcinati in aria. La disidratazione è stata condotta sottovuoto ad elevate temperature (spettri sulla destra).

Solamente la B-ANA (Millini et al., 1993) si è mostrata insensibile alla disidratazione. Questo perché la coordinazione tetraedrica del boro è stabilizzata dagli ioni  $K^+$ .

Quello che resta da capire è, per esempio, se gli atomi di boro tricoordinati siano in posizione extraframework o ancorati al framework (Fild et al., 2000). Sembra che la disidratazione in condizioni di steaming estragga il boro dal framework, mentre senza steaming il boro trigonale si mantiene pienamente ancorato al framework (Hwang et al., 2004). Spesso le zeoliti boro-sostituite subiscono un processo di deborazione durante la calcinazione che tuttavia è un passaggio necessario per eliminare le molecole organiche intrappolate nei pori e attivare in questo modo il catalizzatore. Per reidratazione il boro trigonale ancorato riacquista la sua coordinazione tetraedrica (Fild et al., 2000). E' evidente perciò che l'incorporazione del boro offre diverse possibilità e questo non può non avere forti implicazioni su proprietà quali la funzione catalitica della zeolite stessa.



## **2.8. STABILITA' TERMICA DELLE ZEOLITI DI BORO**

Rispetto alle zeoliti, le boraliti mostrano una minore stabilità termica. Per esempio, zeoliti con topologia tipo MFI si destabilizzano a 950°C se contengono solo Al e Si nei siti T, a circa 700°C quando il B viene incorporato nel framework; inoltre al di sopra di questa temperatura si assiste al collasso della struttura con formazione di cristobalite- $\beta$  (Howden, 1985). Anche la stabilità termica della B-NU-1 (Bellussi et al., 1990) è minore di quella del suo corrispondente alluminosilicato. Essa infatti collassa al di sopra dei 700°C con ricristallizzazione di cristobalite. La RUB-13, invece, si converte in cristobalite a temperature intorno agli 800°C solamente per riscaldamento con un gradiente pari a 13.9°/min (Vortmann et al., 1995). Esistono comunque anche boraliti dotate di elevata stabilità termica, come ad esempio la B-ANA (Millini et al., 1993).

## **2.9. APPLICAZIONI DELLE ZEOLITI BORO-SOSTITUITE**

Le zeoliti boro-sostituite hanno esercitato un notevole interesse negli ultimi 20 anni per due motivi principali: la minore forza acida rispetto a quella degli analoghi di alluminio e la possibilità di sintetizzare nuove strutture utilizzando il boro al posto dell'alluminio nella sintesi idrotermale (Koller et al., 2005).

La minore acidità delle boraliti rispetto ai corrispondenti alluminosilicati è sufficiente infatti per catalizzare numerose reazioni che richiedono una forza acida debole prevenendo così il verificarsi di reazioni indesiderate. Per esempio, è noto che le zeoliti possono essere usate nell'isomerizzazione delle olefine lineari senza gruppi funzionali. Anche le zeoliti boro-sostituite possono essere usate per questa reazione con il vantaggio che la selettività non è ridotta dall'isomerizzazione scheletrale o dall'oligomerizzazione delle olefine (Holderich, 1986). Le boraliti sono molto selettive anche nel cracking del metil-tert-butil-etero (MTBE) in metanolo e isobutene e questa proprietà è stata usata per purificare flussi di isobutene contenenti *n*-butene (Taramasso et al., 1980). Nell'alchilazione delle aniline con il metanolo, la B-ZSM-5 è attiva solamente per la N-alchilazione mentre la ZSM-5 è attiva sia nella N-alchilazione sia nella C-alchilazione (Woo et al., 1989). Una delle applicazioni più interessanti delle boraliti è nella trasposizione di Beckmann della cicloesanossima a caprolattame. Risultati eccellenti sono stati riportati infatti usando B-MFI: una conversione del 97% e una selettività del 92% sono state raggiunte con un catalizzatore rigenerato già 20 volte dopo 6 ore in flusso (Roeseler et al., 1997).

Infine la bassa stabilità delle boraliti, e in particolare della B-Beta, permette il loro uso come sorgenti di silice e boro, aprendo la strada a nuove sperimentazioni per la sintesi di nuovi materiali microporosi (Millini et al., 1999).



# CAPITOLO 3 - RISPOSTA DELLE ZEOLITI AL TRATTAMENTO TERMICO

## 3.1 PERCHE' STUDIARE IL COMPORTAMENTO TERMICO DELLE ZEOLITI

Proprietà quali adsorbimento, setacciamento molecolare, scambio cationico e attività catalitica, per le quali le zeoliti sono ampiamente utilizzate nei processi industriali, si manifestano solamente nella forma disidratata/calcinata.

Perciò, capire e prevedere il comportamento termico delle zeoliti è di fondamentale importanza per le loro applicazioni industriali.

## 3.2 CAMBIAMENTI INDOTTI TERMICAMENTE

A temperatura ambiente e in condizioni normali di umidità, una zeolite è costituita da un framework in equilibrio con i cationi compensatori e le molecole d'acqua contenuti all'interno dei suoi canali.

Per effetto del riscaldamento (o per trattamento sottovuoto), le zeoliti vengono sottoposte a diversi tipi di cambiamenti strutturali che comprendono:

- *contrazione del volume della cella elementare*, dovuto al rilascio di molecole d'acqua e/o delle molecole organiche usate come templanti;
- *migrazione dei cationi extraframework*, i quali, perdendo le molecole d'acqua che coordinavano prima della disidratazione, tendono a cambiare sito di coordinazione; in generale, cationi debolmente polarizzanti migrano verso gli O del framework provocando deformazioni degli angoli T – O – T (deformazioni del framework);
- *transizioni di fase ricostruttive o displasive*, associate anche alla formazione di fasi transienti e metastabili;
- *rottura di legami e formazione di nuovi ponti T – O – T*;
- *collasso strutturale*, in cui i ponti T – O – T sono rotti ma la struttura è ancora riconoscibile mediante diffrazione X e mantiene in parte la sua capacità di adsorbimento;
- *structural breakdown*, completa amorfizzazione (o ricristallizzazione), perdita completa della struttura della zeolite quindi perdita delle sue proprietà di adsorbimento.

Alberti e Vezzalini (1984) hanno suddiviso le zeoliti in 3 categorie distinte in base alla risposta del framework al trattamento termico, distinzione in perfetto accordo con quella proposta più recentemente da Bish & Carey (2001):

- *gruppo I o categoria 1*: la disidratazione è completamente reversibile e il riarrangiamento dei cationi extraframework e delle molecole di acqua residuali avviene senza sostanziali modificazioni del framework e del volume di cella;
- *gruppo II o categoria 2*: la disidratazione resta reversibile o quasi completamente reversibile, ma il framework subisce distorsioni importanti con diminuzioni notevoli del volume di cella;
- *gruppo III o categoria 3*: la disidratazione è accompagnata da cambiamenti della topologia del framework in seguito alla rottura dei ponti T – O – T.

Un esempio rappresentativo delle zeoliti che appartengono al *gruppo I* di Alberti e Vezzalini (o categoria 1 di Bish & Carey) è costituito dalla *mordenite*, una pentasil zeolite, ampiamente impiegata in industria, costituita da un doppio sistema di canali delimitati da anelli di 12 e 8 tetraedri.

Essa mostra contrazione del volume di cella molto modesta (~ 1,9%), stabilità termica fino ad elevata temperatura (~ 800°C) (Martucci et al., 2003) e reidratazione perfettamente reversibile.

Studi condotti da Bish & Carey (2001) su di una mordenite naturale proveniente da Custer City e riscaldata sotto vuoto a 300°C hanno messo in evidenza che il campione precedentemente riscaldato e lasciato in condizioni di temperatura ed umidità, rispettivamente, di 23°C e 15% Rh, si reidrata completamente e reversibilmente dopo soli 30 minuti.

La reidratazione non avviene sempre così velocemente per le zeoliti di questo gruppo. L'*analcime*, per esempio, presenta contrazione di volume intorno a 0,6 -1 %, ma i tempi di reidratazione sono estremamente lunghi, stimati di circa 11 anni.

La difficoltà dell'*analcime* a reidratarsi, come confermato anche da una recente analisi "*in-situ*" di Cruciani et al (1999), non è dovuta tanto a distorsioni strutturali permanenti indotte dalla disidratazione quanto piuttosto al sistema di pori con aperture delimitate da anelli di 8 e 6 tetraedri, che non aiutano la diffusione dell'acqua all'interno dei canali.

Le zeoliti del *II e III gruppo* possono subire modificazioni più spinte quali, ad esempio, trasformazioni di fase. La *epilstilbite*, una pentasil zeolite come la mordenite, ma che rispetto a questa presenta una minore stabilità termica (Tcoll ~ 520°C), subisce una transizione di fase di primo ordine intorno ai 300°C (Cruciani et al., 2003). Questa transizione si spiega con l'espulsione dai canali dell'acqua inizialmente legata al Ca, il quale è costretto a formare nuovi legami con gli O

del framework, provocando distorsioni degli angoli T – O – T. A temperature superiori ai 520°C queste distorsioni diventano sempre più accentuate con formazione di angoli stretti, circa 118°C, che secondo Baur & Joswing (1996) sono precursori di un collasso strutturale.

Nelle zeoliti del *gruppo III* si osservano rotture dei ponti T – O – T e migrazione dei cationi in posizione tetraedrica verso nuovi siti con formazione di nuovi poliedri che avranno 3 vertici come nella fase idrata, mentre il nuovo quarto vertice sarà occupato da un O (se questo è condiviso da altri 2 tetraedri) oppure da un ossidrile OH (nel caso in cui non venga condiviso). Questo meccanismo è stato descritto da Taylor (1960) come “migrazione del Si da un tetraedro inizialmente pieno ad uno inizialmente vuoto” e si verifica anche in altri silicati. Alberti e Vezzalini (1984) parlano invece di “*face sharing tetraedra*”.

Al presente, questa trasformazione di fase è stata riscontrata, per le zeoliti allumino-silicatiche, solamente in quelle del gruppo *dell’heulandite (HEU)* e in quelle la cui topologia può essere descritta come una sequenza di stacking di anelli di 6 tetraedri (EAB e Losod).

Tutte le zeoliti del gruppo della HEU, quali heulandite, clinoptilolite, brewsterite, stilbite, barrerite e stellerite appartengono al gruppo III. Esse sono caratterizzate dalla gabbia 4<sup>25</sup>4. L’heulandite naturale a temperature comprese fra i 250-500 °C si trasforma in una fase chiamata B generata dalla rottura dei ponti T – O – T nell’anello a 4 della gabbia 4<sup>25</sup>4, in seguito alla quale solo uno dei due atomi T migra verso una nuova posizione tetraedrica formando un face sharing tetrahedron, l’altro invece rimane vincolato dalla struttura.

Secondo Baur (1992), il *framework* delle zeoliti può essere *flessibile* o *non flessibile* ai cambiamenti delle condizioni fisico-chimiche.

I framework non flessibili sono talmente rigidi che non subiscono modificazioni strutturali apprezzabili o cambiamenti importanti indipendente dalla loro composizione chimica.

I framework flessibili possono essere distinti in “non collassabili” (es. zeolite A, fig. 3.1.b) e “collassabili” (es. natrolite, fig. 3.1.a.). Nella zeolite A, gli angoli centrati su O del framework ruotano in direzione opposte ed in questo modo compensano mutuamente gli effetti distorsivi, mentre nella natrolite tutti gli angoli T – O – T ruotano nella stessa direzione provocando forti distorsioni.

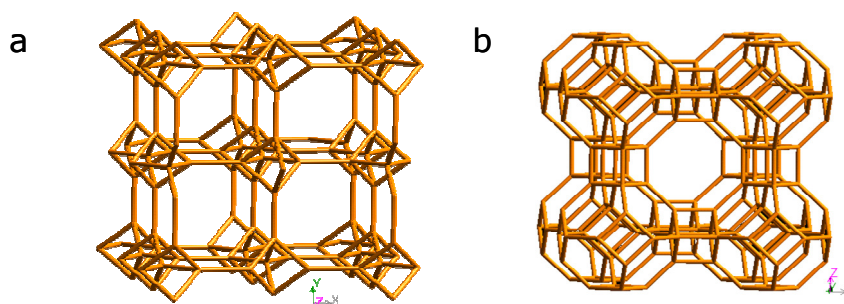


Fig. 3.1. a. Il framework della natrolite. b. Zeolite A.

### 3.3 FATTORI CHE CONTROLLANO IL COMPORTAMENTO TERMICO DELLE ZEOLITI

La disidratazione è un processo complesso e non esistono regole generali che ci consentono di prevedere la stabilità termica di una zeolite. Ad ogni modo, è possibile individuare dei fattori che controllano il comportamento termico e la stabilità delle zeoliti, alcuni dei quali sono:

- a. rapporto Si/Al (e ordinamento Si, Al)
- b. dimensioni e potenziale ionico ( $Z/r$ ) dei cationi scambiabili;
- c. coordinazione dei cationi extraframework dopo la disidratazione;
- d. topologia del framework
- e. fattori estrinseci (pressione d'acqua, durata ed entità del trattamento, condizioni vicine o lontane dall'equilibrio).

a. Come è già stato descritto in precedenza in questa sede, il rapporto Si/Al influenza la stabilità termica, cioè la temperatura alla quale avviene il collasso della struttura. Si è visto che i legami Si-O richiedono un'energia maggiore rispetto a quelli Al-O per essere rotti. Perciò maggiore è il contenuto di Si, maggiore sarà l'energia da fornire per far collassare la struttura, quindi più elevata la  $T_{coll}$  e maggiore la stabilità termica del materiale.

Gli effetti sulla stabilità termica dell'incremento del rapporto Si/Al in zeoliti isostrutturali (zeolite X e Y nelle forme di Na, entrambe con topologia tipo faujasite) sono stati studiati da McDaniel e Maher (1976) e sono mostrati nel grafico sottostante (fig. 3.2):

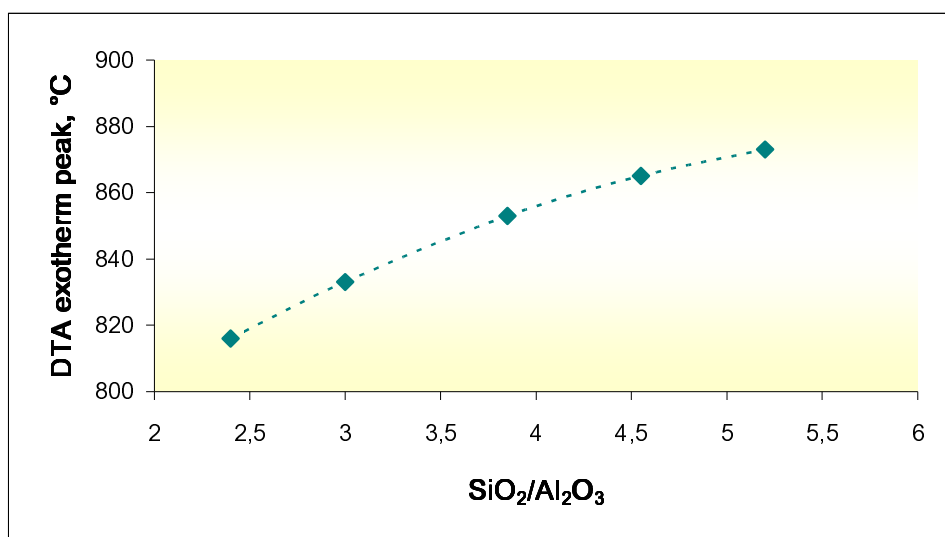


Fig. 3.2 Rapporto molare SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in funzione della temperatura alla quale si registra il picco esotermico che indica amorfizzazione o ricristallizzazione. Si nota come, aumentando il rapporto molare SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da 2,4 a 6, il picco endotermico si sposta verso le alte T, indicando così un aumento della stabilità termica.

E' evidente uno spostamento del picco esotermico (che indica amorfizzazione o ricristallizzazione) di 60°C verso le alte T all'aumentare del rapporto molare SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da 2,4 a 6.

Tuttavia, altri tentativi di correlare la stabilità ed il contenuto di silice in altre zeoliti non è risultato altrettanto convincente, come nel caso della zeolite A (McDaniel e Maher, 1976).

Inoltre, la seguente tabella (tab. 3.1) riportata su di un recentissimo lavoro di Cruciani (2006) mostra chiaramente come alcune zeoliti a basso rapporto SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (quali analcime, natrolite, merlinoite, wairakite, etc) sono più stabili di quelle con rapporto SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> più alto (heulandite, tschernichite, barrierite, etc..).

Tab. 3.1 Tabella nella quale sono messe in relazione la temperatura di collasso (T<sub>coll</sub>), il rapporto Si/Si+Al (che varia da 1 a 0,5), il catione extraframework dominante e il suo potenziale ionico pesato per alcune zeoliti. Essa mostra chiaramente che non è solo il rapporto Si/Al a controllare la stabilità termica. Infatti, zeoliti di tipo heulandite, per esempio, presentano temperature di collasso più basse rispetto a zeoliti quali analcime, natrolite, merlinoite, etc... caratterizzate da un rapporto Si/Al più basso (Cruciani, 2006).

FTC	Zeolite name	T <sub>coll</sub> (°C)	Dominant EF Cation	Si/(Si+Al)	Z/r weight.
(ANA)	Analcime	> 800	Na	0.68	0.14
(ANA)	Wairakite	~910	Ca	0.68	0.15
(BEA)	Tschernichite(B)	≤350	Ca	0.72	0.11
(BIK)	Bikitaite	> 800	Li	0.67	0.16
(CHA)	Chabazite-Na, -Ca	< 800	Na	0.68	0.14
		< 800	Ca	0.68	0.15
(HEU)	Heulandite-K,	> 300	K	0.74	0.10
	-Ca+Na,	< 360	Ca+Na	0.74	0.10
	-Ca+K	> 175	Ca+K	0.78	0.09
	-Sr,	< 270	Sr	0.75	0.11
(ERI)	Erionite	< 750	Ca(K)	0.75	0.10
(LAU)	Laumontite	~850	Ca	0.67	0.15
(MAZ)	Omega-Na+TMA	> 830	Na	0.77	0.11
(MAZ)	Mazzite	≥ 600	K+Ca	0.72	0.15
(MER)	Merlinoite-K	950	K	0.64	0.08
(MOR)	Mordenite-Na+Ca	> 830	Na+Ca	0.85	0.15
(NAT)	Natrolite	775	Na	0.60	0.05
(STI)	Barrerite	> 380	Na	0.78	0.09

E' chiaro, quindi, che ci devono essere anche altri fattori che controllano la stabilità delle zeoliti.

Potrebbe per esempio essere interessante valutare se la stabilità di una zeolite è in qualche modo condizionata dal grado di ordinamento di Si e Al nei tetraedri (per un dato rapporto Si/Al). Molti autori hanno dimostrato che la posizione dei cationi extraframework in zeoliti disidratate è strettamente controllata dalla distribuzione di Al nei siti tetraedrici. Il punto di partenza è che gli

ossigeni del framework la cui forza di legame dai cationi tetraedrici è bassa e/o la cui forza di legame dai cationi extraframework è alta, presumibilmente hanno una maggiore probabilità di ospitare un protone. Questo è vero, ad esempio, per mordenite, ferrierite, chabazite, faujasite e rho. L'esistenza di una stretta correlazione tra ossigeni del framework coordinati a cationi extraframework nelle forme disidratate e quelli legati a siti acidi di Bronsted nelle forme acide delle zeoliti, suggerisce il controllo dell'ordinamento Si/Al in questi.

I possibili effetti della distribuzione Si,Al sulla stabilità termica delle zeoliti non sono stati ancora studiati in maniera sistematica, però Armbruster (1993) ha mostrato che la stabilità termica della heulandite-clinoptilolite è legata alla sostituzione Si,Al. In tutte le heulanditi-clinoptiloliti c'è un arricchimento di Al in nel sito indicato come T2, di conseguenza l'ossigeno O1 che fa da ponte fra T2 e un altro sito tetraedrico non sarà completamente saturato. Questo spiega la forte interazione tra ioni Ca e O1 nella struttura disidratata, che dipende quindi dall'ordinamento dell' Al in T2, ed è la chiave per la comprensione del comportamento termico differente all'interno della serie heulandite-clinoptilolite.

Un altro esempio è costituito dall'epistilbite, la quale presenta la maggiore deformazione per effetto della disidratazione in corrispondenza di T1-O1-T1 e T1-O4-T2 (fig. 3.3) come conseguenza dell'arricchimento di Al in T1 and T2 (Cruciani et al. 2003). Anche in questo caso l'ordinamento potrebbe essere responsabile della bassa stabilità termica di questa zeolite, se rapportata alle pentasil stabili.

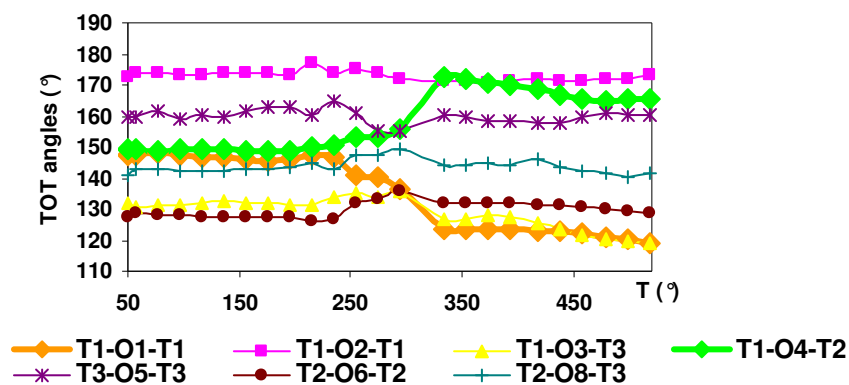


Fig. 3.3. Variazione degli angoli T-O-T in funzione della temperatura nella epistilbite. Si può notare come le maggiori deformazioni si hanno per gli angoli T1-O1-T1 e T1-O4-T2 come conseguenza dell'arricchimento di Al in T1 e T2.

b. Anche i cationi compensatori di carica hanno delle influenze sulla stabilità termica.

*Zeoliti con cationi monovalenti (es.  $K^+$  e  $Na^+$ ) sono generalmente più stabili di quelli bivalenti (es.  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ).* Barrera et al. (2005) hanno mostrato come la stabilità energetica di chabaziti scambiate con cationi diversi aumenti passando dalle forme di Ca a quelle di Li, Na, K, Rb.



Inoltre cationi con raggio ionico maggiore (es.  $K^+$  nella clinoptilolite) impediscono il collasso della struttura in quanto riempiono completamente i vuoti (effetto packing) e quindi contengono l'espansione dei canali, mentre quelli con raggio ionico minore (es.  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) sono troppo piccoli per mantenere i canali espansi (Koyama & Takeuchi, 1977).

Questo suggerisce chiaramente come fondamentali ai fini della stabilità siano la carica ed il raggio ionico e quindi, più in generale, possiamo parlare di un *effetto del potenziale ionico* dei cationi sulla stabilità termica delle zeoliti, essendo questo dato dal rapporto tra carica  $Z$  e raggio ionico.

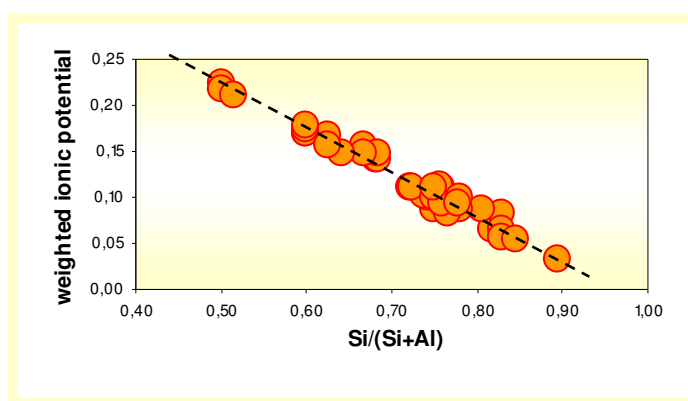


Fig. 3.3. Rapporto fra il potenziale ionico pesato dei cationi e il rapporto Si/Si+Al. Il potenziale ionico pesato viene calcolato dividendo la carica formale del catione per il suo raggio in coordinazione 8 e normalizzando poi per il numero di ossigeni per unità di formula.

La figura (fig. 3.3) illustra la relazione lineare inversa tra il rapporto Si/Al e il potenziale ionico dei cationi.

I valori di quest'ultimo sono presi da un lavoro recente di Cruciani (2006) e calcolati a partire dal rapporto tra carica formale e raggio del catione in coordinazione 8. I valori sono stati poi normalizzati per il numero di ossigeni per unità di formula a cui il contenuto cationico si riferisce.

In linea generale, *favoriscono la stabilità termica cationi a basso potenziale ionico* (cioè con bassa carica e grande raggio).

c. I cationi extraframework, per effetto della disidratazione, perdendo le molecole di acqua che essi coordinavano, sono costretti a muoversi per cercare una nuova configurazione a bassa energia, e a cercare un nuovo ambiente di coordinazione. Di conseguenza, essi si avvicinano agli ossigeni del framework creando nuovi legami con essi e determinando delle distorsioni nei legami T-O-T. Tali distorsioni possono anche portare alla rottura dei suddetti ponti.

E' quindi evidente che i meccanismi di collasso strutturale e/o amorfizzazione sono strettamente associati al tipo di coordinazione che i cationi extraframework assumono dopo la disidratazione. Questo aspetto è particolarmente evidente per le zeoliti di Ca: diversi autori hanno dimostrato che

quando il numero di coordinazione ( $N_c$ ) del catione Ca scende al di sotto di un valore critico (sei o sette), le zeoliti tendono a collassare. E' il caso, ad esempio, della heulandite: Ca da  $N_c = 7$  a  $N_c = 6$  (Armbruster & Gunter, 1991).

d. La geometria del network cristallino gioca sicuramente un ruolo fondamentale sulla stabilità delle zeoliti. Diventa quindi inevitabile esaminare le *relazioni esistenti tra topologia del framework e stabilità termica*. In particolare sono da considerare:

- *densità del framework (FD)*: zeoliti con elevata densità del framework sono generalmente più stabili di quelle con canali più aperti. In linea generale, possiamo dire che calcoli di energia reticolare confermano che una elevata densità del framework conferisce maggiore stabilità alla struttura, a causa dell'accresciuto contributo coulombiano al legame.

“Zeoliti con sistema di canali monodimensionale non permettono una riduzione dei loro parametri di cella per riscaldamento (es. cancrinite e sodalite). Zeoliti con un framework altamente poroso sembrano permettere una “espansione” strutturale dei pori e del sistema di canali per riscaldamento (Tschaufeser & Parker, 1995).

- *valori angolari T-O-T*: framework collassabili o non collassabili
- *gli anelli di tetraedri di forma più regolare sono più stabili di quelli allungati e distorti* (cioè quelli i cui angoli T – O – T sono piccoli, di conseguenza quelli in cui la distribuzione Si, Al è particolarmente disordinata).
- *presenza di specifiche unità o sub-unità strutturali* si associano spesso a zeoliti stabili: anelli o colonne a 5 tetraedri; analogamente all'aumentare del numero di anelli a 4 o 6 che circondano i canali, la struttura diviene più “stiff”, ossia rigida, e spesso non mostra alcuna contrazione dei canali con il riscaldamento.

e. Infine, per completare questa panoramica generale, occorre ricordare che la risposta delle zeoliti al riscaldamento è anche determinata da fattori esterni, tra i quali:

- *pressione di vapor d'acqua*: controlla la temperatura alla quale avviene il rilascio delle molecole di  $H_2O$  dalla struttura ed il grado di perdita. In condizioni di vuoto, in assenza quindi di vapor d'acqua, le temperature di disidratazione sono sensibilmente più basse.
- *durata, velocità ed entità del riscaldamento*
- *condizioni vicine o lontane dall'equilibrio*
- *dimensioni delle particelle*
- ecc.

# CAPITOLO 4 - TECNICHE ANALITICHE

## 4.1. ANALISI CHIMICHE (ICP-MS)

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) è una tecnica per l'analisi elementare che interfaccia una sorgente a plasma accoppiato induttivamente (cioè una torcia ICP) ad uno spettrometro di massa (MS). Essa sfrutta la torcia al plasma per atomizzare ed ionizzare gli analiti nel campione e lo spettrometro di massa per la separazione e la rivelazione degli ioni prodotti.

Si tratta di una tecnica molto sensibile che permette di determinare, in modo accurato e preciso, e con un limitato consumo di campione, gran parte degli elementi della tavola periodica (fig. 4.1), raggiungendo limiti di rilevabilità compresi tra le ppt e le ppm (fig. 4.1).

Essa quindi è estremamente utile nell'analisi di *elementi in traccia o ultratraccia*, ma anche di elementi maggiori a basso numero atomico (come il B) non rilevabili per esempio con fluorescenza a raggi X. Con l'ICP-MS è possibile inoltre effettuare anche l'analisi isotopica.

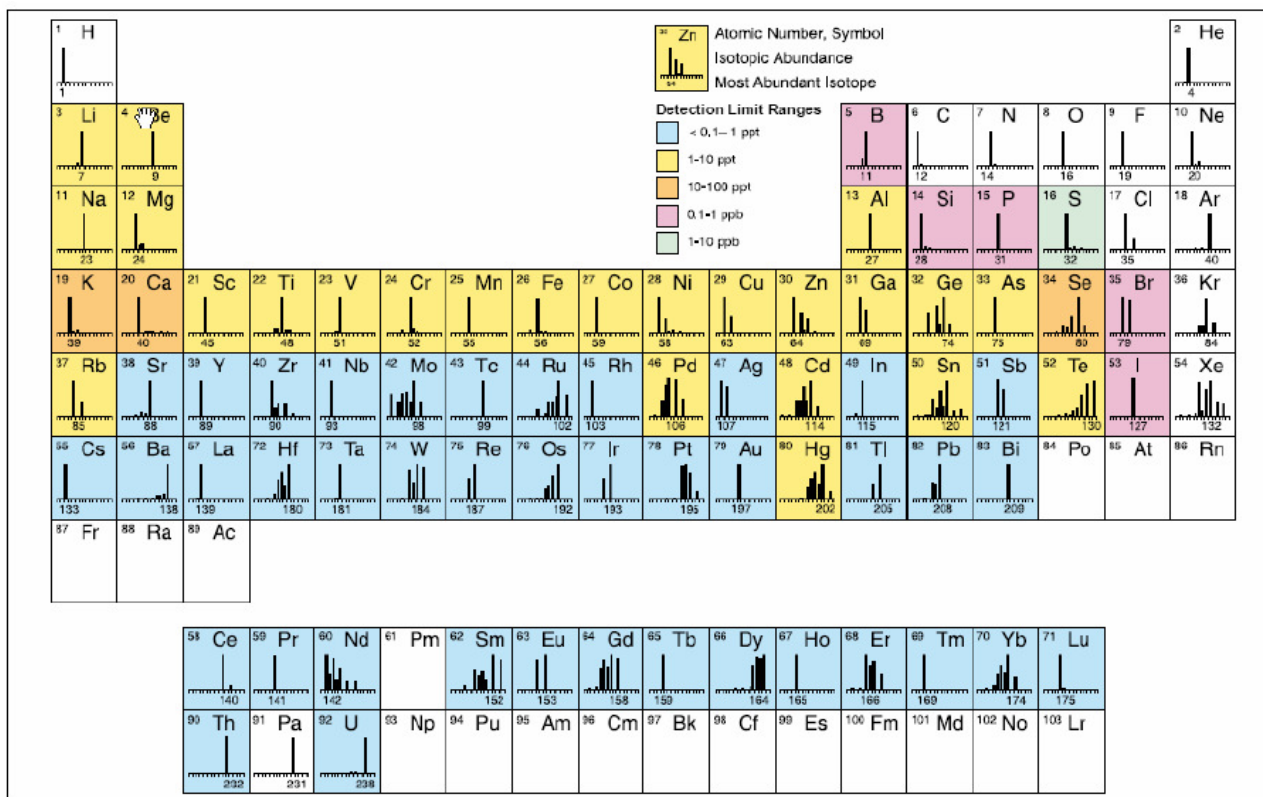


Fig. 4.1. Limiti di rivelabilità degli elementi con ICP-MS.

In un'analisi ICP-MS possono essere distinti cinque steps principali:

1) *introduzione del campione e produzione di aerosol*

L'ICP-MS è in grado di analizzare campioni liquidi, solidi e gassosi. Tuttavia essi possono essere introdotti nella torcia ICP solamente dopo essere stati ridotti sotto forma di *aerosol* fine o gas. Per quanto riguarda i campioni liquidi, l'aerosol viene ottenuto nebulizzando il campione in soluzione. I campioni solidi invece devono essere prima disciolti e poi nebulizzati oppure possono essere convertiti direttamente in aerosol per ablazione laser (laser ablation).

I campioni gassosi vengono inseriti direttamente nella camera di nebulizzazione (spray chamber) (fig. 4.2.a).

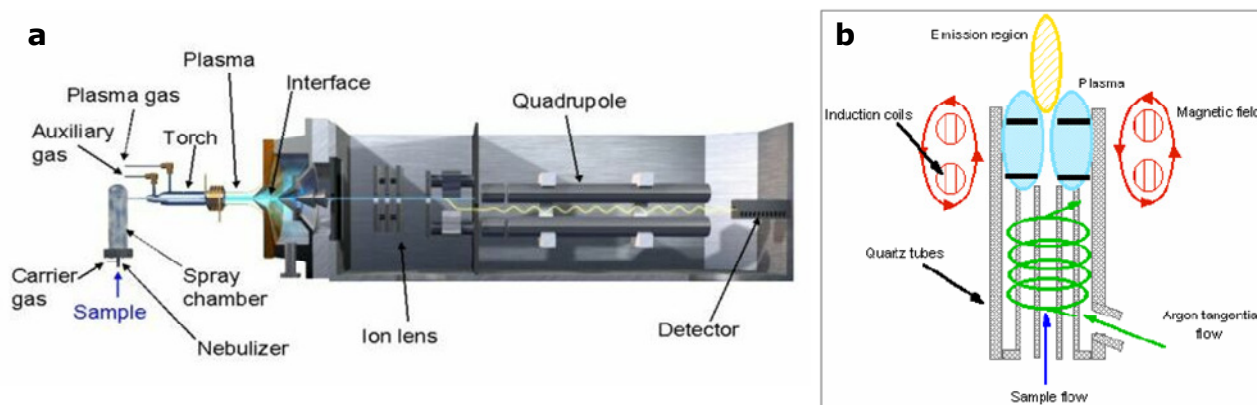


Fig. 4.2. a. Disegno schematico di uno strumento ICP-MS. b. Torcia ICP.

2) *ionizzazione del campione attraverso il plasma ad argon*

L'aerosol così prodotto viene introdotto nel tubo più interno della torcia ICP (fig. 4.2.b) e a contatto con il plasma ad elevatissima temperatura (6000-10000K) viene desolvato. Inoltre, per collisione con elettroni liberi, atomi di Ar e ioni  $Ar^+$ , esso viene atomizzato e ionizzato. Gli ioni che si formano sono prevalentemente ioni positivi monovalenti ( $M^+$ ) anche se possono formarsi anche specie  $M^{++}$ . Inoltre alcuni di questi possono ricombinarsi con altre specie nel plasma producendo specie molecolari stabili o metastabili (es.  $MAr^+$ ,  $M_2^+$ ,  $MO^+$ , ecc...). Ai fini dell'analisi si preferisce la forma monocationica  $M^+$ , pertanto si scelgono le condizioni sperimentali che ne aumentano la produzione a scapito delle altre specie.

3) *trasferimento degli ioni prodotti all'analizzatore di massa*

Il punto cruciale degli ICP-MS è il trasferimento degli ioni prodotti dall'ICP, che lavora a pressione ambiente, allo spettrometro di massa che opera sottovuoto per permettere agli ioni di muoversi liberamente senza collisioni con molecole di aria. Per questo motivo fra la torcia ICP e l'analizzatore di massa è posta un'interfaccia (fig. 4.2.a) all'interno della quale la pressione viene gradualmente ridotta mediante delle pompe rotative e turbomolecolari. Gli ioni ottenuti

vengono fatti passare attraverso l'interfaccia da una serie di aperture (o coni) (fig. 4.2.a), vengono focalizzati da delle lenti ioniche (fig. 4.2.a) e trasferiti all'analizzatore di massa.

#### 4) separazione degli ioni nell'analizzatore di massa

L'analizzatore di massa più utilizzato è quello a quadrupolo (fig. 4.3). Esso è composto da quattro barre metalliche (quadruple rods) disposte come in fig. 4.3. montate in posizione equidistante sulla circonferenza di un cerchio. Alle barre viene applicata una corrente continua (coppie di elettrodi opposti hanno lo stesso potenziale) e a questa viene sovrapposto un potenziale di corrente alternata a radiofrequenza. Questi voltaggi vengono cambiati molto rapidamente e solamente gli ioni con il rapporto massa/carica ( $m/z$ ) adeguato alla radiofrequenza applicata in un determinato istante riescono ad attraversare l'analizzatore e a raggiungere il rivelatore. In questo modo è possibile ottenere molto rapidamente una scansione nel campo delle masse. Per esempio, una singola scansione delle masse da  $m/z = 4$  a 240 può essere raccolta in meno di 0.06s. Per questo motivo l'ICP-MS è spesso considerata un'analisi multielementare simultanea. L'abilità dell'analizzatore di massa di fungere da filtro di ioni sulla base del loro rapporto massa/carica permette all'ICP-MS di fornire anche informazioni isotopiche dal momento che isotopi diversi dello stesso elemento presentano masse diverse.

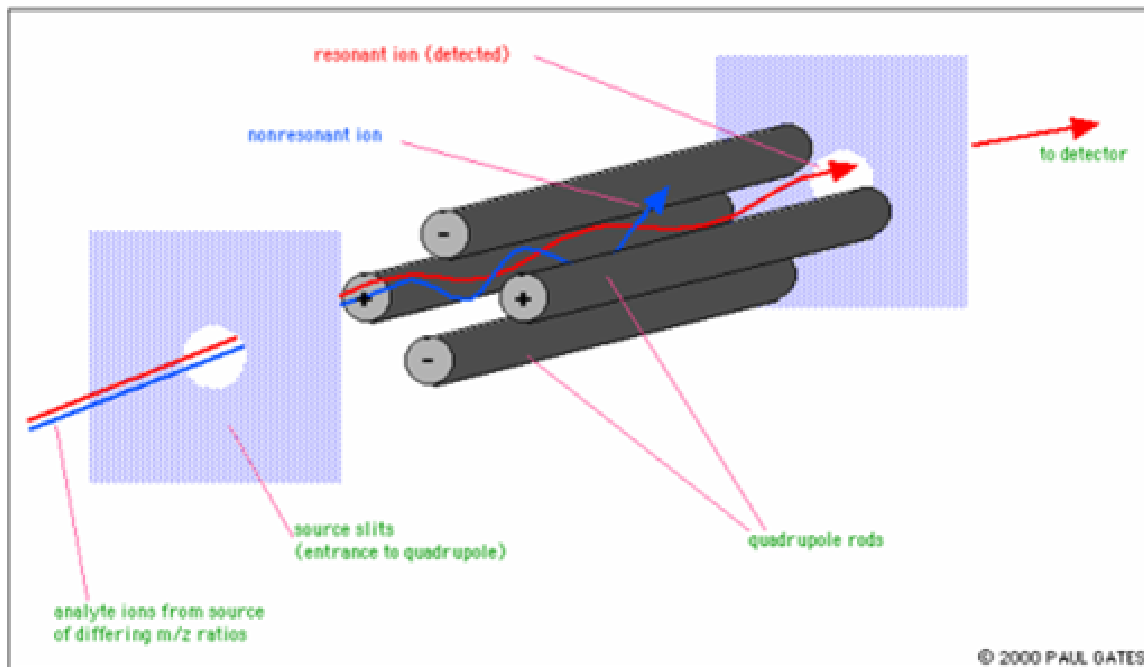


Fig. 4.3. Analizzatore di massa a quadrupolo.

#### 4) rivelazione degli ioni con elettromoltiplicatore

Gli ioni trasmessi dall'analizzatore vengono rivelati attraverso un detector. Il tipo di detector più comune è l'elettromoltiplicatore, un tubo a forma di corno al quale viene applicato un elevato

voltaggio di segno opposto a quello degli ioni da rivelare. Gli ioni che lasciano il quadrupolo vengono perciò attirati sulla superficie del cono. Quando uno ione colpisce l'elettromoltiplicatore vengono emessi elettroni secondari i quali si muovono velocemente nel tubo provocando l'emissione di ioni secondari addizionali registrati come impulso elettrico. L'elettromoltiplicatore è estremamente sensibile e permette la rivelazione di ogni singolo ione. Il numero di ioni che arrivano sul detector è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nella soluzione originaria. In questo modo si ottengono degli spettri costituiti da una serie di picchi isotopici i quali possono essere impiegati sia per misure qualitative sia per quelle quantitative.

L'ICP-MS presenta numerosi vantaggi rispetto ad altre tecniche per l'analisi elementare quali per esempio:

- limiti di rilevabilità inferiori rispetto a AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) e ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy) e quanto meno equiparabili o migliori di quelli tipici della GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) che è comunque una tecnica votata all'analisi monoelementare (tab. 4.1);

Tab. 4.1. Confronto fra i limiti di rilevabilità di varie tecniche spettroscopiche per la determinazione di metalli.

Element	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
As	<0.050	<20	<500	<1
Al	<0.010	<3	<50	<0.5
Ba	<0.005	<0.2	<50	<1.5
Be	<0.050	<0.5	<5	<0.05
Bi	<0.005	<20	<100	<1
Cd	<0.010	<3	<5	<0.03
Ce	<0.005	<15	<200000	ND
Co	<0.005	<10	<10	<0.5
Cr	<0.005	<10	<10	<0.15
Cu	<0.010	<5	<5	<0.5
Gd	<0.005	<5	<4000	ND
Ho	<0.005	<1	<80	ND
In	<0.010	<30	<80	<0.5
La	<0.005	<0.05	<4000	ND
Li	<0.020	<1	<5	<0.5
Mn	<0.005	<0.5	<5	<0.06
Ni	<0.005	<10	<20	<0.5
Pb	<0.005	<20	<20	<0.5
Se	<0.10	<50	<1000	<1.0
Tl	<0.010	<30	<40	<1.5
U	<0.010	<30	<100000	ND
Y	<0.005	<0.5	<500	ND
Zn	<0.02	<1.0	<2	<0.01

ICP-MS, ICP-AES, Flame AAS: Detection limits (defined on the basis of 3 standard deviations of the blank)  
GFAAS: Sensitivity (0.0044 absorbance) measured with 20 µL of sample  
ND: Not determined

- la possibilità di poter maneggiare sia matrici semplici sia complesse con una interferenza di matrice minima grazie all'elevata temperatura della sorgente ICP;
- analisi simultanea multielementare;

- analisi isotopica;
- elevata sensibilità e notevole precisione.

Per questi motivi la tecnica ICP-MS, nonostante sia stata sviluppata specificamente per lo studio delle terre rare negli anni '80, si è diffusa rapidamente anche in altri campi quali scienze ambientali (acque potabili, acque di scarto, acque di falda, terreni, aria), scienza dei materiali (leghe ad alta temperatura, metalli ad alta purezza), medicina (urina e sangue), farmacologia, archeologia, agricoltura, chimica, biologia, etc... Tuttavia la tecnica presenta qualche svantaggio rappresentato dal costo iniziale dello strumento, costi di gestione (argon), necessità di ambienti e reagenti dotati di elevata purezza, interferenze spettrali, limite di contenuto salino (Na), scarsa robustezza (pH, sali).

## 4.2. ANALISI TERMICHE

In accordo con l'International Confederation for Thermal Analysis, (ICTA, ASTM 473-85) per *analisi termiche* s'intende, in generale, un insieme di tecniche che consentono di misurare la *variazione* di determinate *proprietà chimico-fisiche* o *meccaniche* di una sostanza in funzione della temperatura (o del tempo).

A seconda del parametro che viene misurato si possono distinguere vari tipi di analisi termiche (tab. 4.2):

Tab. 4.2. Tipi e finalità delle analisi termiche.

<i>Definizione</i>	<i>sigla</i>	<i>parametro misurato</i>
Analisi termica differenziale	DTA	entalpia
Calorimetria a scansione differenziale	DSC	entalpia
Termogravimetria	TG	massa
Termogravimetria differenziale	DTG	massa
Termodilatometria	TDA	dimensione
Analisi termo-meccanica	TMA	proprietà meccaniche
Analisi termica dei gas emessi	EGA	chimismo
Analisi termica di emanazione	ETA	chimismo
Analisi termica a velocità di reazione controllata	CRTA	proprietà fisico-meccaniche

In qualsiasi tipo di analisi termica, il campione in esame viene sottoposto ad un *programma controllato di temperatura* che può prevedere fasi di riscaldamento, raffreddamento, mantenimento di una temperatura costante (isoterma) o una combinazione di esse. E' molto importante, quindi, definire il *gradiente di temperatura*  $b$  ( $b = dT/dt$ , dove  $T$  = temperatura in °C e  $t$  = tempo in min), cioè come varia la temperatura in funzione del tempo.

Il grafico che si ottiene viene detto *curva di analisi termica* e le caratteristiche di questa curva (quali, ad esempio, cambiamenti di pendenza, discontinuità, picchi) permettono di ottenere informazioni riguardo alle trasformazioni indotte dal trattamento termico nel campione.

Tutti i minerali, infatti, subiscono delle *trasformazioni* quando viene fornita loro energia sotto forma di calore. Questo accade perché la struttura cristallina costituisce un sistema termodinamico che tende sempre a *minimizzare la propria energia libera*  $G$  ( $\Delta G < 0$ ). Qualsiasi processo fisico-chimico è accompagnato da una variazione di energia del sistema in cui esso si svolge. Questa energia viene scambiata con l'ambiente con cui il sistema è posto a contatto sotto forma di calore o di lavoro. Se il sistema ha necessità di assorbire calore dall'ambiente affinché un processo possa avvenire, la reazione si dice *endotermica*; se invece rilascia spontaneamente calore verso l'ambiente



la reazione si definisce *esotermica*. Tipiche reazioni esotermiche ed endotermiche sono riportate in tabella 4.3.

Tab. 4.3. Reazioni esotermiche ed endotermiche.

REAZIONI	
ENDOTERMICHE	ESOTERMICHE
disidratazione	ossidazioni
decomposizione	combustioni
deossidrilazione	trasformazioni strutturali
fusione	ricristallizzazioni
evaporazione	
sublimazione	
trasformazioni strutturali (ricostruttive, displacive)	
trasformazioni magnetiche (demagnetizzazione di sostanze ferromagnetiche)	

I metodi più immediati e più largamente impiegati per una prima caratterizzazione del comportamento termico delle zeoliti sono le analisi termogravimetriche (TG,DTG) e l'analisi termodifferenziale (DTA). Esse sono molto utili in quanto forniscono in maniera rapida una prima informazione riguardo alle trasformazioni dei minerali in temperatura (perdita di H<sub>2</sub>O, di componenti volatili, reazioni di deossidrilazione, di amorfizzazione e ricristallizzazione).

#### 4.2.1. Analisi termogravimetrica (TG) e termogravimetrica differenziale (DTG)

L'analisi termogravimetrica (TG) consente di misurare la variazione di peso ( $\Delta m$ ) subita dal campione durante il riscaldamento. Attraverso la curva TG è possibile quindi determinare la *quantità* delle specie chimiche (acqua, templanti, molecole organiche di varia natura) perse durante il riscaldamento ma anche la loro *natura* in quanto specie chimiche diverse abbandoneranno la struttura a T diverse.

La DTG invece non è altro che la derivata prima ( $dm/dT$ ) della misura precedente che viene calcolata automaticamente durante la misura. Ad ogni reazione che avviene nel campione con perdita in peso, la curva TG mostra un flesso. Quest'ultimo corrisponde ad un massimo nella DTG. La temperatura alla quale si registra il massimo del picco della curva DTG è associata alla velocità massima della reazione di perdita (fig. 4.5).

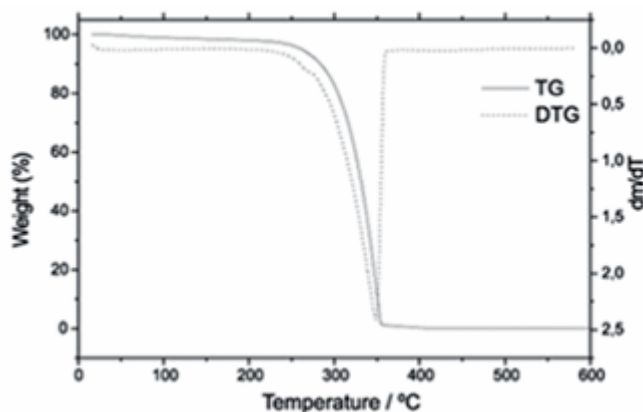


Fig. 4.5. Esempio di curve TG e DTG.

#### 4.2.2. Analisi termodifferenziale (DTA)

L'analisi termica differenziale (DTA) consiste nel misurare la differenza di temperatura fra il campione in esame ed un inerte (solitamente allumina) durante il riscaldamento.

L'*inerte* è un materiale che sottoposto a trattamento termico aumenta la sua temperatura ( $T_i$ ) in funzione del gradiente termico impostato, ma non subisce trasformazioni di alcun genere (né endotermiche né esotermiche). La temperatura del materiale reagente ( $T_c$ ) è invece la stessa dell'inerte (per cui  $\Delta T = T_c - T_i = 0$ ) fino a che non avviene una qualche reazione. In particolare, se nel campione avviene una reazione endotermica, ci sarà una variazione negativa della temperatura fra campione ed inerte ( $\Delta T < 0$ ) perché il calore assorbito non viene speso per innalzare  $T$  ma per far sì che la reazione possa avvenire. Quando si verifica una reazione esotermica, invece, la differenza di temperatura fra inerte e materiale reagente sarà positiva ( $\Delta T > 0$ ).

Un grafico DTA, cioè  $\Delta T$  in funzione di  $T$ , sarà quindi teoricamente costituito da una linea retta di base ( $\Delta T = 0$ ) dalla quale si dipartono dei *picchi endotermici ed esotermici*, in corrispondenza delle temperature di reazione (fig. 4.6).

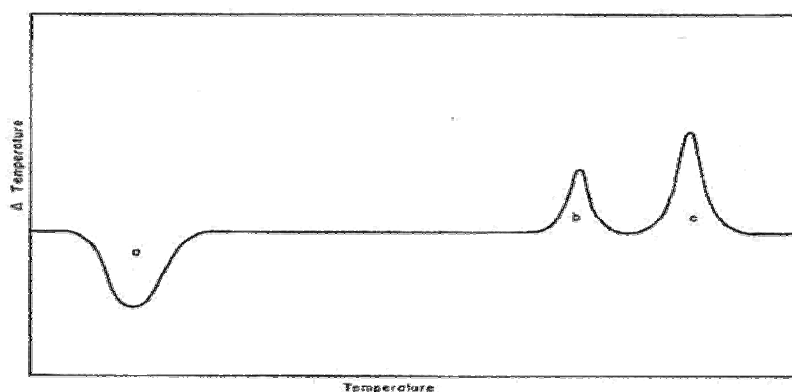


Fig. 4.6. Esempio di curva DTA ( $\Delta T$  in funzione di  $T$ ) nella quale è possibile distinguere un primo picco endotermico (a) e due successivi picchi esotermici (b e c), il primo dei quali è associato al collasso della struttura e l'altro alla ricristallizzazione.

Per un dato gradiente termico, un picco sarà tanto più allargato quanto più la reazione è lenta. Sarà invece tanto più intenso quanto più grande è il gradiente termico (alta velocità di riscaldamento).

La *posizione dei picchi* fornisce indicazioni sul *tipo di componenti* presenti nel campione perché ogni sostanza comincia a sviluppare le proprie reazioni a temperature caratteristiche.

L'*area sottesa dal picco* è proporzionale all'energia assorbita o sviluppata dalla reazione e rivela tendenzialmente la *quantità* delle componenti reagenti.

La figura 4.6 rappresenta il tipico grafico DTA di una zeolite nel quale si possono riconoscere:

- un primo picco endotermico al quale si associa il rilascio di acqua (disidratazione) e di altre specie volatili come  $\text{NH}_3$  e templanti organici, se presenti (calcinazione);
- un primo picco esotermico che indica il collasso della struttura cristallina verso una fase amorfa (amorfizzazione);
- un secondo picco esotermico che segnala la ricristallizzazione in una nuova fase.

Questa assunzione, però, non vale sempre come regola generale. Esposito et. al. (2004) hanno messo in evidenza come in zeoliti con struttura tipo FAU (X, LSX) scambiate con Ba, la posizione del primo picco esotermico è da interpretare come risultato della ricristallizzazione da fase amorfa dopo il collasso. Inoltre non sempre le zeoliti mostrano un picco esotermico associato alla ricristallizzazione.

Attraverso l'analisi DTA è possibile quindi determinare le temperature alle quali avvengono la disidratazione/calcinazione e l'amorfizzazione e/o ricristallizzazione e quindi la stabilità termica del materiale.

Nonostante le analisi termiche siano dei metodi semplici ed immediati, esse non consentono di ottenere informazioni strutturali riguardo ai cambiamenti indotti dalla temperatura e per motivo vengono spesso accoppiate a misure di diffrazione X.

### **4.3. DIFFRAZIONE DA POLVERI RISOLTA NEL TEMPO CON SORGENTI NON CONVENZIONALI**

Le tecniche diffrattometriche sono state e rappresentano tutt'oggi un punto di riferimento per la caratterizzazione strutturale della zeoliti. I recenti sviluppi raggiunti nell'applicazione della diffrazione da polveri con raggi X dotati di rivelatori areali o con luce di sincrotrone hanno avuto un forte impatto nell'ambito degli studi strutturali.

Le misure effettuate in luce di sincrotrone sono probabilmente il metodo migliore per studiare il comportamento termico dei minerali. La luce di sincrotrone costituisce infatti la sorgente ideale in quanto è caratterizzata da:

- elevata brillantezza
- bassa divergenza del fascio uscente
- variabilità in modo continuo in un ampio intervallo di energia
- polarizzazione naturale del fascio uscente.

L'elevata intensità e la bassa divergenza del fascio uscente consentono di ottenere un'elevata risoluzione in esperimenti in diffrazione da polveri, aumentando così la quantità di informazioni ricavabili da un profilo di diffrazione da polveri. Altri vantaggi offerti dall'utilizzo della radiazione di sincrotrone sono: a) la possibilità di monitorare transizioni di fase con piccole variazioni nelle dimensioni e nella forma della cella unitaria; b) la fattibilità di esperimenti risolti in tempo in intervalli temporali dell'ordine dei millisecondi; c) intensità diffratte generalmente deboli possono essere rilevate in tempi relativamente brevi con buon rapporto segnale/rumore.

L'utilizzo di questa tecnica per studiare il comportamento termico dei borosilicati oggetto di studio di questa tesi è stato fondamentale in quanto, nonostante le analisi termiche siano dei metodi semplici ed immediati, esse non consentono di ottenere informazioni strutturali riguardo ai cambiamenti indotti dalla temperatura, quali ad esempio variazioni dei parametri di cella, deformazioni subite dal framework zeolitico, migrazione dei cationi extraframework, cambiamenti della coordinazione del boro, effetti prodotti dalla degradazione dei templanti. In particolare, l'interesse principale di misure risolte nel tempo, rispetto alla loro controparte statica, risiede nella possibilità di indagare processi che evolvono nel tempo (fig. 4.7).

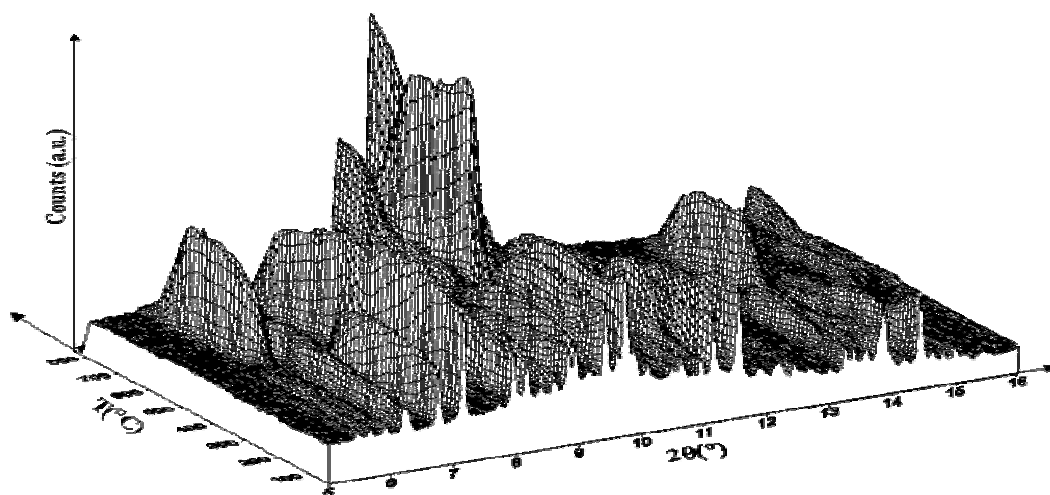


Fig. 4.7. Serie di profili di diffrazione in funzione del temperatura

Un'acquisizione dati molto rapida consente di registrare le trasformazioni strutturali e/o microstrutturali che intervengono in campioni cristallini in funzione di una perturbazione esterna

(temperatura, pressione, specie reattive). Esperimenti risolti nel tempo permettono di: a) identificare fasi transienti; b) indagare il meccanismo strutturale delle trasformazioni di fase che possono intervenire in un processo; c) studiare le cinetiche delle trasformazioni.

Sfruttando le potenzialità della radiazione di sincrotrone e della diffrazione da polveri, l'informazione strutturale può essere raccolta in tempi brevissimi. Sottoponendo a riscaldamento continuo un campione in polvere e registrandone contemporaneamente il profilo di diffrazione, ogni cambiamento nelle posizioni e nelle intensità di picchi di diffrazione, conseguenti alle trasformazioni in atto per effetto del riscaldamento, vengono registrati in modo continuo. Questo è realizzabile con l'impiego di rivelatori areali come l'imaging plate (IP), i cui principali vantaggi sono:

- a) elevata DQE (Detective Quantum Efficiency), con valori superiori all'80% per raggi X nell'intervallo di energia 8-20 KeV e per assorbimenti di  $10^2$ - $10^5$  fotoni per  $100 \mu\text{m}^2$  di area. Questo effetto è possibile grazie all'alta assorbenza dei fosfori ed al bassissimo fondo intrinseco;
- b) ampio intervallo dinamico. Può arrivare a valori di  $1:10^{15}$  fotoni di raggi X su  $100 \mu\text{m}^2$  di area, nettamente superiore rispetto ad altri rivelatori ad integrazione come le comuni pellicole. L'intensità relativa della luminescenza mantiene una buona linearità rispetto al conteggio dei fotoni incidenti sull'intero intervallo dinamico, con un errore minore del 5%. La capacità dell'IP di gestire alte dosi di raggi X lo rende adatto nell'utilizzo con radiazione di sincrotrone, contrariamente ai rivelatori multiwire per i quali si verificano fenomeni di saturazione;
- c) buona risoluzione spaziale. La risoluzione spaziale intrinseca è di  $150 \mu\text{m}$  FWHM (full width at half maximum), comparabile con quella di una pellicola, ma superiore rispetto ai rivelatori multiwire;
- d) flessibilità del supporto.

L'uso combinato di raggi X ad alta intensità da radiazione di sincrotrone e del rivelatore areale imaging-plate (fig. 4.8) ha reso attuabile la raccolta di dati in tempi rapidissimi, con il chiaro vantaggio di poter effettuare esperimenti in diffrazione da polveri risolti nel tempo. Va ricordato, comunque, che la risoluzione ottenuta con rivelatori areali è generalmente inferiore rispetto alla risoluzione spaziale ottenibile da esperimenti in alta risoluzione con rivelatori singoli combinati con cristalli analizzatori o collimatori.

L'imaging-plate viene chiamato anche pellicola elettronica perché funziona secondo il principio della pellicola fotografica. Esso infatti è costituito da un supporto plastico flessibile con spessore di 0.5 mm ricoperto da uno strato di microcristalli di alogenuri di bario drogati con europio ( $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ ) che fungono da fosfori immersi in una matrice organica. I fosfori sono fotostimolabili

e quando i raggi X incidono sull'imaging-plate, gli elettroni nella banda di valenza acquisiscono energia sufficiente per portarsi nella banda di conduzione con conseguente ossidazione di  $\text{Eu}^{2+}$  ad  $\text{Eu}^{3+}$ . Maggiore sarà il numero di elettroni eccitati maggiore sarà il numero di fotoni assorbiti e quindi più grande sarà l'intensità rivelata

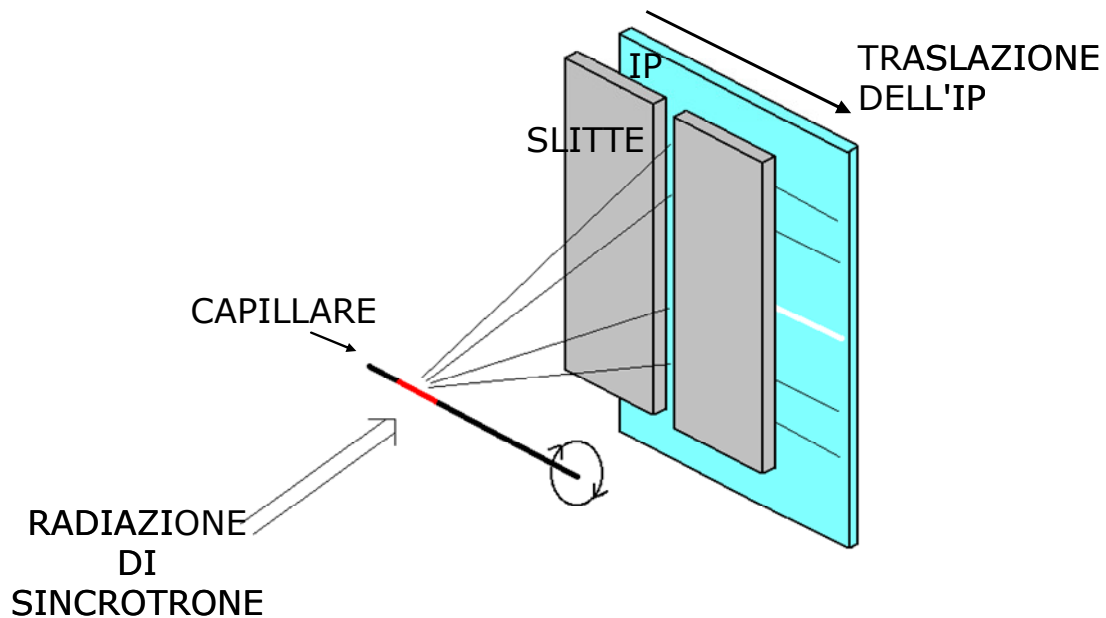


Fig. 4.8. Schema della geometria sperimentale dell'Imaging-plate traslante.

I rivelatori areali tipo IP consentono di registrare simultaneamente i raggi diffratti da un intero piano reticolare eliminando così il problema del tempo morto di conteggio dei rivelatori a gas. Inoltre l'uso dell'IP riduce l'effetto di allargamento dei picchi causato dalle alte intensità e il rumore elettronico. Tra gli svantaggi vi sono l'impossibilità di osservare direttamente il profilo di diffrazione durante l'acquisizione, i tempi morti per la scansione e la pulitura dell'IP, la risoluzione inferiore.

## CAPITOLO 5 - BORO-ZSM-5

### 5.1. INTRODUZIONE

La ZSM-5 (Zeolite Socony-Mobil#5), topologia del framework tipo MFI (Mobil Five), è una delle più studiate fra le pentasil zeoliti. Essa è stata sintetizzata per la prima volta alla fine degli anni '70 presso i laboratori della Mobil (Kokotailo et al., 1978) ed è fra i materiali solidi microporosi più utilizzati nel campo della catalisi eterogenea. La recente scoperta di una zeolite naturale con struttura di tipo MFI (mutinaite, Vezzalini et al. 1997) rende questa struttura rilevante anche dal punto di vista mineralogico. L'alta densità del framework ( $18.4T/1000\text{\AA}^3$ ) e lo sviluppo non rettilineo dei canali producono una marcata selettività alla forma. L'elevata stabilità termica e la forte acidità ne consentono l'utilizzo in reazioni di cracking degli idrocarburi. La sua acidità inoltre può essere opportunamente controllata attraverso la sostituzione isomorfa di silicio con altri elementi trivalenti (es. B, Al, Ga) o tetravalenti (Ti, Ge, Zn) e può quindi essere adattata alle diverse reazioni. L'incorporazione di B nel framework tipo MFI è stata riportata per la prima volta da Taramasso et al. (1980). Il materiale ottenuto, chiamato BOR-C, si è mostrato più efficiente rispetto al corrispondente alluminosilicato nel cracking del metil-tert-butil-etero (MTBE) in metanolo ed isobutene e questa proprietà è stata sfruttata per purificare flussi di isobutene contenenti normal-butene.

### 5.2. STRUTTURA E CHIMISMO

La struttura della ZSM-5 può essere costruita a partire da due SBU (Secondary Building Unit) del tipo 5-1, o, in alternativa, da unità T12 (fig. 5.1 in neretto), costituite cioè da 12 tetraedri. Applicando all'unità T12 operazioni di rotoinversione binaria ( $2_1$ ) si ottengono delle catene infinite parallele alla direzione  $c$  (fig. 5.1.A).

Le catene si uniscono fra loro a costituire dei fogli che si sviluppano nel piano  $bc$  e che vengono chiamati *pentasil layers* (fig. 5.1 B e C). In questi fogli catene vicine sono legate da un'operazione di riflessione ( $m$ ).

Layers successivi sono connessi fra loro lungo  $a$  e sono legati da un'operazione di inversione ( $i$ ) (fig. 5.1 D).

Il framework risultante è caratterizzato da un doppio sistema di canali: uno sinusoidale che si estende lungo la direzione  $[100]$  (fig. 5.2) e l'altro rettilineo che corre lungo la direzione  $[010]$  (fig. 5.3). Entrambi questi canali sono delimitati da anelli a 10 tetraedri (fig. 5.4).

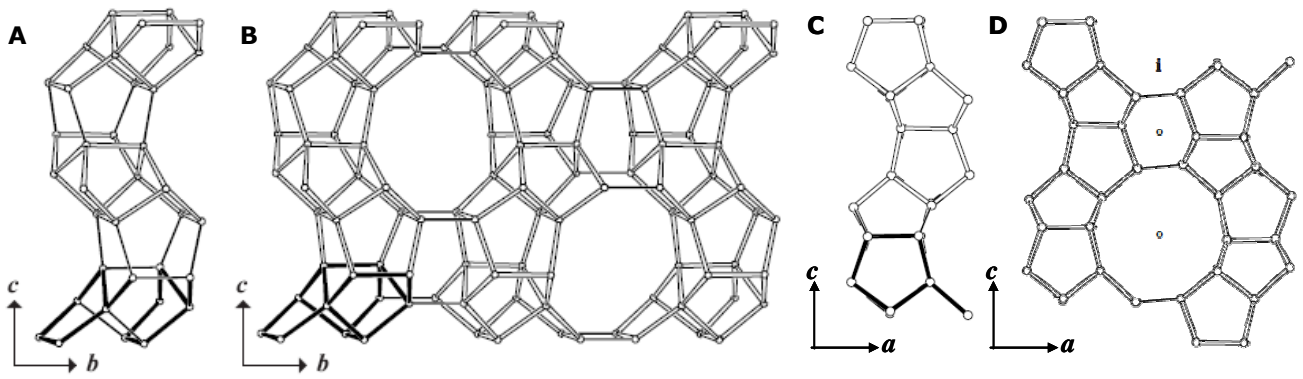


Fig. 5.1.A. Catene di unità T12 viste lungo  $a$ . In neretto è evidenziata l'unità T12. B. Pentasil layer visto lungo  $a$ . C. Pentasil layer visto lungo  $b$ . D. Connettività dei layers lungo  $a$  per operazione di inversione ( $i$ ).

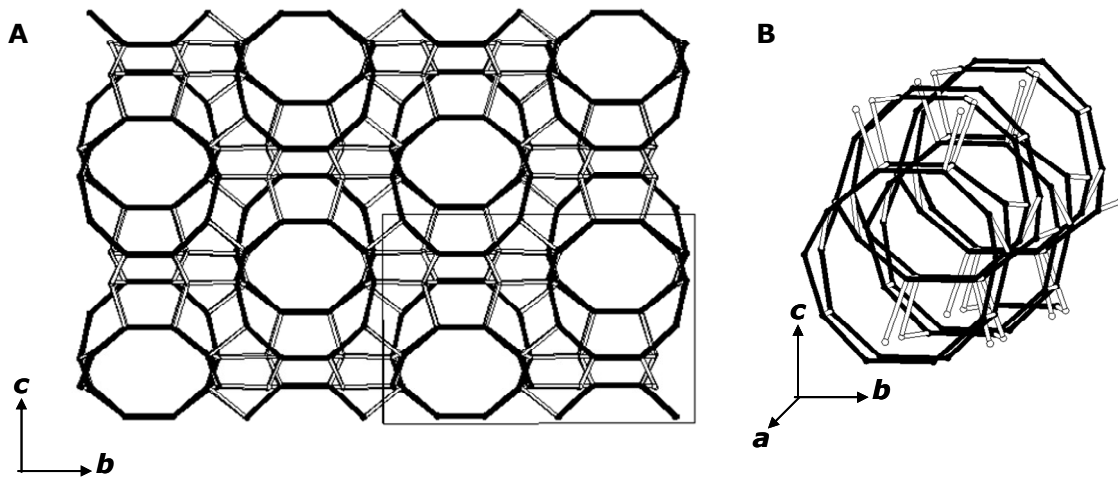


Fig. 5.2. A. Proiezione della struttura lungo  $a$ . In neretto sono evidenziati gli anelli a 10 T che delimitano il canale sinusoidale. B. Canale sinusoidale visto lungo  $a$ .

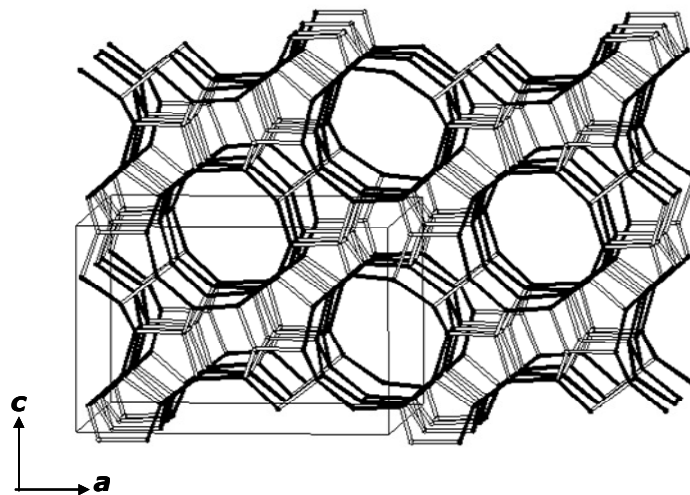


Fig. 5.3. Canale rettilineo che si estende lungo la direzione  $[010]$ . In neretto sono evidenziati gli anelli a 10 T che delimitano il canale stesso.



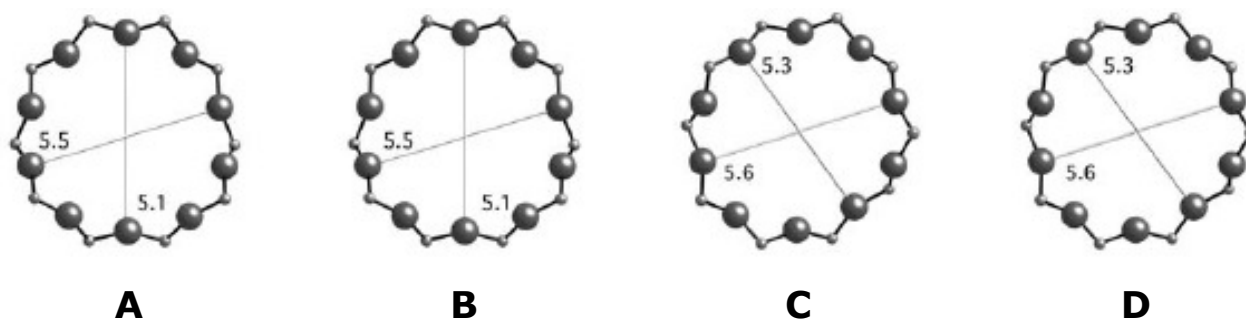


Fig. 5.4. A e B. Anelli a 10 T che delimitano il canali sinusoidale. C e D. Anelli a 10 T che definiscono quello rettilineo.

Una formula per la ZSM-5 potrebbe essere così scritta:



Per rapporti Si/Al maggiori di 150-200 si parla di silicalite-1, mentre per rapporti più bassi si parla di ZSM-5 in senso stretto. Oltre all'alluminio, parte del silicio può essere sostituito anche da altri metalli quali As (Bhaumik et al., 1995), B (Taramasso et al., 1980), Ga (Awate et al., 1992), Fe (Milanesio et al., 2003), Ti (Milanesio et al., 2003), Li (Park et al., 2004), Mn (Tusar et al., 2003), Zr (Bhange et al., 2007), Ge (Lopez et al., 1990), etc... Recentemente è stato riportato anche un organofosfato avente topologia di tipo MFI (Venkatathri et al., 2008). Inoltre presenta topologia di tipo MFI anche la mutinaite, una zeolite naturale scoperta alla fine del secolo scorso (Vezzalini et al. 1997). Cationi monovalenti (es. Li, Na, K, Rb, Tl, Mentzen, 2007; Cs, Mentzen et al., 2006) o cationi bivalenti (es. Cu, Dalconi et al., 2006) e/o protoni ( $\text{H}^+$ ) controbilanciano il difetto di carica nel framework dovuto a sostituzioni isomorfe del Si con cationi tetraedrici eterovalenti.

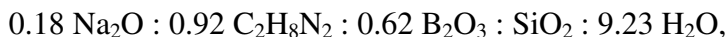
### 5.3. SIMMETRIA REALE E SIMMETRIA TOPOLOGICA

La più alta simmetria possibile per la topologia tipo MFI è quella rombica *Pnma*. Essa viene assunta, per esempio, dalla ZSM-5 sintetizzata con TPA (tetrapropilammonio) e con un rapporto silice/allumina  $70 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3000$  (Wu et al. 1979), dalla B-ZSM-5 (Perego et al., 2003), nonché dalla silicalite sintetizzata in presenza di titanio (TS-1) e ferro (FeS-1) (Milanesio et al., 2003), gallio (GaS-1) e boro (BS-1) (Palin et al, 2003).

Da un punto di vista cristallografico tutte le zeoliti sintetiche di tipo MFI mostrano una transizione di fase polimorfica da rombica a monoclina  $P2_1/n$ . La temperatura di transizione ed il meccanismo sono strettamente legati alla composizione e alla densità dei difetti del framework tetraedrico e alla natura e alla quantità delle molecole assorbite nei canali zeolitici (Artioli et al., 2000).

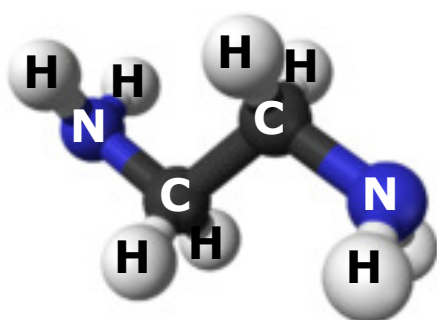
#### 5.4. B-ZSM-5: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE (ICP-MS, TG, DTA)

Il campione di B-ZSM-5 utilizzato in questo lavoro di tesi è stato ottenuto per sintesi idrotermale, condotta in autoclave a 165°C per 18 giorni, a partire da un gel, la cui composizione, espressa in rapporti molari, è



dove  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  = etilendiammina (EN) ossia il templante.

L'etilendiammina presenta una geometria planare con una tipica forma a zig zag (fig. 5.5). Gli atomi di azoto e di carbonio all'interno della molecola sono disposti secondo la sequenza N-C-C-N e a ciascun atomo è legata una coppia di atomi di H.



<b>Nome IUPAC</b>	<b>1,2-diaminoetano</b>
<b>Peso molecolare</b>	<b>60.10 g/mol</b>
<b>Formula molecolare</b>	<b><math>\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2</math></b>

Fig. 5.5. A sx è mostrata la molecola dell'etilendiammina. In tabella sono riportate alcune proprietà della molecola oltre al suo nome IUPAC.

La polvere così ottenuta è stata caratterizzata attraverso:

- 1) *analisi chimiche effettuate in plasma-massa (ICP-MS);*
- 2) *analisi termiche (TG, DTG, DTA);*
- 3) *analisi in diffrazione X da polveri a temperatura ambiente (XRPD);*
- 4) *misure "in-situ" risolte nel tempo mediante diffrazione da polveri con luce di sincrotrone.*

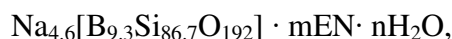
Le analisi chimiche, termiche e quelle in diffrazione X a temperatura ambiente sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, mentre quelle "in-situ" risolte nel tempo sono state eseguite presso la linea GILDA (General purpose Italian beamLine for Diffraction and Absorption) del sincrotrone di Grenoble (ESRF).

Le analisi chimiche sono state eseguite attraverso uno spettrometro ICP-MS serie X della Thermo. I campioni in polvere, accuratamente pesati (circa 0.1 grammi), sono stati portati in soluzione attraverso un attacco acido in sistema aperto a più riprese. Gli acidi utilizzati sono stati l'acido fluoridrico (HF), necessario per sciogliere i silicati, e l'acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ). Ad ogni ripresa la quantità di  $\text{HNO}_3$  è stata incrementata rispetto a quella di acido fluoridrico fino a che l'ultima ripresa è stata effettuata solo con acido nitrico. In questo modo è stato possibile eliminare qualsiasi residuo di HF dannoso per la vetreria dello strumento. Gli acidi utilizzati sono tutti Merck suprapure. Dopo il primo attacco acido, la soluzione è stata trattata con ultrasuoni per far in modo

che tutte le superfici dei granuli della polvere si bagnassero e che quindi venissero a contatto con gli acidi. Dopo ogni attacco acido, la soluzione è stata lasciata su piastra calda fino ad incipiente secchezza. I residui così ottenuti sono stati portati a volume in matracci da 100 ml con acqua di grado milliQ (18.2 MΩ di resistività). Dal momento che il B nei campioni studiati rappresentava un elemento maggiore e non in traccia, si è resa necessaria un'ulteriore diluizione, prelevando un ml della soluzione ottenuta mediante attacco e portandola nuovamente a volume in un matraccio da 100 ml. La diluizione finale dei campioni è così risultata di circa 100000 volte. Alle soluzioni è stata aggiunta una soluzione multielementare di rodio e renio come standard interni per controllo e per la deriva strumentale. E' stato preparato inoltre un bianco procedurale adottando le stesse modalità impiegate per la preparazione dei campioni.

Le analisi termiche sono state condotte fino alla temperatura massima di 900°C con un gradiente di riscaldamento di 5°C/min sotto un costante flusso d'aria attraverso una bilancia termogravimetrica STA 409 LUXX R della Netzch.

Le analisi chimiche ICP-MS hanno stabilito che il contenuto di B e Na è pari a 1.49% e 1.57% wt rispettivamente. La formula chimica dedotta sulla base dei risultati ottenuti può quindi essere così scritta:



dove  $m = n^\circ$  molecole di etilendiammina (EN)/u.c. e  $n = n^\circ$  molecole d'acqua/u.c.. Dal momento che sia l'etilendiammina sia l'acqua vengono espulse per trattamento termico, la loro quantità può essere determinata sulla base della perdita in peso della TG. I risultati delle analisi termogravimetriche (fig. 5.6.a) mostrano che la perdita in peso complessiva è pari a -15.4%.

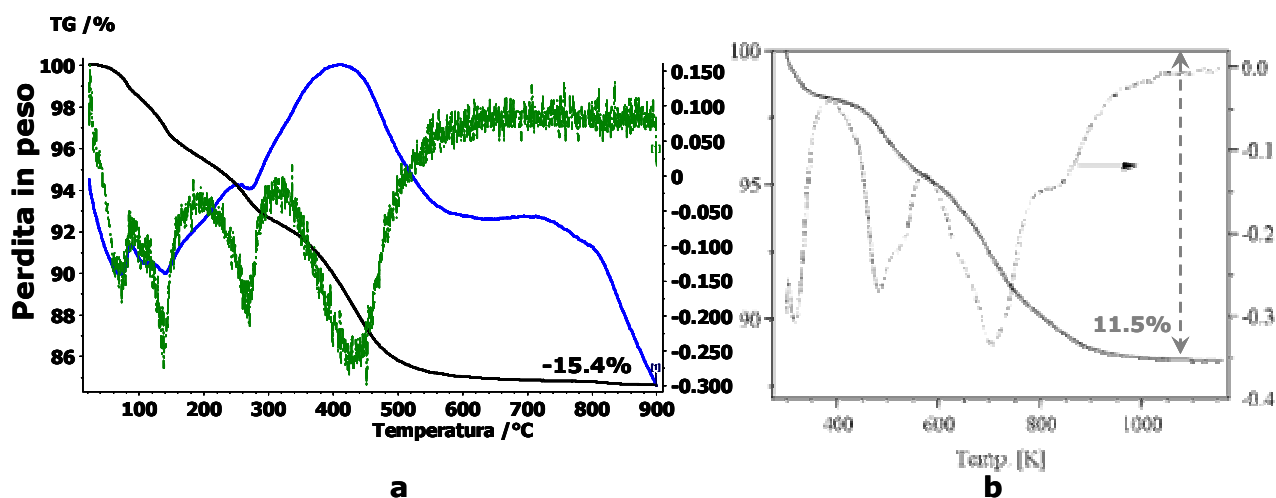
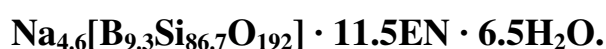


Fig. 5.6. Analisi termiche (a) per la B-ZSM-5 e (b) per la B-ZSM-5 di Perego et al. (2003). Nella fig. a, in nero è riportata la curva TG, in blu la DTA ed in verde la DTG. La perdita in peso complessiva è del -15.4%. Nella fig. b, la TG è rappresentata con linea continua, mentre la DTG con linea tratteggiata. La perdita in peso è del -11.5%.

Per poter discriminare il contributo alla perdita in peso dovuto all' EN da quello legato all'acqua si è ricorsi al rapporto Na/EN nel gel di sintesi. In questo modo sono state trovate 11.5 molecole di EN/u.c. che corrispondono ad una perdita in peso del 10.2%. La restante perdita in peso del 5.2% è da associare solo in parte all'allontanamento dalla struttura di acqua strutturale, ossia presente come specie extraframework (circa 2%). Infatti, come si può notare dalla fig. 5.6.a., sia la curva DTA sia la curva DTG registrano a bassa temperatura due picchi endotermici e la corrispondente perdita in peso (pari a circa il 3%) è da attribuire piuttosto a molecole d'acqua e/o molecole organiche trattenute sulla superficie con deboli legami.

La formula chimica completa è qui sotto riportata:



Il contenuto di EN/u.c. così determinato corrisponde ad un riempimento quasi completo dei pori della ZSM-5 da parte dell'EN (Zanardi et al., 2002) e ad un contenuto massimo di boro pari a 23 a.u.c. se tutta l'etilendiammina fosse diprotonata. Nel nostro caso però la quantità di etilendiammina incorporata nei canali è maggiore di quella richiesta per compensare la carica negativa del framework. Inoltre abbiamo anche il sodio che porta 4.6 cariche positive e quindi solo 4.7 cariche negative possono essere compensate dall'etilendiammina. Ciò significa che solo 2.5 molecole di etilendiammina possono essere diprotonate e che le 9 rimanenti sono neutre.

Dal confronto fra le fig. 5.6 a e b si può notare che i risultati delle analisi termogravimetriche sono in buon accordo con quelli riportati da Perego et al. (2003) per un campione di B-ZSM-5 sintetizzato con lo stesso template ma privo di sodio (fig. 5.6.b). In quest'ultimo la perdita in peso è minore, ma è giustificata dalla minore quantità di etilendiammina incorporata all'interno dei canali (7.28 EN/u.c. rispetto a 11.5). Confrontando le due figure, inoltre, si nota una buona corrispondenza delle posizioni dei picchi della DTG.

## 5.5. RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTO RIETVELD A $T_{AMB}$ CON SORGENTE CONVENZIONALE

La caratterizzazione XRPD preliminare a temperatura ambiente è stata effettuata attraverso un diffrattometro Bruker AXS D8 dotato di rivelatore allo stato solido (Sol-X detector) e montando il campione su di una basetta di alluminio da 0.75 mm con la tecnica del caricamento laterale. La raccolta dati è stata eseguita adottando le seguenti condizioni sperimentali: radiazione incidente Cu- $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ , fenditure divergenti e di antiscattering 0.6 mm, fenditure riceventi 0.1 mm, intervallo angolare  $3^\circ - 130^\circ 2\theta$ , step =  $0.02^\circ$ ; time/step = 29 s. Dall'analisi del pattern di diffrazione raccolto si osserva come il campione sia dotato di un buon grado di cristallinità e di purezza (fig. 5.7).

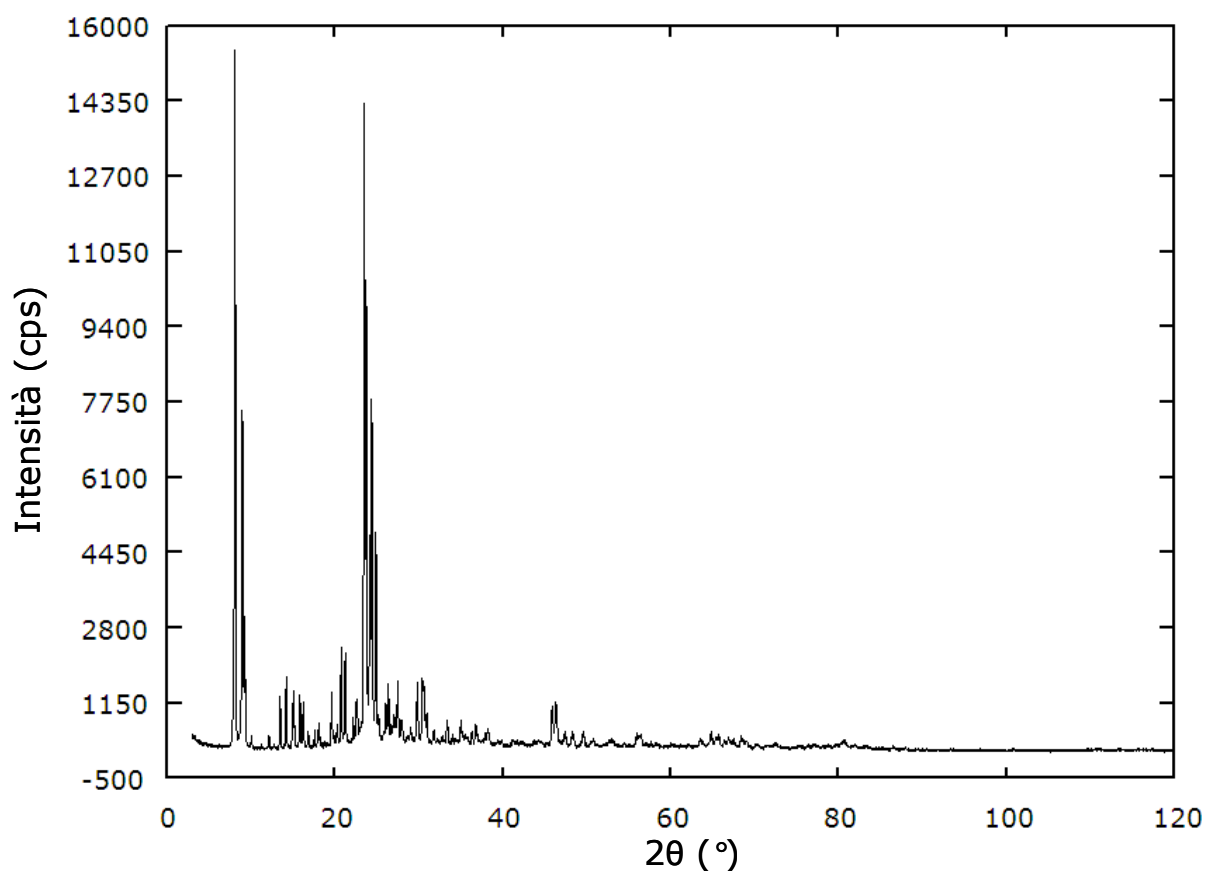


Fig. 5.7. Pattern di diffrazione RX del campione di B-ZSM-5 raccolto a  $T_{amb}$  con sorgente convenzionale.

Sui dati raccolti a temperatura ambiente con il diffrattometro Bruker è stato eseguito un affinamento strutturale con metodo Rietveld utilizzando il programma GSAS (Larson & Von Dreele, 1994) dotato di interfaccia grafica EXPGUI (Toby, 2001). Esso è stato condotto nel gruppo spaziale  $Pnma$  partendo dal sistema di coordinate atomiche riportato da Perego et al. (2003) per un campione di B-ZSM-5 sintetizzato con etilendiammina (lo stesso template impiegato nella sintesi del nostro campione). Il profilo di diffrazione è stato descritto attraverso una funzione pseudo-

Voight con 5 coefficienti raffinati (GU, GV, GW, LX e LY) ed un cut off sull'intensità del picco pari a 0.01. Il fondo strumentale è stato empiricamente fittato usando una polinomiale Chebyshev di primo grado con 18 termini. Il  $2\theta$ -zero shift, il fattore di scala e i parametri di cella sono stati accuratamente raffinati. Soft-constraints sono stati imposti sulle distanze T-O e O-O del framework (1.59Å e 2.59 Å rispettivamente), sulle distanze del templante (N-C 1.45Å, C-C 1.50Å e N-C 2.5Å) e sulle distanze templante-acqua (N-W 2.2Å) e rilasciati nei cicli finali del raffinamento. Inoltre la fraction di B nei siti T è stata vincolata sulla base delle analisi chimiche e perciò posta uguale a 0.1, rispetto al valore di 0.9 del silicio. I parametri termici isotropi dei cationi tetraedrici, degli ossigeni del framework e delle molecole di templante sono stati raffinati a blocchi. Nei cicli finali, i parametri strutturali raffinati sono stati i seguenti: coordinate frazionarie, parametri termici isotropi per tutti gli atomi, fraction per i soli siti extraframework.

Il profilo di diffrazione osservato e quello calcolato sulla base del raffinamento Rietveld sono mostrati in fig. 5.8. Parametri di cella e dettagli sul raffinamento strutturale sono riportati nella tab. 5.2. Le coordinate raffinate per i soli atomi del framework e quelle per le posizioni extraframework sono rispettivamente in tab. 5.3 e tab. 5.4. Infine, le distanze e gli angoli di legami degli atomi del framework e degli atomi extraframework sono nelle tab. 5.5 - 5.8.

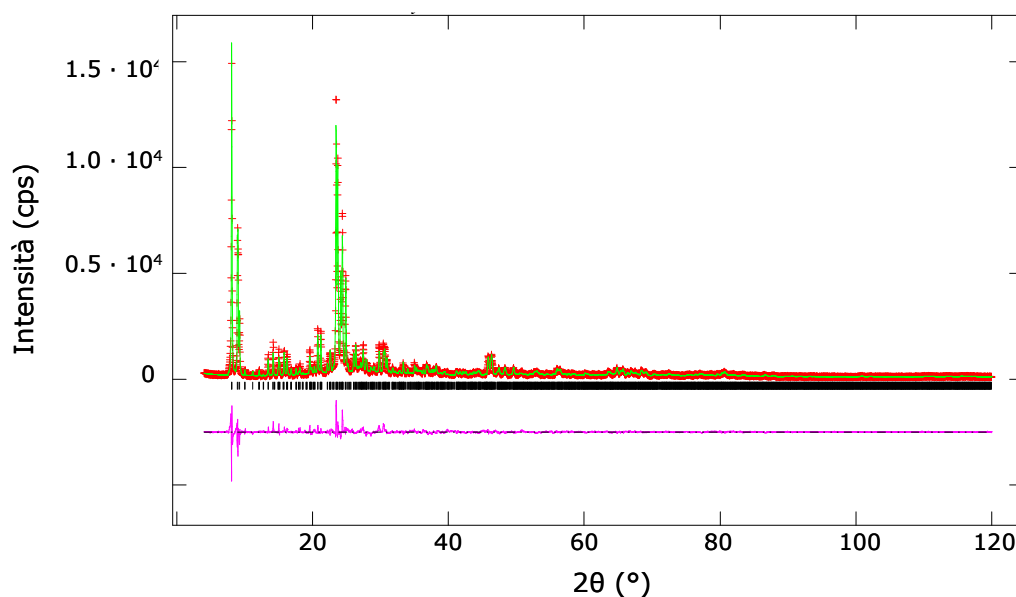


Fig. 5.8. Profilo di diffrazione osservato (in rosso), calcolato (in verde) e curva delle differenze (in rosa) della B-ZSM-5 raccolto a temperatura ambiente con il diffrattometro Bruker.

Il raffinamento strutturale ha mostrato che i tetraedri sono regolari con valori delle distanze medie T-O e degli angoli medi O-T-O e T-O-T confrontabili con quelli di Perego et al. (2003). Dal momento che la distanza media T-O è simile per tutti i siti T si può concludere che non c'è un ordinamento Si-B nei siti tetraedrici come testimoniato dai raffinamenti effettuati a cristallo singolo

sulla B-ZSM-5 (Perego et al., 2003). Inoltre dai valori degli angoli O-T-O non si ha nessuna evidenza di una coordinazione triangolare del boro.

In accordo con Perego et al. (2003), dieci siti cristallograficamente indipendenti (N1, C1, C2, N2, N3, C3, N4, C4, C5, N5) sono stati localizzati sia nei canali rettilinei sia in quelli sinusoidali della B-ZSM-5. Essi sono stati attribuiti agli atomi di C e di N che compongono le molecole di etilendiammina. Questi dieci siti extraframework descrivono tre diverse posizioni che le molecole di etilendiammina possono assumere all'interno dei canali chiamate rispettivamente EN1, EN2 e EN3. La molecola EN1 è costituita dagli atomi che occupano i siti N1, C1, C2 e N2; EN2 coinvolge gli atomi dei siti N3 e C3 mentre EN3 è formata dagli atomi che occupano i siti N4, C4, C5 e N5. Le posizioni delle tre molecole di etilendiammina sono riportate in fig. 5.9. In particolare, EN1 si trova nel canale sinusoidale, è parallela all'asse  $a$  e giace nel piano (010) (fig. 5.9.A). EN2 si trova nel canale rettilineo ed è parallela all'asse  $b$  (fig. 5.9.A) ma è ruotata di  $90^\circ$  rispetto all'orientazione EN2 di Perego et al. (2003). Anche EN3 si trova nel canale rettilineo ma essa è parallela all'asse  $c$  e giace sul piano (010) assieme ad EN1 (fig. 5.9.B). Tutti i siti sono occupati per intero per un totale di 12 molecole di EN/u.c.. Il numero totale di molecole di EN trovate corrisponde a quello richiesto per completo riempimento dei pori ed è in ottimo accordo con quanto desunto sulla base dei dati TG.

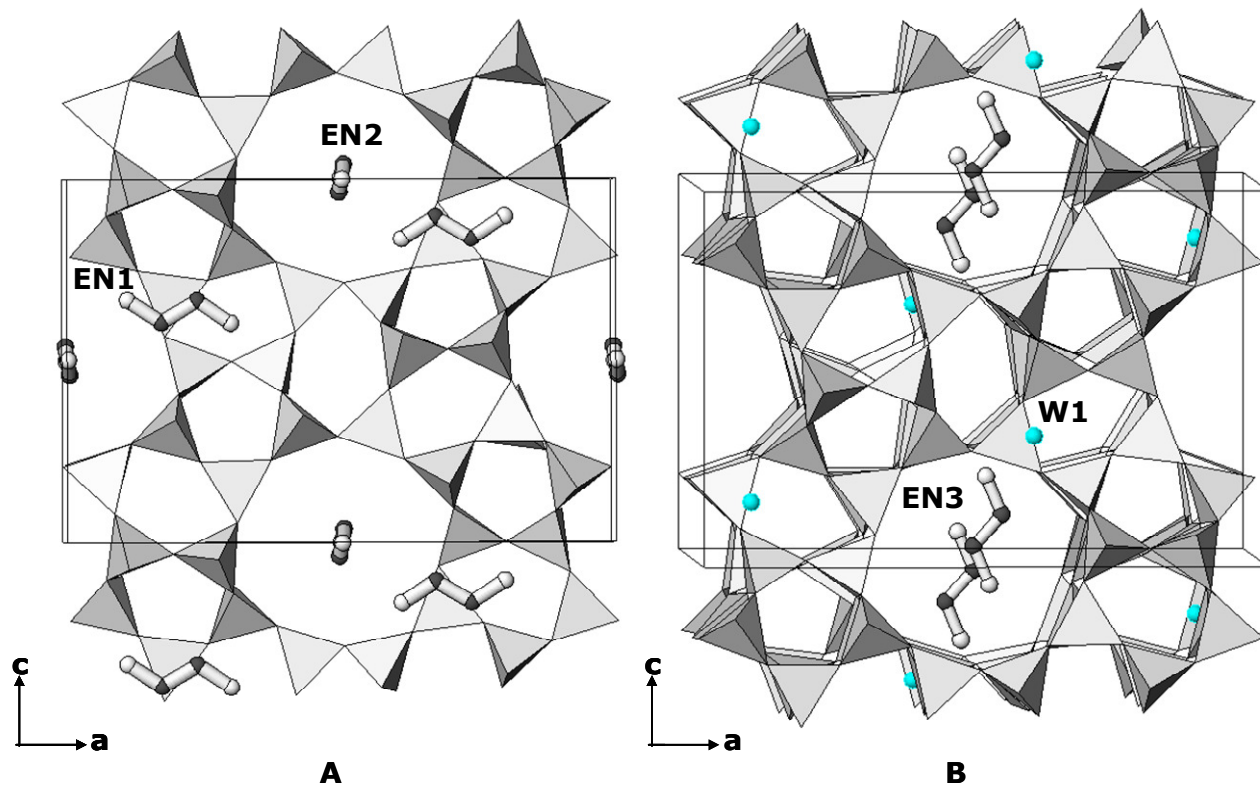


Fig. 5.9. Le tre diverse posizioni occupate dall'etilendiammina nei canali della B-ZSM-5. Nella fig. A. sono riportate le molecole EN1 e EN2, mentre la fig. B. mostra la molecola EN3 assieme al sito attribuito ad acqua (W1).

Un altro sito extraframework occupato per intero è stato attribuito ad acqua ed è stato chiamato W1. Esso si trova all'intersezione del canale sinusoidale e di quello rettilineo in accordo con Perego et al. (2003) (fig. 5.9.B). Il raffinamento strutturale indica la presenza di 4 molecole di acqua/u.c. in buon accordo con le 6.5 molecole di acqua/u.c. determinate dalle analisi termiche.

Dall'analisi della mappa delle differenze di Fourier non è stato possibile localizzare il Na, il quale invece è presente in quantità non trascurabili come rilevato invece dalle analisi chimiche. Questo porta a concludere perciò che la sua distribuzione all'interno della struttura debba essere disordinata.

Non ci sono distanze brevi etilendiammina-framework, forti invece sono le interazioni fra l'etilendiammina e l'acqua e fra le molecole di etilendiammina stesse. Infatti la presenza della molecola di acqua W1 a distanza di circa 2.2 Å dagli atomi di azoto delle molecole EN1 e ed EN3 indica che esse interagiscono con l'acqua attraverso legami a idrogeno. Inoltre le distanze N1-N4 e N1-C5 di circa 2.6 Å indicano che le molecole di etilendiammina EN1 ed EN3 interagiscono anche fra di loro. In questo modo si ha la formazione di catene infinite W1-EN1-EN3-W1 che si sviluppano lungo la direzione [100] e quindi lungo il canale sinusoidale (fig. 5.10.A).

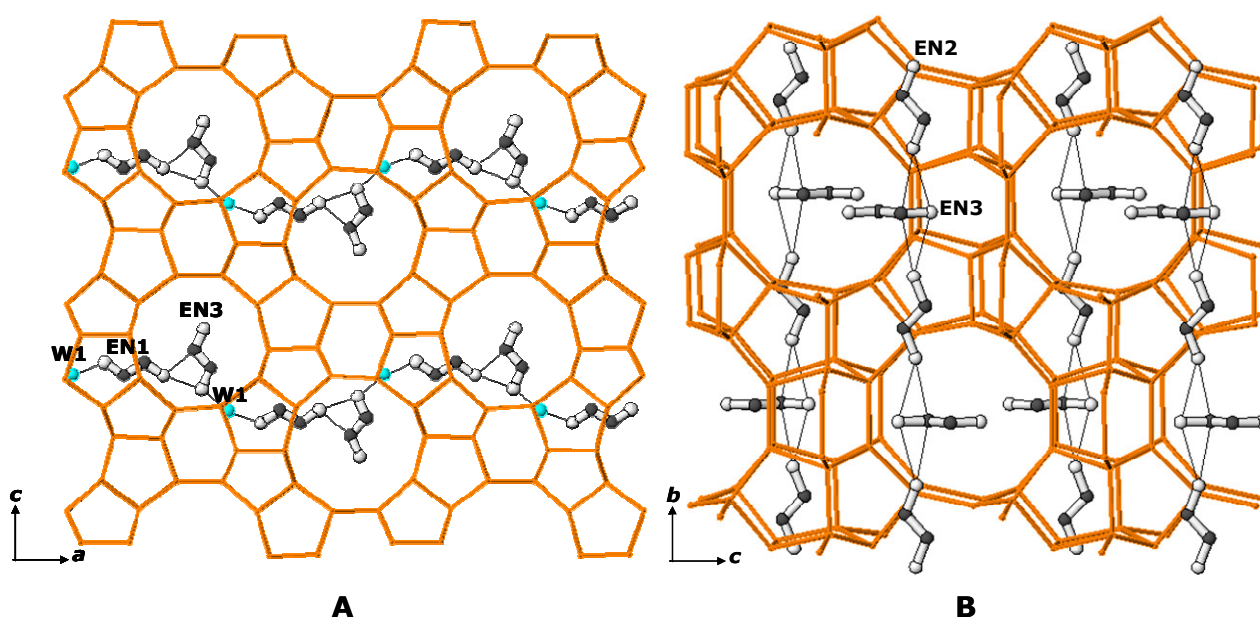


Fig. 5.10. A. Catene infinite W1-EN1-EN3-W1 che si sviluppano lungo l'asse *a* e che quindi seguono il canale sinusoidale. B. Catene infinite EN2-EN3 che si sviluppano lungo l'asse *b* e che quindi seguono il canale rettilineo.

Un altro sistema di catene costituito solamente da molecole di etilendiammina si sviluppa invece lungo l'asse *b* (e quindi lungo il canale rettilineo) fra EN2 ed EN3 (fig. 5.10.B), come testimoniato dalle distanze N3-C5 ed N3-N5 riportate in tab. 5.7.



Un contenuto di etilendiammina pari a 12 molecole per unità di cella prevede che ci siano al massimo 24 atomi di boro/u.c., supponendo tutta l'etilendiammina diprotonata. Tuttavia le analisi chimiche, come spiegato nel paragrafo precedente, hanno indicato che il contenuto di B è pari solamente a 9.3 a.u.c.. Di queste 9.3 cariche negative del framework, 4.6 sono compensate dal sodio. Ciò significa che solo 2.5 molecole di etilendiammina possono essere protonate.

Il contenuto di boro incorporato nel framework può essere stimato anche attraverso la legge di Vegard, il raffinamento dell'occupanza della curva di scattering del silicio e del boro e la distanza media T-O, come spiegato nel paragrafo 2.6 del capitolo 2. I risultati ottenuti con i vari metodi sono confrontati nella tab. 5.1.

Tab. 5.1. Stima del contenuto di B nella B-ZSM-5 sulla base delle analisi chimiche (1), della Legge di Vegard (2), del raffinamento dell'occupanza delle curve di scattering del B e del Si (3) e delle distanze T-O (4).

Metodo	Contenuto di B
1) ICP-MS	[Si <sub>86.7</sub> B <sub>9.3</sub> O <sub>192</sub> ]
2) Legge di Vegard	[Si <sub>80</sub> B <sub>16</sub> O <sub>192</sub> ]
3) Raffinamento occupanza Si/B	[Si <sub>85</sub> B <sub>11</sub> O <sub>192</sub> ]
4) Distanze T-O	[Si <sub>85.2</sub> B <sub>10.8</sub> O <sub>192</sub> ]

Applicando la legge di Vegard e considerando come fase corrispondente di sola silice la silicalite-1 di Artioli et al. (2000) il cui volume è pari a 5327.6 Å<sup>3</sup>, si ottiene un contenuto di B pari a circa 16 atomi di B/u.c. e quindi circa il doppio rispetto a quello previsto dalle analisi chimiche. Il raffinamento dell'occupanza della curva di scattering del Si e del B e la distanza media T-O forniscono invece una stima di boro in linea con le analisi chimiche. Questo tuttavia non deve stupire sulla base delle considerazioni fatte sulla legge di Vegard al paragrafo 2.6. del capitolo 2.

## 5.6. RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTI RIETVELD A PARTIRE DA MISURE “*IN-SITU*” CON RADIAZIONE DA LUCE DI SINCROTRONE

Gli esperimenti di diffrazione X “*in situ*” risolti nel tempo sono stati condotti utilizzando una radiazione monocromatica con lunghezza d’onda pari a 0.68888(1)Å. Il campione in polvere è stato racchiuso in un capillare di quarzo del diametro di 0.3 mm aperto ad entrambe le estremità e riscaldato fino a 900°C attraverso un flusso di aria calda. Il gradiente di riscaldamento è stato lo stesso adottato per le analisi termiche (5°C/min). Durante il processo di riscaldamento, una serie di pattern di diffrazione in funzione del tempo/temperatura sono stati registrati su di un rivelatore areale traslante di tipo IP (image-plate, 200-400 mm<sup>2</sup>). Il lantanio esaboruro (LaB<sub>6</sub>) è stato usato come standard esterno per calibrare la lunghezza d’onda, la posizione dello zero-shift, la distanza campione-rivelatore così come l’angolo di tilting dell’IP (FIT2D). Un totale di 60 pattern monodimensionali sono stati estratti dall’IP usando il programma scan\_zero. L’evoluzione dei parametri strutturali in funzione della temperatura è stata eseguita attraverso raffinamenti strutturali completi effettuati con Metodo Rietveld (Larson & von Dreele, 1994).

I patterns monodimensionali estratti dall’IP sono stati raffinati da temperatura ambiente fino alla temperatura massima di 730°C ad intervalli regolari di 30°C per un totale di 25 raffinamenti strutturali. I raffinamenti strutturali sono stati eseguiti nel gruppo spaziale *Pnma* a partire dal modello raffinato a temperatura ambiente coi dati da sorgente convenzionale, discussi nel paragrafo precedente. Poichè dall’analisi dei pattern di diffrazione non è emersa alcuna evidenza di un cambiamento di simmetria associato all’incremento della temperatura, è stato impiegato lo stesso gruppo spaziale *Pnma* per tutti i raffinamenti strutturali fino alla più alta temperatura studiata. Le strategie di raffinamento impiegate per i raffinamenti della rampa sono le stesse descritte nel paragrafo precedente ad eccezione del numero di termini usati per descrivere il fondo (20 anziché 18). Inoltre il 2 $\theta$ -zero shift è stato dapprima accuratamente raffinato in tutti i patterns del set di dati raccolti e poi fissato al valore medio calcolato sull’intero intervallo di temperatura.

I patterns di diffrazione osservati e calcolati sono mostrati in fig. 5.11. Parametri di cella e dettagli sul raffinamento strutturale sono riportati nella tab. 5.2. Le coordinate raffinate per i soli atomi del framework e quelle per le posizioni extraframework sono rispettivamente in tab. 5.3 e tab. 5.4. Infine, le distanze e gli angoli di legame degli atomi del framework e degli atomi extraframework sono nelle tab. 5.5-5.8.

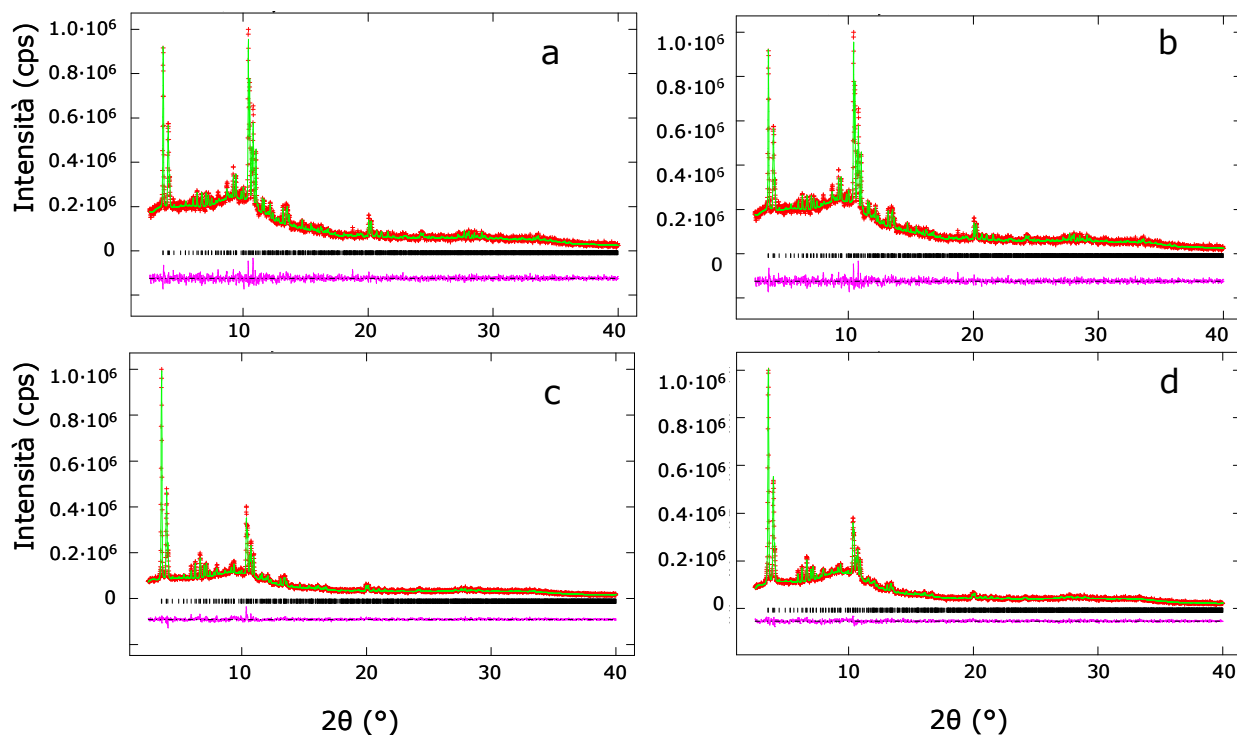


Fig. 5.11. Pattern di diffrazione della B-ZSM-5 raccolti a 25° (a), 230° (b), 500° (c) e 700°C (d) presso la linea sperimentale GILDA: in rosso lo spettro osservato, in verde il calcolato e in rosa la curva delle differenze. La leggera ondulazione del fondo a basso  $2\theta$  nei pattern raccolti a GILDA è dovuta al capillare di quarzo utilizzato come portacampione.

Tab. 5.2. Parametri di cella e dettagli dei raffinamenti della B-ZSM-5 a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 230°, 500° e 700°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	230°C	500°C	700°C
Gruppo spaziale	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
a (Å)	19.781(1)	19.778(1)	19.805(1)	19.840(1)	19.881(2)
b (Å)	19.572(1)	19.568(1)	19.608(1)	19.658(1)	19.704(2)
c (Å)	13.160(1)	13.157(1)	13.172(1)	13.217(1)	13.232(1)
V (Å <sup>3</sup> )	5094.9(7)	5092.4(6)	5114.7(4)	5154.7(6)	5183.7(8)
$2\theta$ range (°)	4 - 120	2.5 - 40	2.5 - 40	2.5 - 40	2.5 - 40
$R_{wp}$ (%)	11.3	7.68	5.82	6.2	5.44
$R_p$ (%)	8.73	5.68	4.51	4.76	4.19
$R_F^2$ (%)	10.64	13.99	17.65	16.21	20.99
$N_o$ , riflessioni	7967	2932	2893	3080	3168
$N_{obs}$	5939	3734	3883	3882	3882
$N_{Var}$	149	153	150	122	118

Radiazione di sincrotrone  $\lambda = 0.68888(1)\text{Å}$

$$R_p = \frac{\sum[Y_{io} - Y_{ic}]}{\sum Y_{io}}; \quad R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum w_i Y_{io}^2} \right]^{0.5}; \quad R_F^2 = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum |F_o^2|}$$

Tab. 5.3. Coordinate atomiche e fattori di temperatura isotropi per gli atomi del framework a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 230°, 500° e 700°C.

		$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	230°C	500°C	700°C
T1	x/a	0.4249(1)	0.4252(4)	0.4246(3)	0.4248(37)	0.4245(2)
	y/b	0.0568(1)	0.0571(4)	0.0565(3)	0.0567(3)	0.0564(2)
	z/c	0.6677(1)	0.6680(4)	0.6674(3)	0.6676(3)	0.6673(2)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T2	x/a	0.3125(1)	0.3118(5)	0.3116(3)	0.3118(3)	0.3115(3)
	y/b	0.0324(1)	0.0317(5)	0.0315(3)	0.0317(3)	0.0314(3)
	z/c	0.8213(1)	0.8206(5)	0.8204(3)	0.8206(3)	0.8203(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T3	x/a	0.2770(1)	0.2783(4)	0.2783(3)	0.2794(3)	0.2787(3)
	y/b	0.0598(1)	0.0611(4)	0.0611(3)	0.0622(3)	0.0615(3)
	z/c	0.0314(1)	0.0327(4)	0.0327(3)	0.0338(3)	0.0331(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T4	x/a	0.1217(1)	0.1213(5)	0.1221(3)	0.1217(3)	0.1217(3)
	y/b	0.0633(1)	0.0629(5)	0.0637(3)	0.0633(3)	0.0633(3)
	z/c	0.0294(1)	0.0290(5)	0.0298(3)	0.0294(3)	0.0294(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T5	x/a	0.0714(1)	0.0707(5)	0.0707(3)	0.0705(3)	0.0708(3)
	y/b	0.0271(1)	0.0264(5)	0.0264(3)	0.0262(3)	0.0265(3)
	z/c	0.8163(1)	0.8156(5)	0.8156(3)	0.8155(3)	0.8157(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T6	x/a	0.1947(1)	0.1915(5)	0.1928(4)	0.1913(3)	0.1922(3)
	y/b	0.0625(1)	0.0593(5)	0.0606(4)	0.0591(3)	0.0600(3)
	z/c	0.6806(1)	0.6774(5)	0.67867(4)	0.6772(3)	0.6781(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T7	x/a	0.4225(1)	0.4226(4)	0.4224(3)	0.4222(3)	0.4223(3)
	y/b	0.8278(1)	0.8279(4)	0.8277(3)	0.8276(3)	0.8277(3)
	z/c	0.6800(1)	0.6801(4)	0.6799(3)	0.6798(3)	0.6799(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T8	x/a	0.3119(1)	0.3119(5)	0.3107(4)	0.3116(3)	0.3115(3)
	y/b	0.8719(1)	0.8719(5)	0.8707(4)	0.8716(3)	0.8715(3)
	z/c	0.8263(1)	0.8263(5)	0.8251(4)	0.8260(3)	0.8258(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T9	x/a	0.2730(1)	0.2729(4)	0.2726(3)	0.2723(3)	0.2727(2)
	y/b	0.8285(1)	0.8284(4)	0.8281(3)	0.8278(3)	0.8282(2)
	z/c	0.0397(1)	0.0396(4)	0.0393(3)	0.0390(3)	0.0394(2)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T10	x/a	0.1183(1)	0.1177(4)	0.1180(3)	0.1167(3)	0.1178(3)
	y/b	0.8257(1)	0.8251(4)	0.8254(3)	0.8241(3)	0.8252(3)
	z/c	0.0345(1)	0.0319(4)	0.0322(3)	0.0309(3)	0.0320(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T11	x/a	0.0710(1)	0.0696(5)	0.0695(4)	0.0692(3)	0.0703(3)
	y/b	0.8684(1)	0.8670(5)	0.8669(45)	0.8666(3)	0.8677(3)
	z/c	0.8205(1)	0.8190(5)	0.8189(4)	0.8186(3)	0.8197(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)
T12	x/a	0.1911(1)	0.1910(4)	0.1902(3)	0.1907(3)	0.1907(3)
	y/b	0.8284(1)	0.8283(4)	0.8275(3)	0.8280(3)	0.8280(3)
	z/c	0.6889(1)	0.6888(4)	0.6880(3)	0.6885(3)	0.6885(3)
	Uiso	0.022(3)	0.034(3)	0.035(2)	0.037(3)	0.045(3)

Le fraction dei siti T sono state vincolate sulla base delle analisi chimiche a 0.9 per la curva di scattering del Si e 0.1 per quella del B. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

Tab. 5.3. Continua.

		T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
O1	x/a	0.3706(2)	0.3695(7)	0.3697(5)	0.3701(4)	0.3704(4)
	y/b	0.0675(2)	0.0660(8)	0.0658(6)	0.0656(5)	0.0644(5)
	z/c	0.7542(3)	0.7515(10)	0.7531(8)	0.7528(7)	0.7535(6)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O2	x/a	0.3232(2)	0.3193(8)	0.3210(5)	0.3184(5)	0.3190(4)
	y/b	0.0542(3)	0.0614(10)	0.0569(8)	0.0607(7)	0.0583(7)
	z/c	-0.0656(2)	-0.0708(9)	-0.0684(6)	-0.0707(6)	-0.0695(5)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O3	x/a	0.2003(1)	0.2003(4)	0.2008(3)	0.2009(3)	0.2006(2)
	y/b	0.0583(3)	0.0583(10)	0.0607(7)	0.0601(7)	0.0597(6)
	z/c	0.0021(3)	0.0098(14)	0.0081(10)	0.0132(10)	0.0116(8)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O4	x/a	0.0841(2)	0.0860(8)	0.0861(6)	0.0874(5)	0.0872(5)
	y/b	0.0667(2)	0.0660(9)	0.0646(6)	0.0637(6)	0.0644(5)
	z/c	-0.0798(2)	-0.0817(8)	-0.0810(6)	-0.0809(5)	-0.0808(5)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O5	x/a	0.1186(2)	0.1167(6)	0.1172(4)	0.1170(4)	0.1175(3)
	y/b	0.0529(2)	0.0526(9)	0.0529(6)	0.0533(6)	0.0527(5)
	z/c	0.7280(3)	0.7264(10)	0.7266(8)	0.7274(7)	0.7275(6)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O6	x/a	0.2424(2)	0.2418(6)	0.2417(5)	0.2423(4)	0.2424(4)
	y/b	0.0558(3)	0.0487(12)	0.0527(8)	0.0491(8)	0.0518(7)
	z/c	0.7782(3)	0.7708(13)	0.7746(8)	0.7698(8)	0.7714(7)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O7	x/a	0.3731(2)	0.3713(8)	0.3708(6)	0.3705(5)	0.3721(5)
	y/b	0.8329(2)	0.8320(8)	0.8323(6)	0.8331(5)	0.8343(5)
	z/c	0.7744(3)	0.7710(12)	0.7700(8)	0.7690(8)	0.7711(7)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O8	x/a	0.3117(2)	0.3121(7)	0.3114(5)	0.3105(5)	0.3104(4)
	y/b	0.8569(3)	0.8504(11)	0.8516(8)	0.8496(7)	0.8513(7)
	z/c	-0.0560(2)	-0.0578(7)	-0.0586(5)	-0.0596(4)	-0.0590(4)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O9	x/a	0.1941(1)	0.1937(4)	0.1938(3)	0.1932(3)	0.1941(2)
	y/b	0.8515(3)	0.8507(11)	0.8504(8)	0.8467(8)	0.8482(8)
	z/c	0.0315(4)	0.0294(16)	0.0294(11)	0.0286(10)	0.0307(9)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O10	x/a	0.0883(3)	0.0863(10)	0.0862(7)	0.0853(6)	0.0871(6)
	y/b	0.8280(2)	0.8277(8)	0.8287(6)	0.8288(59)	0.8299(5)
	z/c	-0.0796(2)	-0.0797(8)	-0.0793(6)	-0.0798(5)	-0.0788(5)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O11	x/a	0.1164(2)	0.1162(6)	0.1155(4)	0.1160(46)	0.1167(3)
	y/b	0.8415(3)	0.8395(12)	0.8378(9)	0.8384(7)	0.8399(7)
	z/c	0.7291(3)	0.7295(11)	0.7296(8)	0.7301(7)	0.7309(6)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O12	x/a	0.2430(2)	0.2423(7)	0.2415(5)	0.24190(5)	0.2430(4)
	y/b	0.8472(4)	0.8516(13)	0.8493(10)	0.8531(9)	0.8497(9)
	z/c	0.7770(3)	0.7758(12)	0.7752(9)	0.7737(8)	0.7736(7)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O13	x/a	0.3202(4)	0.3239(12)	0.3206(9)	0.3234(7)	0.3205(7)
	y/b	-0.0482(1)	-0.0486(4)	-0.0491(3)	-0.0485(3)	-0.0487(3)
	z/c	0.8090(4)	0.8189(17)	0.8137(12)	0.8190(11)	0.8161(10)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)

Tab. 5.3. Continua.

		T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
O14	x/a	0.0848(2)	0.0831(10)	0.0838(7)	0.0823(6)	0.0824(6)
	y/b	-0.0521(1)	-0.0530(4)	-0.0533(3)	-0.0534(39)	-0.0527(3)
	z/c	0.8359(4)	0.8334(17)	0.8309(12)	0.8302(11)	0.8317(10)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O15	x/a	0.4277(2)	0.4276(7)	0.4268(5)	0.4262(4)	0.4255(4)
	y/b	0.1268(2)	0.1272(7)	0.1266(5)	0.1260(4)	0.1263(4)
	z/c	0.6034(3)	0.6037(12)	0.6040(9)	0.6027(8)	0.6043(7)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O16	x/a	0.4018(3)	0.4047(10)	0.4024(7)	0.4037(6)	0.4035(6)
	y/b	-0.0013(2)	-0.0012(8)	-0.0020(6)	-0.0021(5)	-0.0018(5)
	z/c	0.5920(4)	0.5904(13)	0.5921(10)	0.5925(8)	0.5917(8)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O17	x/a	0.3914(2)	0.3950(10)	0.3951(7)	0.3965(6)	0.3955(6)
	y/b	0.8670(2)	0.8675(7)	0.8666(5)	0.8672(5)	0.8675(4)
	z/c	0.5862(3)	0.5848(10)	0.5835(7)	0.5834(6)	0.5844(6)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O18	x/a	0.1979(2)	0.1979(9)	0.1979(6)	0.1986(7)	0.1974(5)
	y/b	0.1371(2)	0.1340(6)	0.1345(4)	0.1321(4)	0.1333(4)
	z/c	0.6391(2)	0.6364(10)	0.6358(7)	0.6330(7)	0.6341(6)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O19	x/a	0.2080(3)	0.2005(12)	0.2044(8)	0.1996(8)	0.2021(7)
	y/b	0.0058(2)	0.0039(7)	0.0038(5)	0.0018(5)	0.0030(4)
	z/c	0.6021(3)	0.5957(14)	0.6003(9)	0.5981(9)	0.5992(8)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O20	x/a	0.2053(3)	0.2033(10)	0.2017(8)	0.2012(7)	0.2019(6)
	y/b	0.8735(2)	0.8714(7)	0.8721(5)	0.8699(5)	0.8715(4)
	z/c	0.5926(3)	0.5914(10)	0.5915(7)	0.5898(6)	0.5910(6)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O21	x/a	-0.0050(1)	-0.0053(4)	-0.0054(3)	-0.0050(3)	-0.0048(2)
	y/b	0.0390(2)	0.0400(9)	0.0395(6)	0.0411(6)	0.0411(5)
	z/c	0.7845(3)	0.7832(10)	0.7846(8)	0.7853(7)	0.7863(6)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O22	x/a	-0.0063(1)	-0.0067(5)	-0.0069(3)	-0.0069(3)	-0.0061(3)
	y/b	0.8592(3)	0.8577(11)	0.8578(8)	0.8567(7)	0.8565(7)
	z/c	0.7912(4)	0.7862(13)	0.7874(10)	0.7859(8)	0.7889(8)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O23	x/a	0.4326(3)	0.4332(13)	0.4334(9)	0.4322(8)	0.4308(8)
	y/b	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
	z/c	0.6499(5)	0.6483(18)	0.6490(13)	0.6490(11)	0.6500(11)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O24	x/a	0.1993(4)	0.2022(14)	0.2017(10)	0.2030(9)	0.2004(9)
	y/b	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
	z/c	0.6610(6)	0.6653(23)	0.6611(16)	0.6672(15)	0.6636(14)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O25	x/a	0.2772(4)	0.2762(15)	0.2768(11)	0.2795(10)	0.2789(9)
	y/b	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
	z/c	0.0464(5)	0.0568(18)	0.0540(13)	0.0585(12)	0.0553(11)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)
O26	x/a	0.1152(4)	0.1141(15)	0.1137(11)	0.1096(11)	0.1119(10)
	y/b	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
	z/c	0.0745(3)	0.0745(13)	0.0736(9)	0.0735(8)	0.0724(7)
	Uiso	0.034(6)	0.051(5)	0.056(4)	0.059(5)	0.081(6)

Tab. 5.4. Coordinate atomiche, fraction e fattori di temperatura isotropi degli atomi extraframework della B-ZSM-5 a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 230°, 500° e 700°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

		$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	230°C	500°C	700°C
N1	x/a	0.113(3)	0.108(4)	0.129(3)		
	y/b	3/4	3/4	3/4		
	z/c	0.334(8)	0.356(9)	0.366(6)		
	Frac	1.00(3)	1.00(3)	0.69(2)		
	Uiso	0.29(5)	0.29(5)	0.22(6)		
C1	x/a	0.174(2)	0.174(5)	0.193(2)		
	y/b	3/4	3/4	3/4		
	z/c	0.395(5)	0.406(5)	0.419(5)		
	Frac	1.00(3)	1.00(3)	0.69(2)		
	Uiso	0.29(5)	0.29(5)	0.22(6)		
C2	x/a	0.239(3)	0.234(4)	0.255(3)		
	y/b	3/4	3/4	3/4		
	z/c	0.336(4)	0.336(5)	0.352(5)		
	Frac	1.00(3)	1.00(3)	0.69(2)		
	Uiso	0.29(5)	0.29(5)	0.22(6)		
N2	x/a	0.300(2)	0.299(5)	0.319(2)		
	y/b	3/4	3/4	3/4		
	z/c	0.396(6)	0.386(9)	0.405(8)		
	Frac	1.00(3)	1.00(3)	0.69(2)		
	Uiso	0.29(5)	0.29(5)	0.22(6)		
C3	x/a	-0.004(10)	-0.007(9)	-0.006(8)		
	y/b	0.472(1)	0.471(2)	0.472(1)		
	z/c	0.462(3)	0.464(4)	0.462(3)		
	Frac	1.00(5)	1.00(3)	1.00(2)		
	Uiso	0.11(4)	0.09(3)	0.16(3)		
N3	x/a	-0.002(5)	-0.004(5)	0.004(4)		
	y/b	0.403(1)	0.403(1)	0.403(1)		
	z/c	0.502(8)	0.506(8)	0.500(6)		
	Frac	1.00(5)	1.00(3)	1.00(2)		
	Uiso	0.11(4)	0.09(3)	0.16(3)		
N4	x/a	-0.010(5)	-0.016(6)	0.004(1)		
	y/b	3/4	3/4	3/4		
	z/c	0.269(9)	0.292(9)	0.328(5)		
	Frac	1.00(3)	1.00(3)	0.94(2)		
	Uiso	0.15(6)	0.23(5)	0.24(5)		
C4	x/a	-0.039(3)	-0.045(4)	-0.0151(5)		
	y/b	3/4	3/4	3/4		
	z/c	0.371(11)	0.394(11)	0.428(5)		
	Frac	1.00(3)	1.00(3)	0.94(2)		
	Uiso	0.15(6)	0.23(5)	0.24(5)		
C5	x/a	0.012(4)	0.006(4)	0.017(2)		
	y/b	3/4	3/4	3/4		
	z/c	0.456(8)	0.479(8)	0.524(4)		
	Frac	1.00(3)	1.00(3)	0.94(2)		
	Uiso	0.15(6)	0.23(5)	0.24(5)		
N5	x/a	-0.017(7)	-0.022(7)	-0.021(4)		
	y/b	3/4	3/4	3/4		
	z/c	0.558(10)	0.581(9)	0.617(6)		
	Frac	1.00(3)	1.00(3)	0.94(2)		
	Uiso	0.15(6)	0.23(5)	0.24(5)		

Tab. 5.4. Continua.

		T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
W1	x/a	0.405(1)	0.423(1)	0.417(3)		
	y/b	0.75	3/4	3/4		
	z/c	0.338(1)	0.303(2)	0.310(5)		
	Frac	1.0(10)	1.0(10)	1.00(8)		
	Uiso	0.20(8)	0.25(8)	0.32(10)		

Tab. 5.5. Distanze T-O per la B-ZSM-5 a T<sub>amb</sub> (dati Bruker e dati GILDA), 230°, 500° e 700°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

		T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
T1-O1		1.580(2)	1.566(7)	1.577(5)	1.574(5)	1.576(4)
T1-O15		1.612(2)	1.613(8)	1.608(6)	1.610(5)	1.611(4)
T1-O16		1.580(2)	1.583(10)	1.578(7)	1.581(6)	1.579(6)
T1-O21		1.561(2)	1.555(9)	1.561(6)	1.556(5)	1.562(5)
media		1.583	1.579	1.581	1.580	1.582
T2-O1		1.603(2)	1.606(8)	1.601(6)	1.607(5)	1.605(5)
T2-O2		1.564(2)	1.550(9)	1.559(6)	1.551(5)	1.559(5)
T2-O6		1.566(2)	1.568(9)	1.566(6)	1.571(5)	1.571(5)
T2-O13		1.593(2)	1.589(8)	1.592(6)	1.593(5)	1.590(5)
media		1.582	1.578	1.580	1.581	1.581
T3-O2		1.574(2)	1.585(7)	1.579(5)	1.584(5)	1.578(4)
T3-O3		1.567(2)	1.575(9)	1.570(6)	1.582(6)	1.578(5)
T3-O19		1.613(2)	1.575(8)	1.590(6)	1.574(5)	1.590(5)
T3-O20		1.573(2)	1.571(10)	1.572(7)	1.573(6)	1.574(6)
media		1.582	1.577	1.578	1.578	1.580
T4-O3		1.598(2)	1.585(8)	1.585(6)	1.586(5)	1.588(5)
T4-O4		1.620(2)	1.617(9)	1.624(7)	1.610(6)	1.612(5)
T4-O16		1.539(2)	1.541(8)	1.540(6)	1.548(5)	1.549(5)
T4-O17		1.576(2)	1.581(9)	1.577(6)	1.584(5)	1.583(5)
media		1.583	1.581	1.582	1.582	1.583
T5-O4		1.593(2)	1.586(10)	1.583(7)	1.590(6)	1.593(5)
T5-O5		1.573(2)	1.570(8)	1.579(6)	1.577(5)	1.578(5)
T5-O14		1.593(2)	1.591(8)	1.596(6)	1.594(5)	1.592(5)
T5-O21		1.585(2)	1.584(9)	1.582(6)	1.577(6)	1.579(5)
media		1.586	1.583	1.585	1.585	1.586
T6-O5		1.641(2)	1.620(8)	1.631(6)	1.620(5)	1.628(5)
T6-O6		1.601(2)	1.595(9)	1.600(7)	1.600(6)	1.596(5)
T6-O18		1.560(2)	1.564(9)	1.559(6)	1.555(5)	1.561(5)
T6-O19		1.539(2)	1.537(8)	1.536(6)	1.546(5)	1.545(5)
media		1.585	1.579	1.582	1.580	1.583
T7-O7		1.584(2)	1.570(7)	1.568(5)	1.568(4)	1.572(4)
T7-O17		1.578(2)	1.572(7)	1.576(5)	1.578(5)	1.580(4)
T7-O22		1.583(2)	1.578(10)	1.580(7)	1.584(6)	1.587(6)
T7-O23		1.586(2)	1.595(8)	1.591(6)	1.590(5)	1.589(5)
media		1.583	1.579	1.579	1.580	1.582
T8-O7		1.586(2)	1.588(8)	1.584(5)	1.582(5)	1.585(4)
T8-O8		1.577(2)	1.583(8)	1.576(6)	1.573(5)	1.575(4)
T8-O12		1.585(2)	1.578(10)	1.578(7)	1.587(6)	1.586(6)
T8-O13		1.590(2)	1.578(9)	1.591(6)	1.591(6)	1.588(5)
media		1.585	1.582	1.582	1.583	1.584



Tab. 5.5. Continua.

	T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
T9-O8	1.575(2)	1.557(8)	1.571(5)	1.568(5)	1.570(4)
T9-O9	1.628(2)	1.632(9)	1.626(6)	1.617(6)	1.616(5)
T9-O18	1.581(2)	1.579(10)	1.579(7)	1.581(6)	1.582(6)
T9-O25	1.541(2)	1.553(8)	1.546(5)	1.557(5)	1.560(4)
mean	1.581	1.580	1.581	1.581	1.582
T10-O9	1.583(2)	1.585(10)	1.580(7)	1.583(6)	1.583(5)
T10-O10	1.590(2)	1.596(9)	1.599(6)	1.592(5)	1.591(5)
T10-O15	1.601(2)	1.602(8)	1.603(6)	1.609(5)	1.602(5)
T10-O26	1.582(2)	1.575(7)	1.578(5)	1.568(5)	1.579(4)
media	1.589	1.590	1.590	1.588	1.589
T11-O10	1.573(2)	1.573(8)	1.572(6)	1.567(5)	1.572(4)
T11-O11	1.591(2)	1.589(8)	1.593(6)	1.593(5)	1.590(4)
T11-O14	1.592(2)	1.599(10)	1.598(7)	1.601(6)	1.595(5)
T11-O22	1.588(2)	1.580(9)	1.580(7)	1.584(6)	1.587(5)
media	1.586	1.585	1.586	1.586	1.586
T12-O11	1.591(2)	1.589(8)	1.591(6)	1.594(5)	1.593(4)
T12-O12	1.591(2)	1.597(10)	1.591(7)	1.596(6)	1.591(6)
T12-O20	1.570(2)	1.554(8)	1.560(6)	1.557(5)	1.566(5)
T12-O24	1.586(2)	1.578(8)	1.577(6)	1.577(5)	1.583(5)
media	1.585	1.580	1.580	1.581	1.583
<i>media</i>	<i>1.584</i>	<i>1.581</i>	<i>1.582</i>	<i>1.582</i>	<i>1.583</i>

Tab. 5.6. Angoli O-T-O della B-ZSM-5 a T<sub>amb</sub> (dati Bruker e dati GILDA), 230°, 500° e 700°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
O1-T1-O15	106.9(2)	107.1(7)	107.0(5)	107.4(4)	107.3(4)
O1-T1-O16	110.6(2)	110.7(8)	110.0(6)	110.3(5)	110.5(5)
O1-T1-O21	110.1(2)	110.9(7)	110.3(5)	110.7(4)	110.4(4)
O15-T1-O16	106.9(2)	106.4(7)	107.6(5)	106.8(4)	107.2(4)
O15-T1-O21	111.8(2)	111.9(8)	111.6(6)	111.4(5)	111.0(5)
O16-T1-O21	110.5(2)	109.7(7)	110.4(5)	110.2(4)	110.3(4)
media	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
O1-T2-O2	108.1(2)	107.3(8)	107.5(6)	107.6(5)	107.9(5)
O1-T2-O6	108.1(2)	107.6(6)	108.1(5)	107.6(4)	107.9(4)
O1-T2-O13	107.4(2)	107.3(6)	107.8(5)	107.4(4)	107.5(4)
O2-T2-O6	112.6(2)	113.0(6)	112.5(5)	113.0(4)	112.4(4)
O2-T2-O13	110.7(2)	111.6(7)	110.8(5)	111.3(4)	111.1(4)
O6-T2-O13	109.8(2)	109.7(9)	110.0(6)	109.6(5)	109.8(5)
media	109.5	109.4	109.5	109.4	109.4
O2-T3-O3	111.2(2)	109.7(7)	110.4(5)	109.3(5)	110.1(4)
O2-T3-O19	107.8(2)	108.6(7)	108.4(5)	109.0(4)	108.7(4)
O2-T3-O20	110.2(2)	107.5(8)	108.9(6)	107.9(5)	109.1(4)
O3-T3-O19	107.7(2)	109.4(8)	108.8(6)	109.4(5)	108.5(5)
O3-T3-O20	111.0(2)	110.5(7)	110.6(5)	110.1(4)	110.3(4)
O19-T3-O20	108.9(2)	111.1(8)	109.7(6)	111.0(5)	110.2(5)
media	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5

Tab. 5.6. Continua.

	T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
O3-T4-O4	104.4(2)	106.5(7)	105.7(5)	107.3(4)	106.6(4)
O3-T4-O16	111.5(2)	111.6(7)	112.1(5)	111.3(4)	111.3(4)
O3-T4-O17	108.7(2)	108.9(9)	108.9(6)	108.7(5)	108.7(5)
O4-T4-O16	111.6(2)	110.9(9)	110.5(6)	110.7(5)	110.7(5)
O4-T4-O17	108.0(2)	107.3(7)	107.4(5)	107.9(4)	108.2(4)
O16-T4-O17	112.3(2)	111.4(7)	112.0(5)	110.7(4)	111.1(4)
media	109.4	109.4	109.4	109.4	109.4
O4-T5-O5	112.6(2)	111.5(9)	111.7(6)	110.9(5)	111.2(5)
O4-T5-O14	107.9(2)	108.8(7)	108.9(5)	108.5(4)	108.4(4)
O4-T5-O21	107.8(1)	109.1(6)	109.2(4)	109.3(4)	108.8(4)
O5-T5-O14	109.4(2)	109.8(7)	108.7(5)	109.7(4)	109.4(4)
O5-T5-O21	108.9(2)	107.1(7)	108.1(5)	107.8(4)	108.6(4)
O14-T5-O21	110.2(2)	110.5(9)	110.2(6)	110.6(5)	110.4(5)
media	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
O5-T6-O6	103.1(1)	104.6(6)	103.9(4)	104.7(4)	104.5(3)
O5-T6-O18	106.1(2)	106.7(7)	106.6(5)	107.6(4)	107.0(4)
O5-T6-O19	109.3(2)	109.1(9)	109.4(6)	108.8(5)	108.9(5)
O6-T6-O18	109.5(2)	109.7(9)	109.7(6)	109.9(5)	109.8(5)
O6-T6-O19	112.3(2)	112.0(7)	111.7(5)	111.1(4)	111.7(4)
O18-T6-O19	115.7(2)	114.2(7)	114.9(5)	114.1(4)	114.3(4)
media	109.3	109.4	109.4	109.4	109.4
O7-T7-O17	110.0(2)	111.0(6)	111.0(4)	111.2(4)	110.9(4)
O7-T7-O22	109.7(2)	109.9(8)	110.4(6)	109.9(5)	109.9(4)
O7-T7-O23	109.6(2)	109.5(8)	109.8(6)	109.9(5)	109.8(5)
O17-T7-O22	110.2(2)	110.5(7)	110.0(5)	109.9(5)	109.5(4)
O17-T7-O23	108.7(2)	107.8(8)	107.8(6)	107.9(5)	108.4(5)
O22-T7-O23	108.7(2)	108.1(7)	107.8(5)	108.0(4)	108.3(4)
media	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
O7-T8-O8	109.6(2)	108.0(7)	109.0(5)	109.6(5)	109.6(4)
O7-T8-O12	109.5(2)	109.3(8)	109.5(6)	109.1(5)	109.2(5)
O7-T8-O13	109.4(2)	110.1(7)	109.5(5)	109.6(4)	109.5(4)
O8-T8-O12	110.1(2)	109.9(7)	110.4(5)	110.1(4)	110.0(4)
O8-T8-O13	108.9(2)	108.7(8)	109.0(6)	109.2(5)	109.3(5)
O12-T8-O13	109.3(2)	110.7(7)	109.3(5)	109.2(5)	109.3(4)
media	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
O8-T9-O9	108.4(2)	109.6(7)	108.9(5)	109.6(4)	109.4(4)
O8-T9-O18	109.5(2)	110.8(9)	110.1(6)	109.9(5)	109.8(5)
O8-T9-O25	111.8(2)	111.8(8)	111.6(6)	111.2(5)	111.1(5)
O9-T9-O18	106.7(2)	107.1(7)	107.1(5)	107.8(5)	107.6(4)
O9-T9-O25	109.3(2)	108.3(9)	109.1(6)	109.1(5)	109.1(5)
O18-T9-O25	111.0(2)	109.1(8)	109.9(6)	109.1(5)	109.7(5)
media	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
O9-T10-O10	109.7(2)	109.9(7)	109.9(5)	110.0(4)	109.9(4)
O9-T10-O15	111.0(2)	111.0(8)	110.9(6)	110.3(5)	110.5(5)
O9-T10-O26	109.8(2)	110.2(7)	110.5(5)	110.6(4)	110.1(4)
O10-T10-O15	108.2(2)	107.8(7)	107.5(5)	107.4(4)	108.0(4)
O10-T10-O26	109.6(2)	109.9(8)	109.5(6)	110.5(5)	109.8(5)
O15-T10-O26	108.5(2)	108.0(8)	108.5(6)	107.9(5)	108.5(4)
media	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5

Tab. 5.6. Continua.

	T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
O10-T11-O11	110.1(2)	109.9(7)	109.8(5)	110.2(4)	110.1(4)
O10-T11-O14	110.4(2)	110.1(8)	110.2(6)	110.6(5)	110.4(5)
O10-T11-O22	110.8(2)	112.0(8)	111.8(5)	111.7(5)	110.9(4)
O11-T11-O14	108.9(2)	108.8(7)	108.8(5)	108.6(5)	108.9(4)
O11-T11-O22	108.8(2)	108.1(8)	108.2(6)	108.2(5)	108.5(4)
O14-T11-O22	107.9(2)	107.8(7)	107.8(5)	107.5(4)	107.9(4)
media	109.5	109.5	109.4	109.5	109.5
O11-T12-O12	108.7(2)	108.1(6)	108.2(5)	107.9(4)	108.3(4)
O11-T12-O20	110.1(2)	110.4(7)	110.2(5)	110.2(4)	110.0(4)
O11-T12-O24	109.1(2)	109.3(9)	109.5(6)	109.4(5)	109.2(5)
O12-T12-O20	110.1(2)	109.7(8)	110.2(6)	110.0(5)	110.1(5)
O12-T12-O24	109.0(2)	109.2(7)	109.2(5)	109.1(5)	109.2(4)
O20-T12-O24	109.8(2)	110.1(8)	109.6(6)	110.2(5)	110.0(5)
media	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5

Tab. 5.7. Angoli T-O-T della B-ZSM-5 a T<sub>amb</sub> (dati Bruker e dati GILDA), 230°, 500° e 700°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
T1-O1-T2	145.9(3)	148.3(11)	147.5(8)	148.1(7)	148.9(7)
T2-O2-T3	135.5(2)	137.9(9)	138.2(6)	140.7(6)	140.4(5)
T3-O3-T4	152.2(3)	159.1(13)	157.6(9)	161.9(9)	160.7(8)
T4-O4-T5	144.5(3)	146.2(12)	148.4(9)	150.1(8)	149.2(7)
T5-O5-T6	149.6(3)	148.5(10)	148.6(7)	149.0(7)	149.6(6)
T2-O6-T6	146.7(3)	154.2(13)	149.9(9)	155.3(9)	153.1(8)
T7-O7-T8	147.0(3)	148.5(11)	149.7(8)	151.0(7)	150.8(6)
T8-O8-T9	148.5(3)	149.9(10)	149.7(7)	151.7(7)	151.8(6)
T9-O9-T10	145.1(4)	145.6(15)	145.8(11)	149.9(11)	148.8(10)
T10-O10-T11	150.5(3)	151.2(11)	152.3(8)	153.4(7)	153.8(7)
T11-O11-T12	145.9(2)	146.7(10)	146.2(7)	147.1(6)	147.9(6)
T8-O12-T12	157.4(3)	158.1(14)	158.0(10)	158.8(9)	160.4(8)
T2-O13-T8	161.8(3)	162.1(15)	164.0(10)	162.8(9)	165.4(9)
T5-O14-T11	154.2(3)	155.9(12)	156.6(9)	158.3(8)	158.3(7)
T1-O15-T10	141.3(3)	142.0(11)	142.5(8)	145.2(7)	144.3(7)
T1-O16-T4	173.2(4)	170.9(15)	173.2(11)	173.3(9)	172.5(9)
T4-O17-T7	148.8(3)	150.0(12)	148.8(9)	149.7(8)	150.3(7)
T6-O18-T9	134.7(3)	137.9(11)	138.4(7)	142.1(7)	139.9(6)
T3-O19-T6	173.1(4)	165.6(16)	171.4(11)	167.4(10)	169.4(9)
T3-O20-T12	156.9(3)	153.8(14)	154.8(10)	151.2(9)	153.6(8)
T1-O21-T5	140.6(2)	139.8(9)	141.0(6)	141.8(6)	142.6(5)
T7-O22-T11	147.5(3)	144.3(11)	145.1(8)	144.4(7)	147.2(7)
T7-O23-T7	147.4(4)	145.9(13)	146.3(10)	147.0(9)	148.6(8)
T12-O24-T12	150.6(5)	152.1(18)	149.0(12)	152.6(11)	152.1(10)
T9-O25-T9	171.0(5)	162.7(18)	164.4(13)	158.2(12)	162.0(11)
T10-O26-T10	138.8(4)	137.9(15)	139.1(11)	136.5(10)	139.5(9)
media	150.4	150.6	151.0	151.8	152.4

Tab. 5.8. Distanze e angoli di legame degli atomi extraframework della B-ZSM-5 a  $T_{\text{amb}}$  (dati Bruker e dati GILDA), 230°, 500° e 700°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{\text{amb}}$ -Bruker	$T_{\text{amb}}$ -GILDA	230°C	500°C	700°C
<i>EN1</i>					
N1-C1	1.448(3)	1.449(12)	1.449(9)		
C1-C2	1.500(3)	1.500(12)	1.500(9)		
C2-N2	1.450(3)	1.453(12)	1.451(8)		
N1-C2	2.500(3)	2.502(12)	2.500(9)		
C1-N2	2.500(3)	2.502(12)	2.500(8)		
N1-C1-C2	116.0(3)	116.0(13)	115.9(10)		
C1-C2-N2	115.9(3)	115.8(13)	115.8(10)		
<i>EN2</i>					
C3-C3	1.500(3)	1.500(12)	1.502(8)		
C3-N3	1.450(3)	1.449(12)	1.451(8)		
C3-N3	2.500(3)	2.500(12)	2.501(8)		
C3-C3-N3	115.9(3)	115.9(13)	115.8(9)		
<i>EN3</i>					
N4-C4	1.450(3)	1.451(12)	1.369(8)		
C4-C5	1.500(3)	1.497(12)	1.417(8)		
C5-N5	1.450(3)	1.447(12)	1.450(9)		
N4-C5	2.500(3)	2.500(12)	2.595(7)		
C4-N5	2.500(3)	2.499(12)	2.500(9)		
N4-C4-C5	115.8(3)	116.0(13)	137.3(8)		
C4-C5-N5	115.8(3)	116.2(13)	121.3(11)		
<i>EN1-EN3</i>					
N1-N4	2.58(4)	2.649(12)	2.536(9)		
N1-C4	3.03(8)	3.114(22)	2.299(8)		
N1-C5	2.56(11)	2.644(12)	3.033(9)		
N1-N5	3.90(11)	3.968(24)			
C1-C5	3.31(4)	3.90(5)	3.74(2)		
<i>EN2-EN3</i>					
N3-C4	3.53(5)	3.29(4)	3.156(5)		
N3-C5	3.049(18)	2.997(13)	3.047(16)		
N3-N5	3.116(31)	3.36(5)	3.392(34)		
<i>EN1-W</i>					
N2-W1	2.200(3)	2.257(11)	2.31(7)		
<i>EN3-W</i>					
N4-W1	2.200(3)	2.246(11)	2.346(9)		
C4-W1	2.973(7)	2.895(23)	3.27(8)		

## 5.7. MODIFICAZIONI STRUTTURALI INDOTTE DAL RISCALDAMENTO NELLA B-ZSM-5: EFFETTI SUL FRAMEWORK E SULL'EXTRAFRAMEWORK

Dall'analisi dei pattern di diffrazione in funzione della temperatura (fig. 5.12) si è potuto osservare che il campione mantiene inalterata la sua cristallinità e la sua simmetria fino a circa 730°C. Al di sopra di questa temperatura la B-ZSM-5 collassa e a circa 800°C ricristallizza sotto forma di cristobalite- $\beta$ , come già riportato in letteratura da Howden (1985).

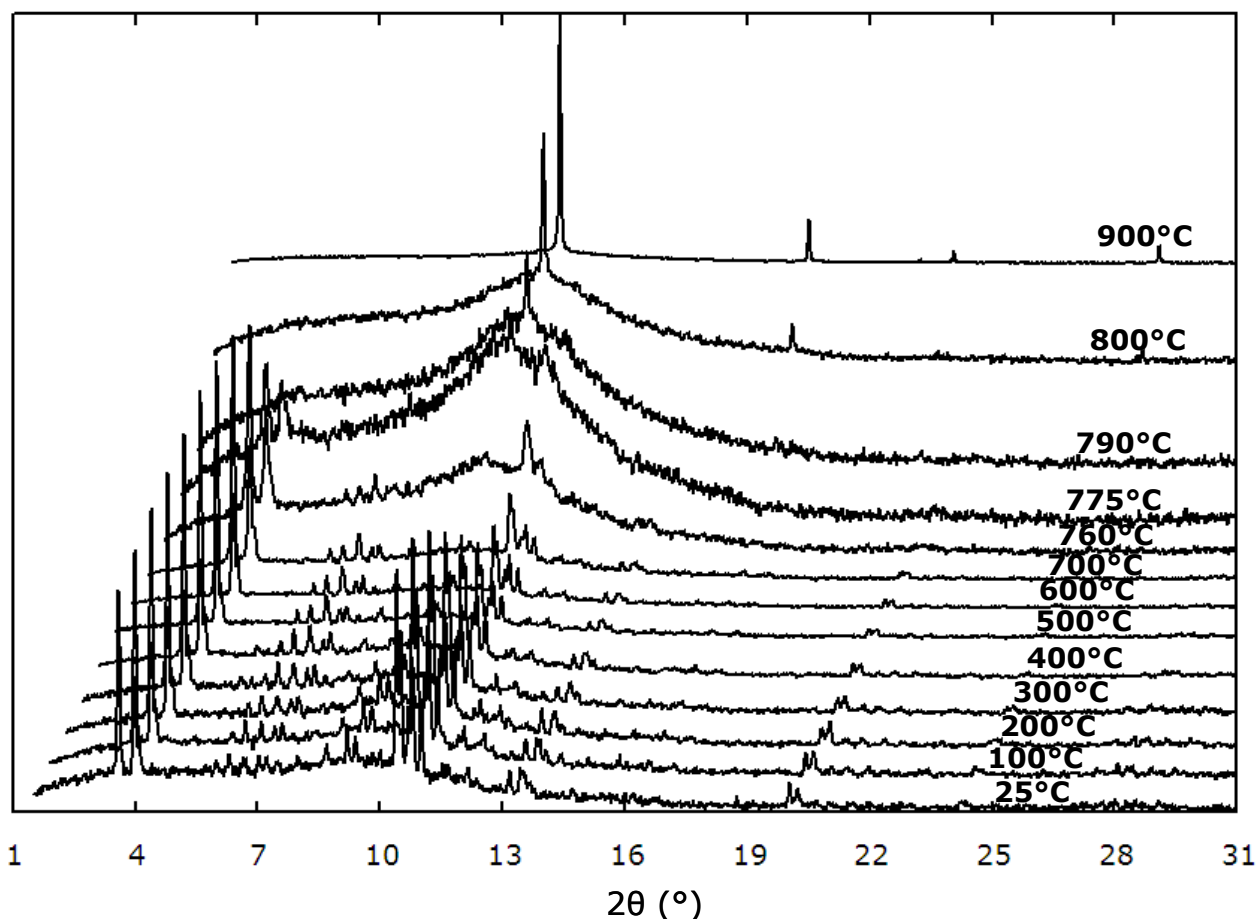


Fig. 5.12. Evoluzione dei pattern di diffrazione in funzione della temperatura nel range di  $2\theta$  compreso fra 1.5 e 31°. I pattern sono riportati ad intervalli di temperatura di 100°C, ad eccezione dell'intervallo compreso fra 700° e 800°C nel quale avvengono il collasso e la ricristallizzazione.

L'andamento dei parametri di cella in funzione della temperatura è riportato in fig. 5.13. Tutti i valori sono stati normalizzati rispetto ai valori ottenuti mediante raffinamento strutturale a 25°C.

Fino a 230°C circa, si osserva un leggero aumento dei parametri  $a$ ,  $b$  e  $c$  associato ad un aumento del volume dello 0.5% ( $\alpha V = 2.14E-05$ ). In questo intervallo di temperatura, le analisi termogravimetriche (fig. 5.6) registrano una leggera perdita in peso la quale è da attribuire ad interazioni di superficie, cioè a molecole d'acqua e/o molecole organiche trattenute sulla superficie con deboli legami. Questo risultato indica chiaramente che il contenuto exframework rimane inalterato fino a 230° C ed è confermato dall'andamento delle occupanze del template riportato in

fig. 5.14, in cui si evidenzia che la molecola di etilendiammina non subisce variazioni in questo intervallo di temperatura.

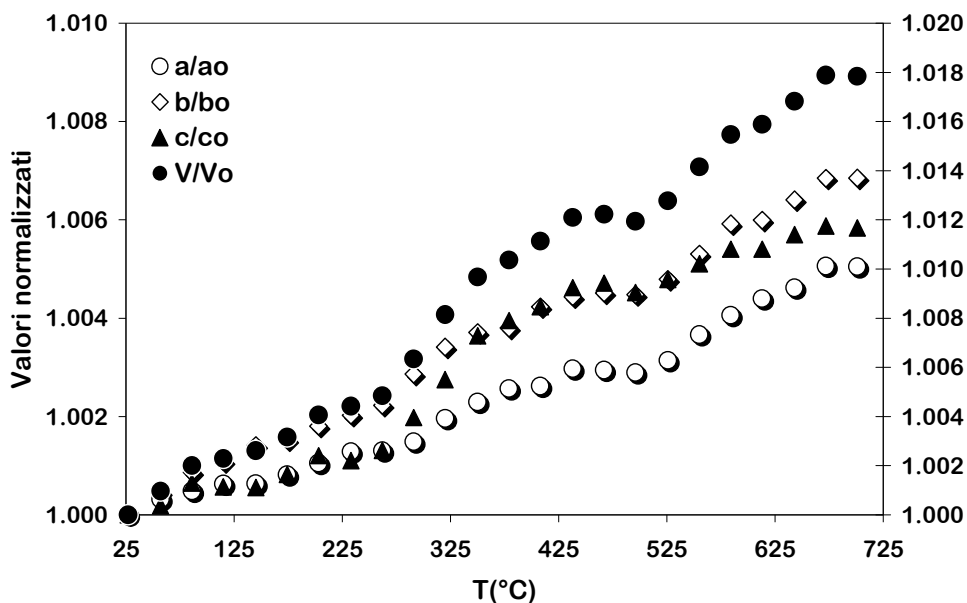


Fig. 5.13. Evoluzione in funzione della temperatura dei parametri di cella raffinati e normalizzati rispetto al loro valore a  $T_{amb}$ . Lungo y sono riportati due assi: quello di sinistra si riferisce alle costanti reticolari  $a, b$  e  $c$ ; il secondo si riferisce invece al volume di cella  $V$ .

Nell'intervallo compreso fra 230-500°C si osserva un incremento di tutti i parametri di cella a cui si associa un brusco cambiamento di pendenza dei loro andamenti. Le maggiori variazioni si registrano sul parametro  $c$ , il quale si espande più velocemente rispetto ai parametri  $a$  e  $b$ , e sul volume, il cui aumento è pari all'1.5% ( $\alpha V = 2.85E-05$ ). Nello stesso intervallo la curva DTA registra un doppio picco esotermico di cui il più intenso presenta un massimo a circa 400°C e si associa ad una consistente perdita in peso della curva TG pari a circa 9 % (fig. 5.6). E' ragionevole associare questo processo esotermico alla degradazione ed espulsione del templante dal framework zeolitico. Contemporaneamente, infatti, le molecole di etilendiammina diminuiscono la loro occupanza (fig. 5.14). Questo risultato è in accordo con quanto riportato da Rehakova et al. (2004) per un campione di Cu-ZSM-5 sintetizzato con etilendiammina. Dati di spettrometria di massa in atmosfera inerte fra i 20 e gli 800°C mostrano infatti che la decomposizione termica dell'etilendiammina comincia a temperature intorno ai 220°C (Rehakova et al., 2004). Si tratta di un processo alquanto complesso che porta alla formazione di numerosi prodotti derivanti in parte dalla decomposizione dell'etilendiammina stessa e in parte dalla loro successiva condensazione e polimerizzazione.

In questo intervallo anche la molecola di acqua diminuisce la sua occupanza (fig. 5.14) indicando perciò che le catene acqua-etilendiammina ed etilendiammina-etilendiammina si interrompono appena avviene la degradazione del templante.

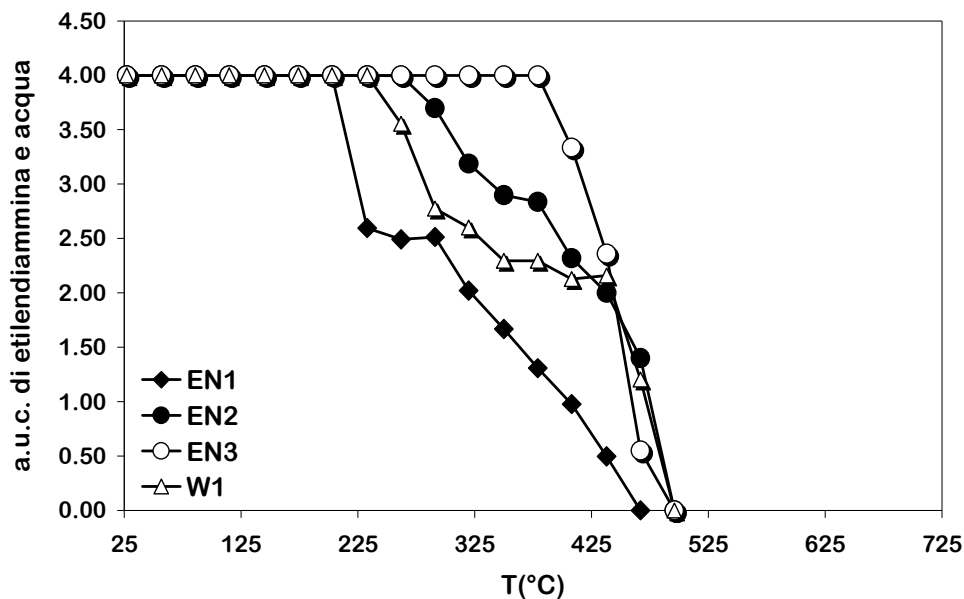


Fig. 5.14. Evoluzione in funzione della temperatura degli atomi per unità di cella (a.u.c.) delle molecole di etilendiammina (EN1, EN2, EN3) e della molecola d'acqua W1.

Tutti i siti extraframework si svuotano completamente intorno ai 500°C (fig. 5.14) e al di sopra di questa temperatura non si registra più alcuna perdita in peso nella curva TG: il processo di degradazione del templante è completo. Contemporaneamente il volume di cella continua ad espandersi ( $\alpha V = 2.85E-05$ ) e questo processo prosegue fino alla più alta temperatura raffinata (cioè 730°C) indicando perciò un'espansione termica positiva della B-ZSM-5.

Nel complesso la perdita in peso dedotta sulla base dei raffinamenti è pari a circa il 12%, in ottimo accordo con quanto determinato sulla base delle analisi termiche (fig. 5.15).

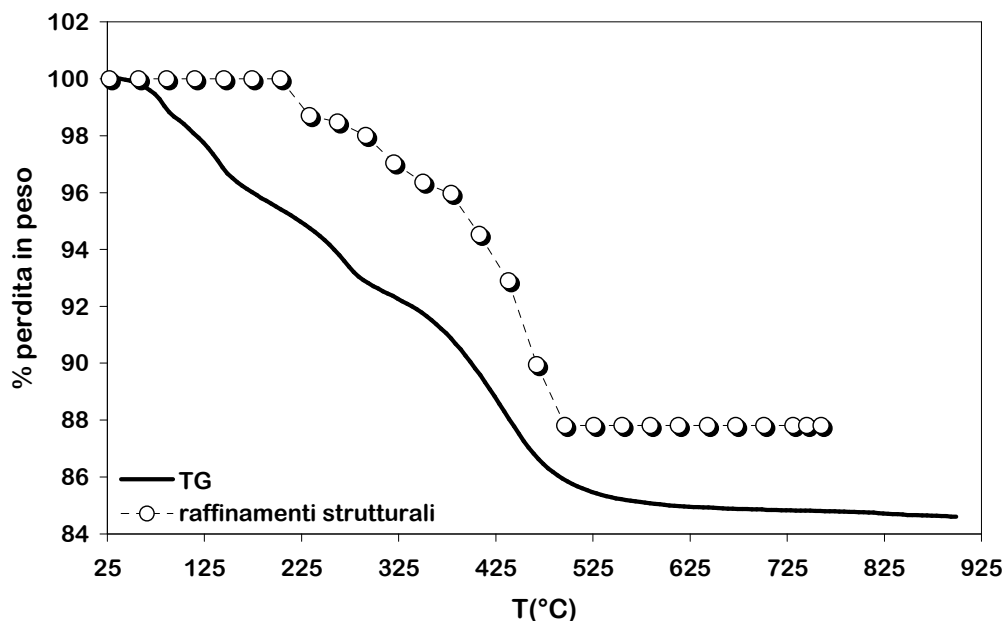


Fig. 5.15. Confronto fra la perdita in peso registrata dall'analisi termogravimetrica (TG, indicata con linea continua) e quella dedotta sulla base dei raffinamenti in rampa (indicata con pallini bianchi).

Il comportamento termico della B-ZSM-5 è caratterizzato da un continuo aumento del volume di cella in funzione della temperatura, aumento che si verifica sia durante la calcinazione fra i 230 e i 500°C, sia dopo che la calcinazione è avvenuta. Esso differisce completamente da quello assunto dai materiali della stessa topologia ma privi di boro sia nelle loro forme così come sintetizzate (fig. 5.16. A e B) sia in quelle calcinate (fig. 5.16. C e D).

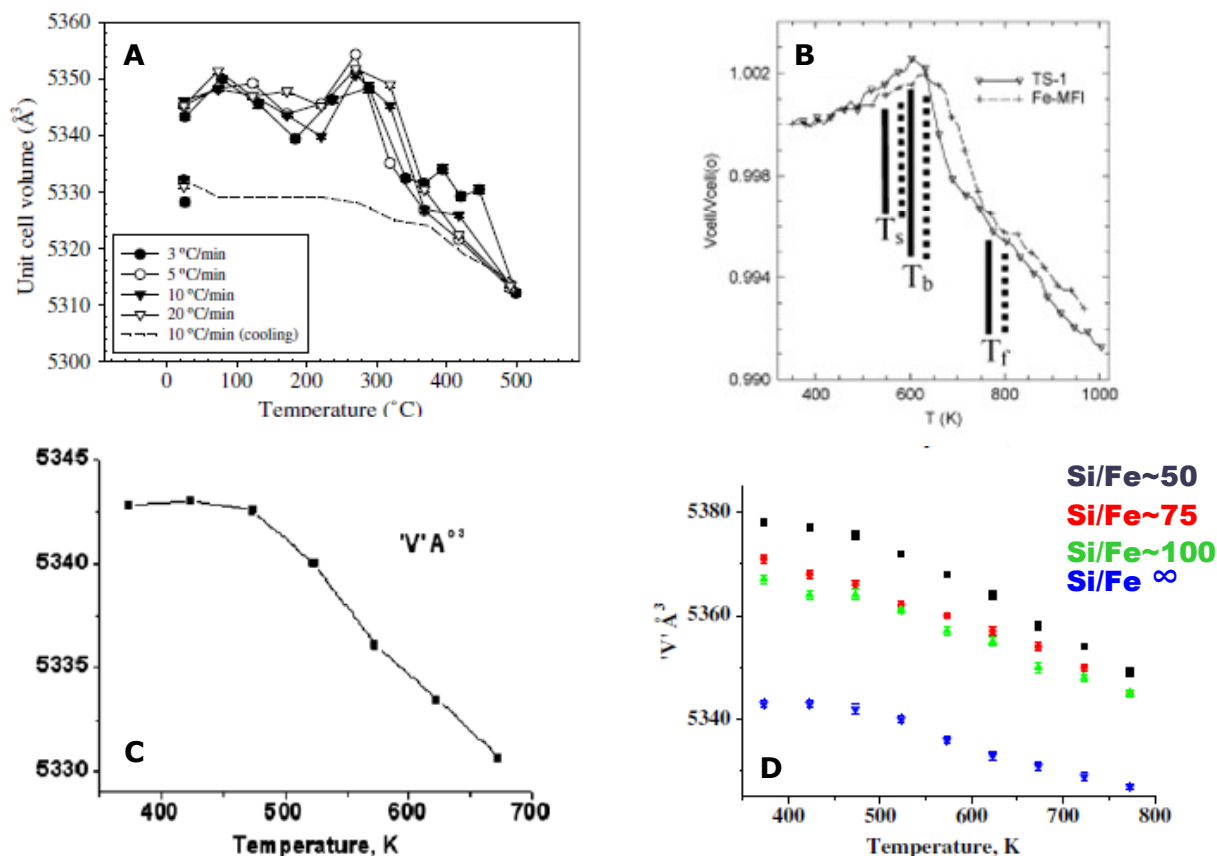


Fig. 5.16. Evoluzione in funzione della temperatura del volume di cella (A) della silicalite-1 (Gualtieri et al., 2006) sintetizzata con TPA; (B) della titaniosilicalite e ferrosilicalite (TS-1 e Fe-MFI, Milanesio et al., 2003) sintetizzate con TPA; (C) della silicalite-1 (Bhange et al. 2007) e (D) della ferrosilicalite (FeS-1, Bhange et al. 2010) nelle loro forme calcinate.

Infatti sia la silicalite-1 (Gualtieri et al., 2006; fig. 5.16.A) sia la titaniosilicalite e la ferrosilicalite (Milanesio et al., 2003; fig. 5.16.B) sintetizzate con TPA (tetrapropilammonio) mostrano una contrazione di volume in corrispondenza della degradazione del templante che avviene al di sopra dei 300°C circa. Inoltre, come si può notare in fig. 5.16.B, nella titaniosilicalite e nella ferrosilicalite questa contrazione di volume continua anche al di sopra di  $T_f$ , cioè al di sopra della temperatura che segna la fine del processo di calcinazione indicando perciò un'espansione termica negativa di questi materiali.

Gli stessi materiali mostrano espansione termica negativa anche nelle loro forme calcinate (Bhange et al., 2007; Bhange et al., 2010) come mostrato in fig. 5.16 C e D. Infine si può notare come questo



comportamento termico sembra essere indipendente dall'entità della sostituzione isomorfa del Si con un eteroatomo come testimoniato dall'evoluzione del volume di cella in funzione della temperatura di ferrosilicaliti caratterizzate da diverso rapporto Si/Fe (Bhange et al., 2010). La B-ZSM-5 rappresenta quindi il *primo esempio di espansione termica positiva in un materiale con topologia di tipo MFI e ciò è legato proprio alla presenza del boro*.

Il processo di riscaldamento non comporta nessuna variazione importante della geometria dei singoli tetraedri e dell'impalcatura tetraedrica nel suo complesso. Infatti le distanze T-O medie relative ai singoli tetraedri (fig. 5.17) mostrano solo delle leggere oscillazioni in funzione del trattamento termico e, in generale, la distanza media T-O tende solo ad aumentare leggermente (fig. 5.18).

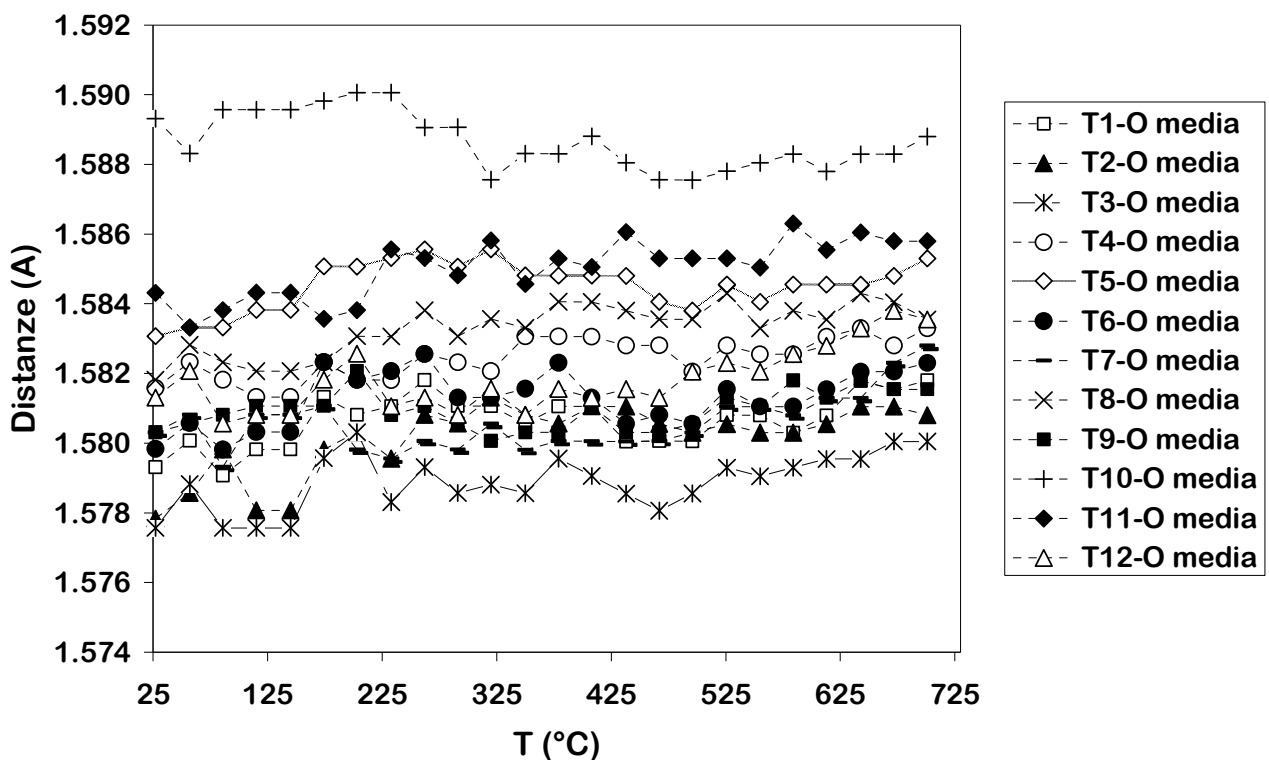


Fig. 5.17. Evoluzione in funzione della temperatura delle distanze medie T-O relative ai singoli tetraedri.

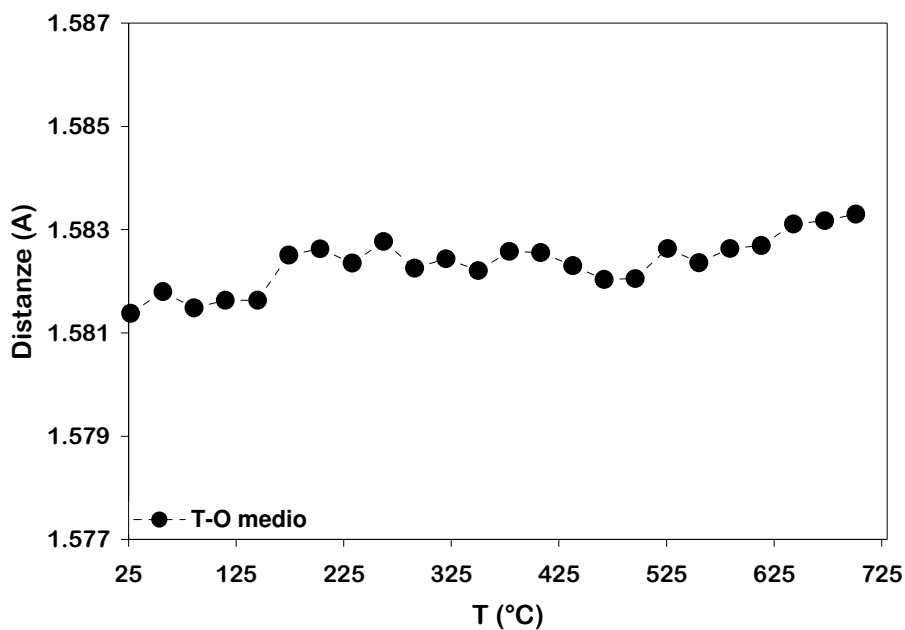


Fig. 5.18. Evoluzione in funzione della temperatura della distanza media T-O.

Anche gli angoli O-T-O medi si mantengono pressoché invariati (fig. 5.19). Non c'è quindi nessuna evidenza della formazione di boro trigonale in funzione del trattamento termico. Questo potrebbe essere dovuto alla presenza del Na che stabilizza il B in coordinazione tetraedrica. Infatti come riportato da Fild et al. (2000) il boro tetraedrico è selettivamente associato agli ioni sodio mentre il boro trigonale ai protoni.

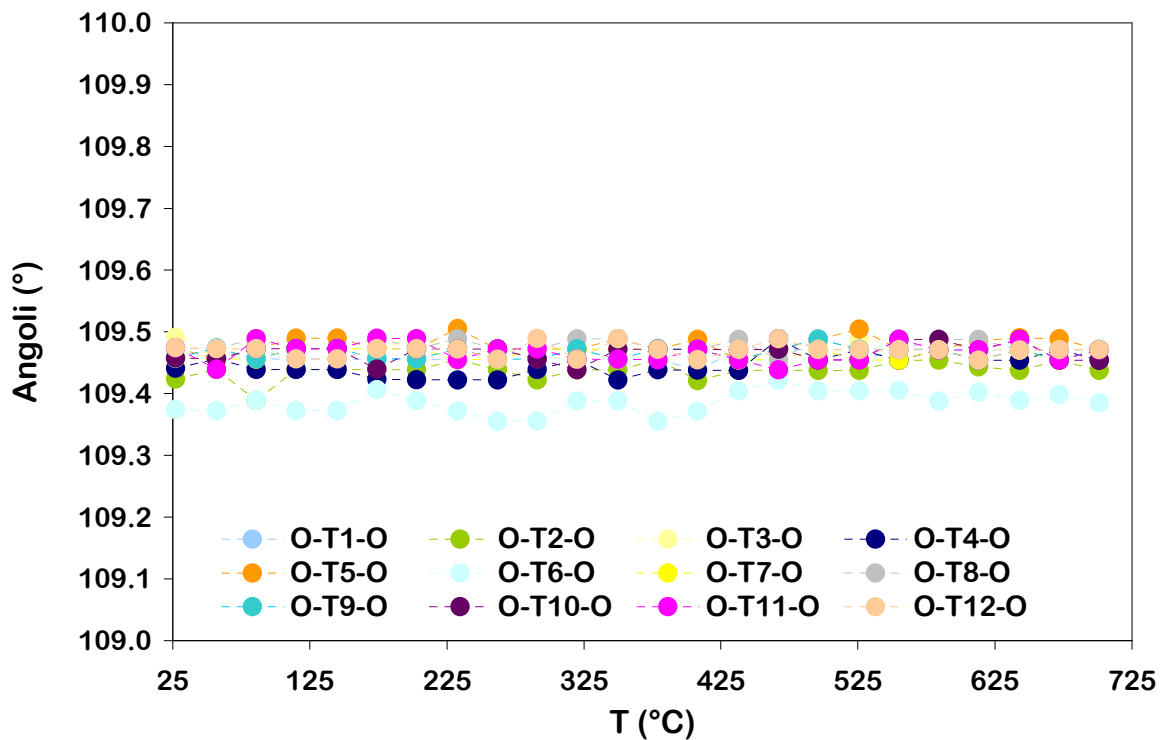


Fig. 5.19. Angoli O-T-O medi in funzione della temperatura.

L'andamento delle distanze T-O e degli angoli O-T-O relative ai singoli tetraedri sono riportati in fig. 5.20-5.21.

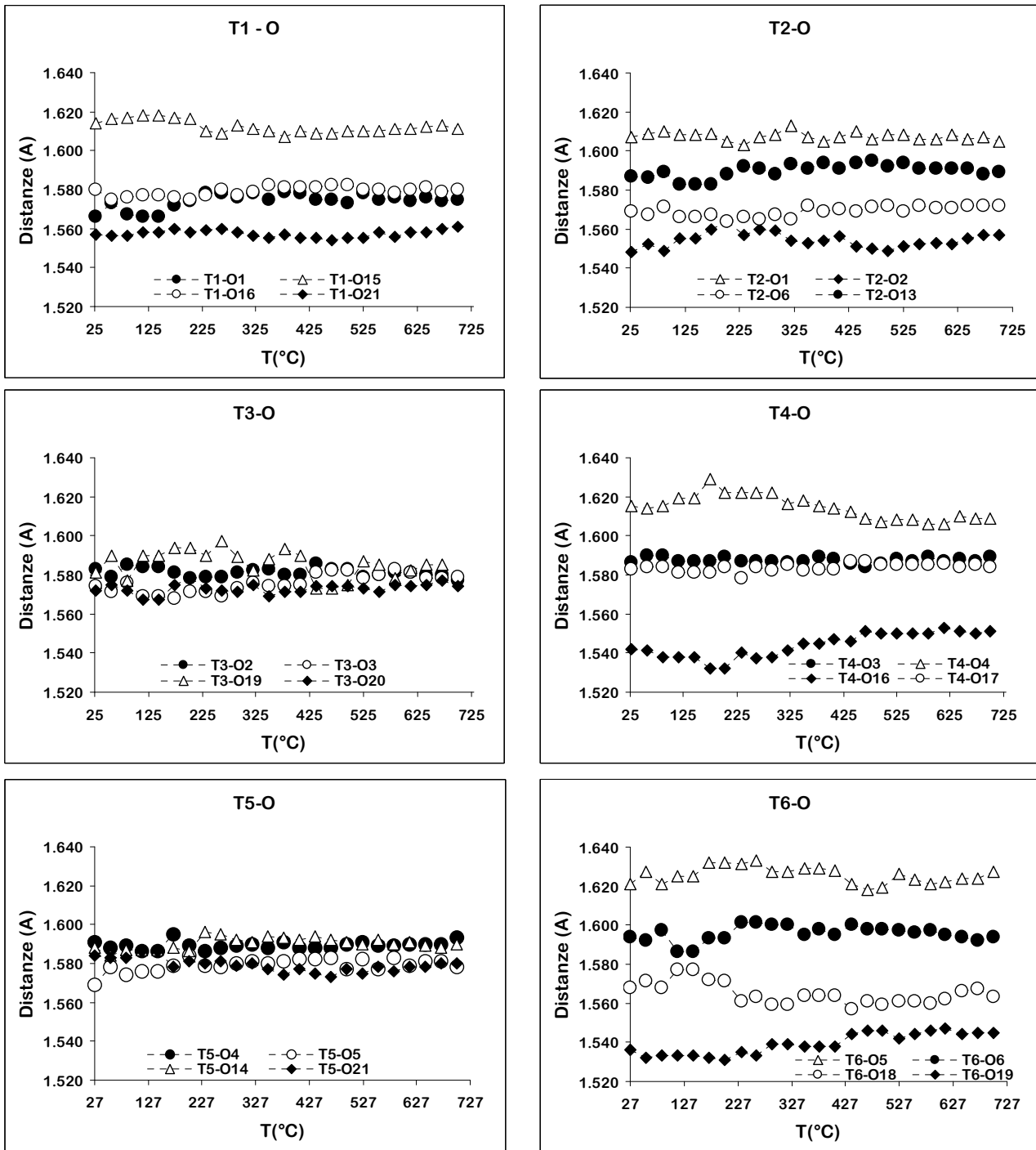


Fig. 5.20. Andamento delle distanze T-O in funzione della temperatura relative ai singoli tetraedri.

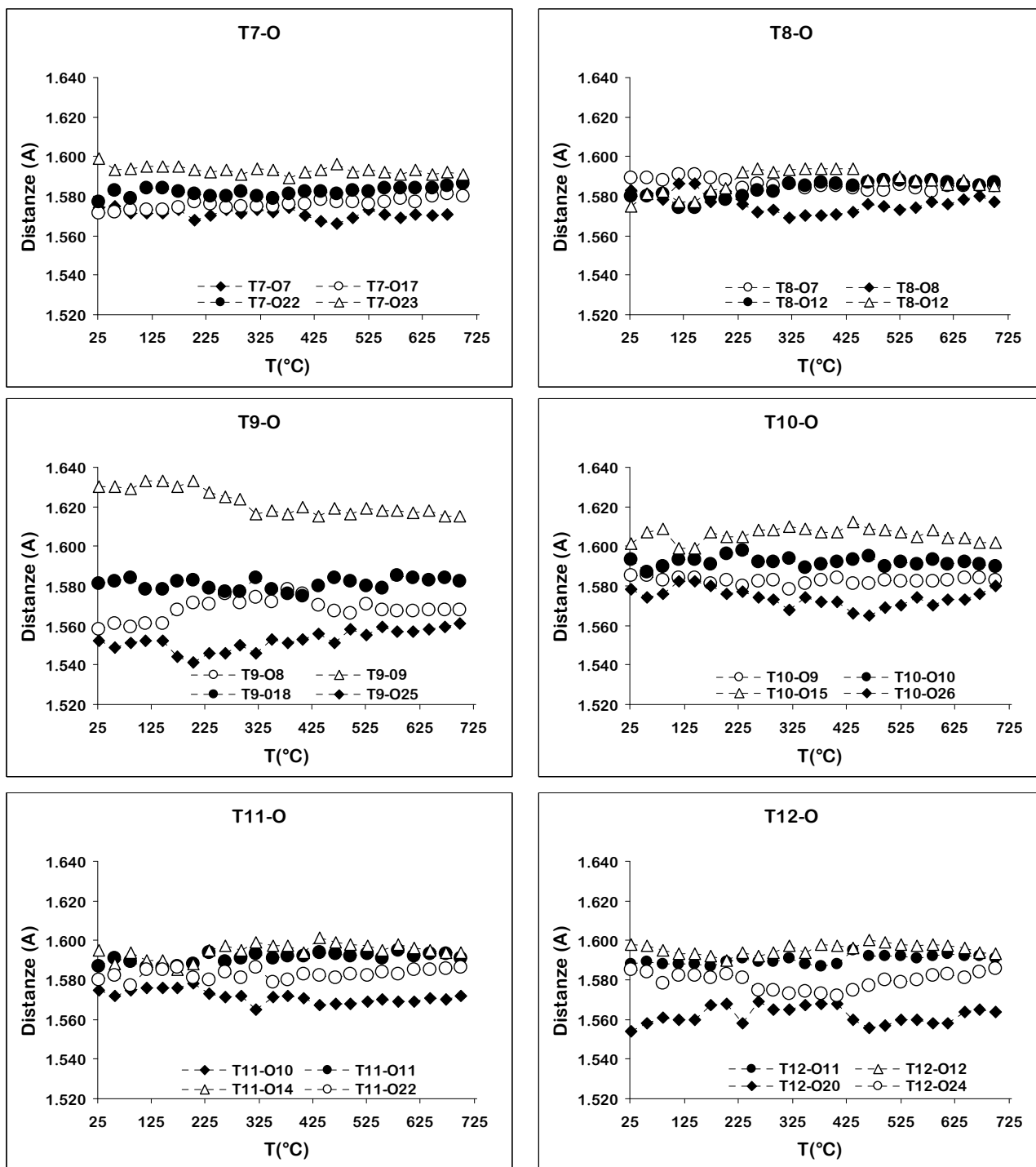


Fig. 5.20. Continua. Andamento delle distanze T-O in funzione della temperatura relative ai singoli tetraedri.

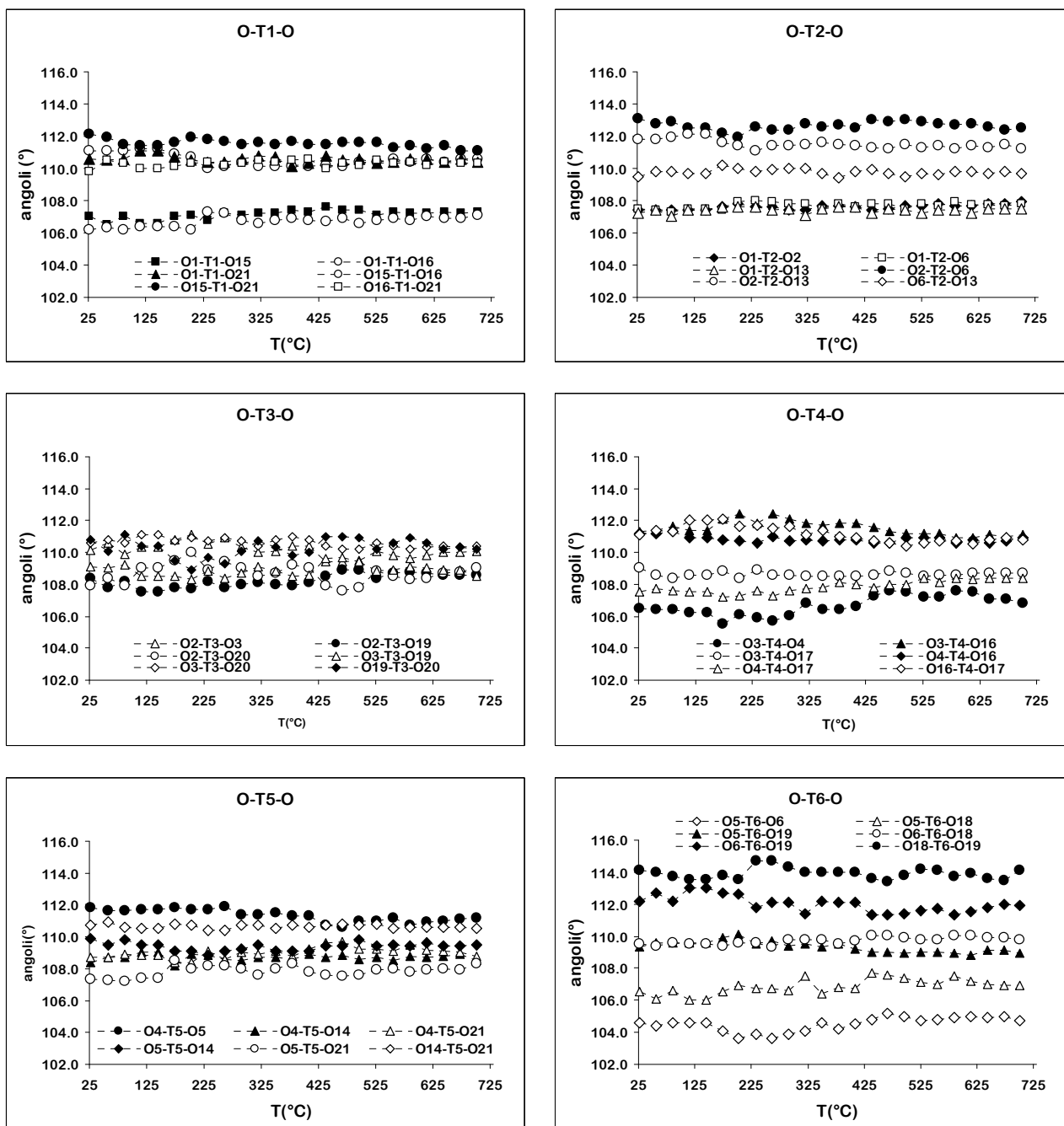


Fig. 5.21. Andamento degli angoli O-T-O in funzione della temperatura relativi ai singoli tetraedri.

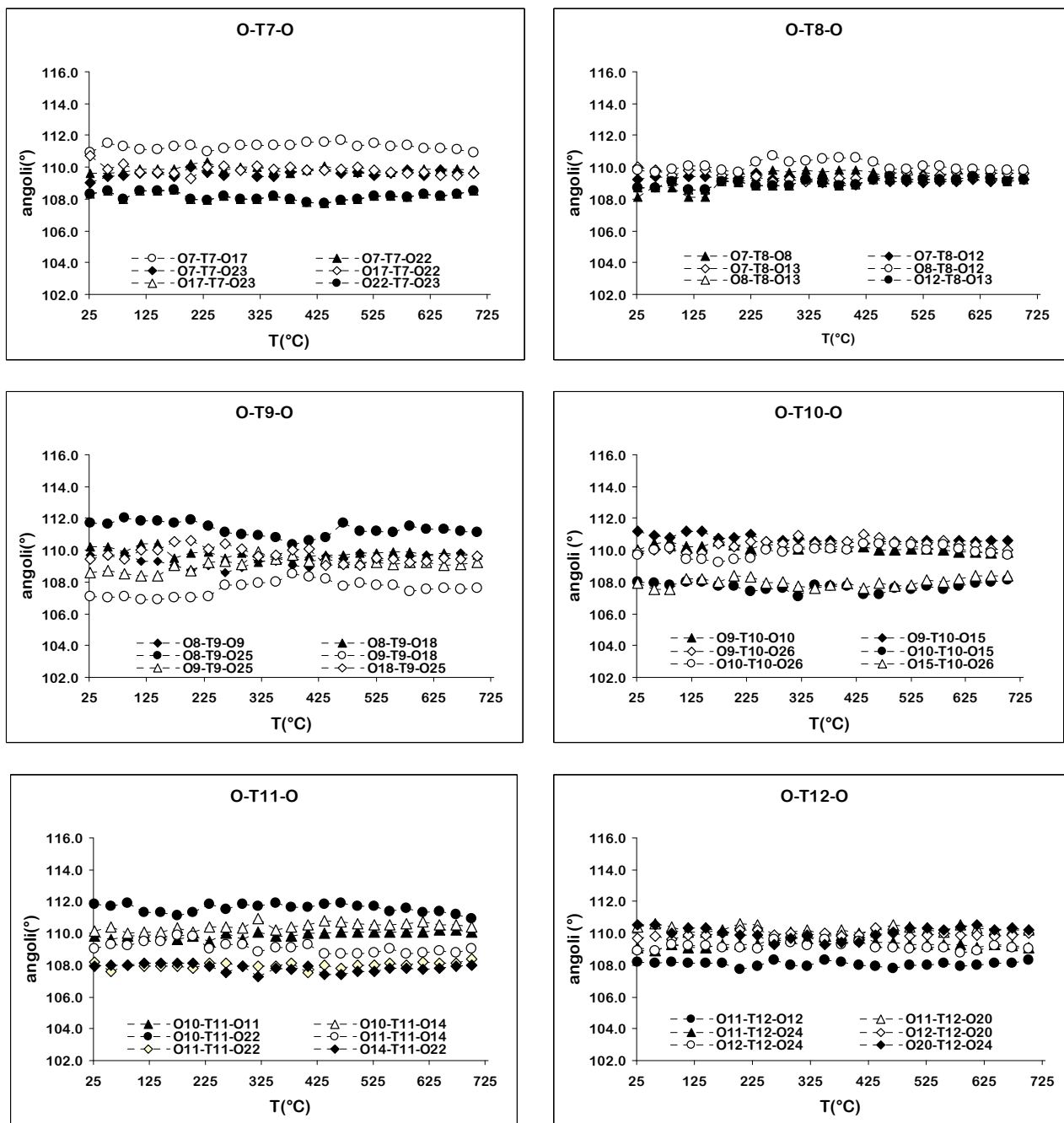


Fig. 5.21. Continua. Andamento degli angoli O-T-O in funzione della temperatura relativi ai singoli tetraedri.

Anche le cavità attraverso le quali le molecole organiche vengono espulse non subiscono particolari variazioni di forma e dimensioni. In particolare possono essere distinti tre anelli a 10 tetraedri cristalograficamente indipendenti che delimitano i canali: due di questi descrivono il canale sinusoidale (fig. 5.22 A e B) mentre il terzo definisce il canale rettilineo (fig. 5.22 C).

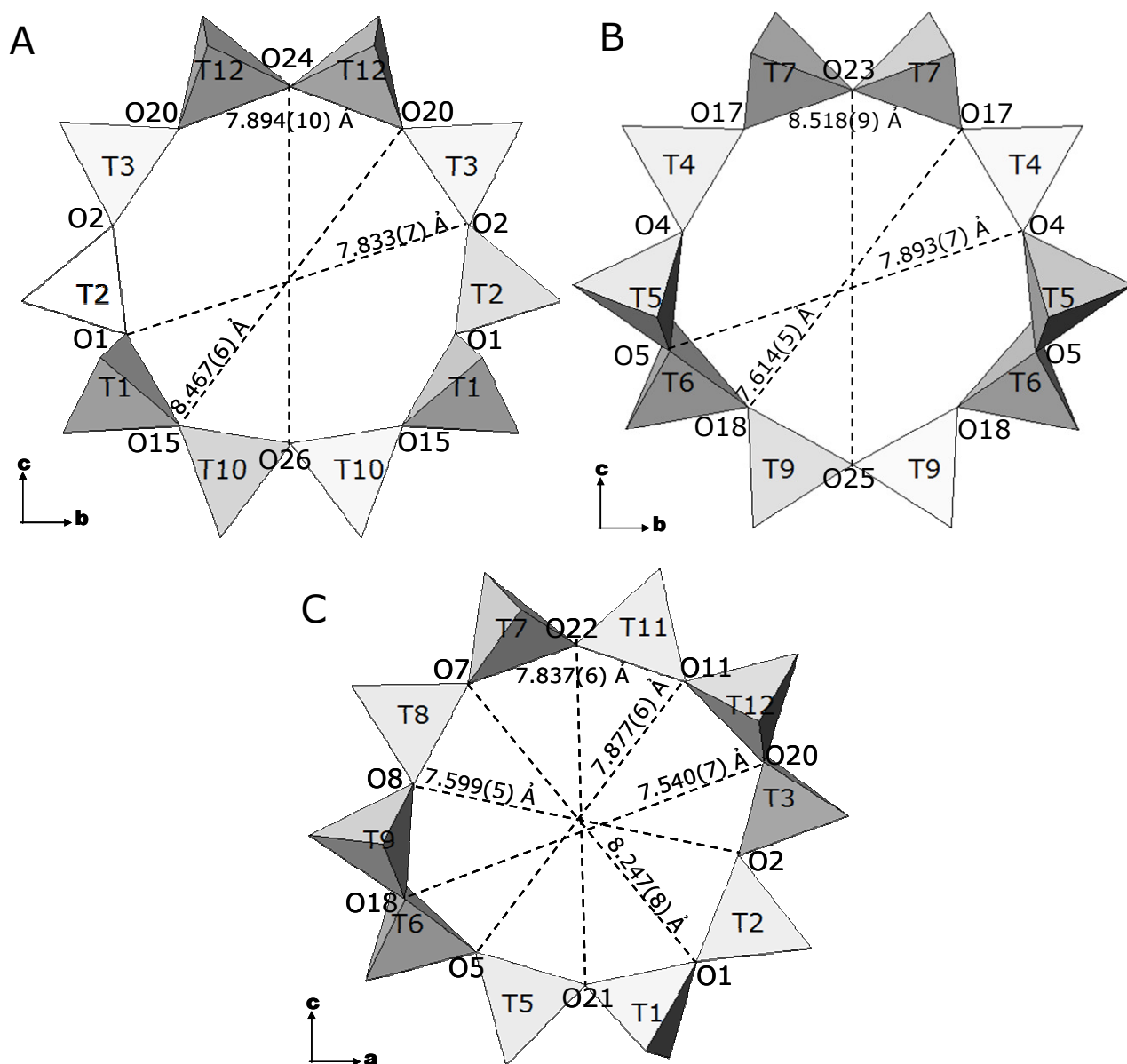


Fig. 5.22. Anelli a 10 T a temperatura ambiente. Le figure A e B rappresentano gli anelli che delimitano il canale sinusoidale, mentre la figura C si riferisce all'anello del canale rettilineo.

Gli andamenti in funzione della temperatura delle distanze ossigeno-ossigeno degli anelli a 10 tetraedri che delimitano i canali sono riportati in tab. 5.9 e fig. 5.23, 5.25, 5.27 mentre quelli degli angoli T-O-T corrispondenti nelle fig. 5.24, 5.26, 5.28.

Tab. 5.9. Dimensioni degli anelli a 10 T che delimitano i canali della B-ZSM-5 a Tamb (dati Bruker e dati GILDA), 230°, 500° e 700°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	230°C	500°C	700°C
<i>Anello a 10 - Canale diritto</i>					
O1-O7	8.247(8)	8.35(3)	8.34(2)	8.39(2)	8.35(2)
O2-O8	7.599(5)	7.68(2)	7.68(2)	7.76(2)	7.77(1)
O5-O11	7.877(6)	7.85(2)	7.87(2)	7.90(1)	7.94(1)
O18-O20	8.540(7)	8.48(3)	8.46(2)	8.46(2)	8.48(2)
O21-O22	7.837(6)	7.76(2)	7.80(2)	7.82(2)	7.88(1)
<i>Anello a 10 A - Canale sinusoidale</i>					
O1-O2	7.833(7)	7.72(2)	7.82(2)	7.78(2)	7.86(2)
O15-O20	8.467(6)	8.41(3)	8.42(2)	8.42(2)	8.44(1)
O24-O26	7.894(10)	7.96(4)	7.93(3)	8.06(2)	8.02(2)
<i>Anello a 10 B - Canale sinusoidale</i>					
O4-O5	7.893(6)	7.90(2)	7.94(2)	7.97(1)	7.98(1)
O17-O18	7.614(5)	7.68(2)	7.67(2)	7.77(1)	7.76(1)
O23-O25	8.518(9)	8.38(4)	8.43(3)	8.37(2)	8.43(2)



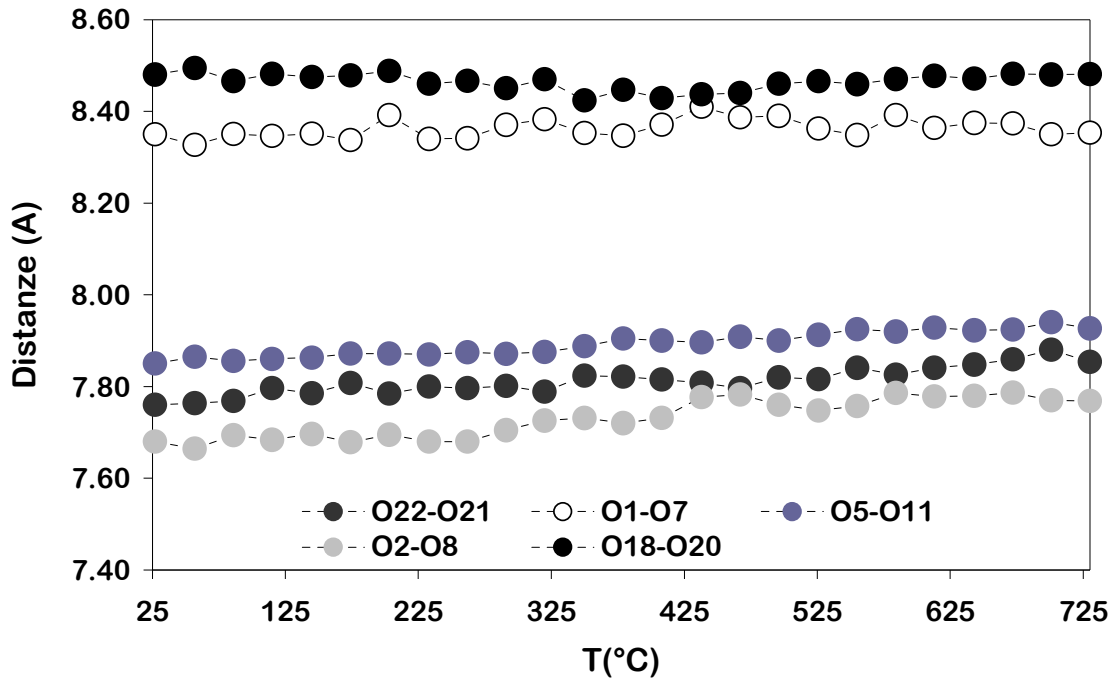


Fig. 5.23. Andamenti in funzione della temperatura delle distanze O-O che delimitano l'anello del canale rettilineo.

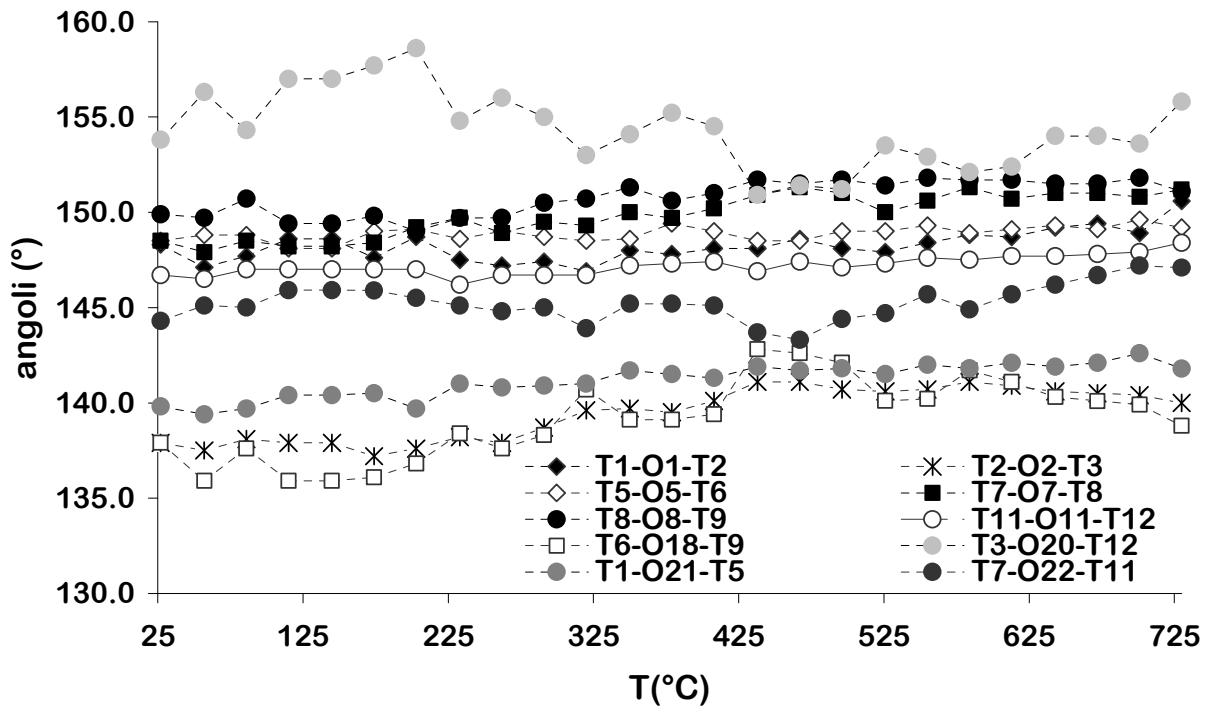


Fig. 5.24. Andamenti in funzione della temperatura degli angoli T-O-T dell'anello del canale rettilineo.

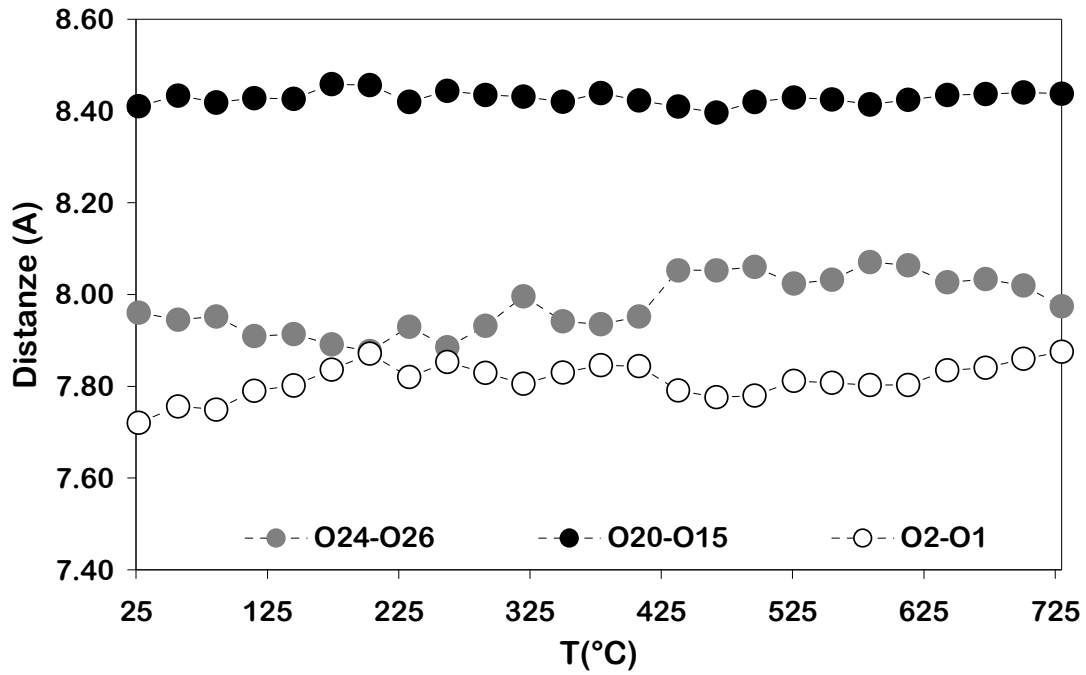


Fig. 5.25. Andamenti in funzione della temperatura delle distanze O-O che delimitano l'anello A del canale sinusoidale.

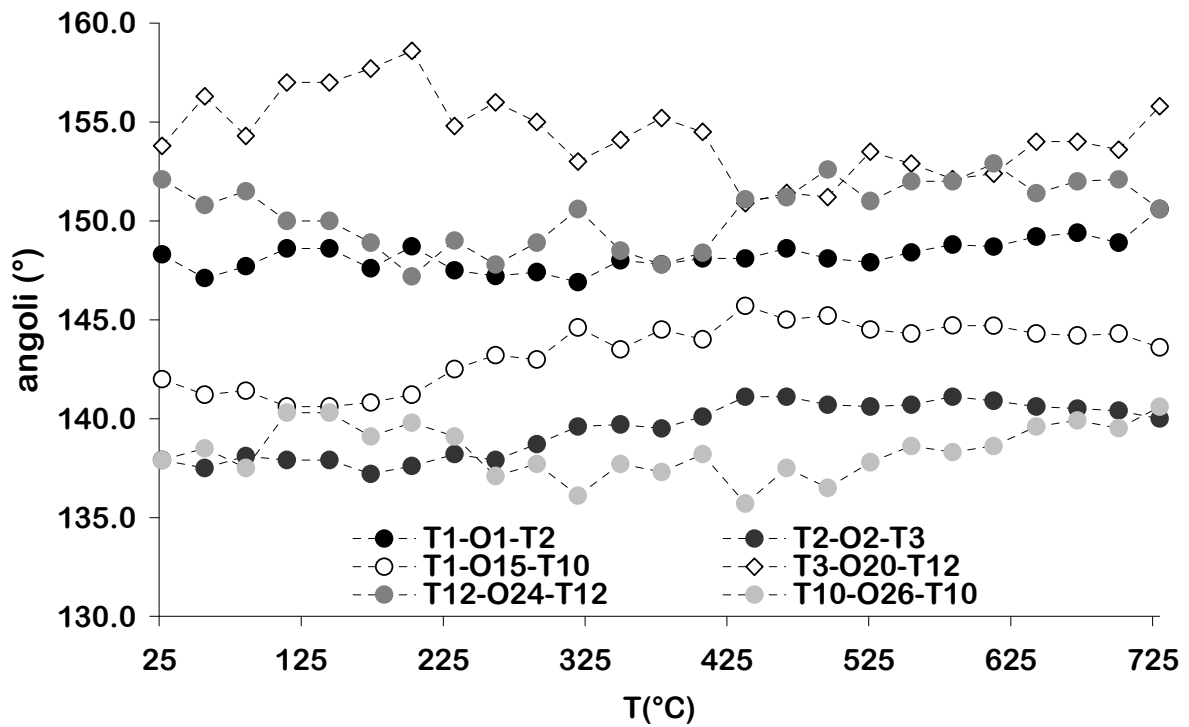


Fig. 5.26. Andamenti in funzione della temperatura degli angoli T-O-T dell'anello A del canale rettilineo.

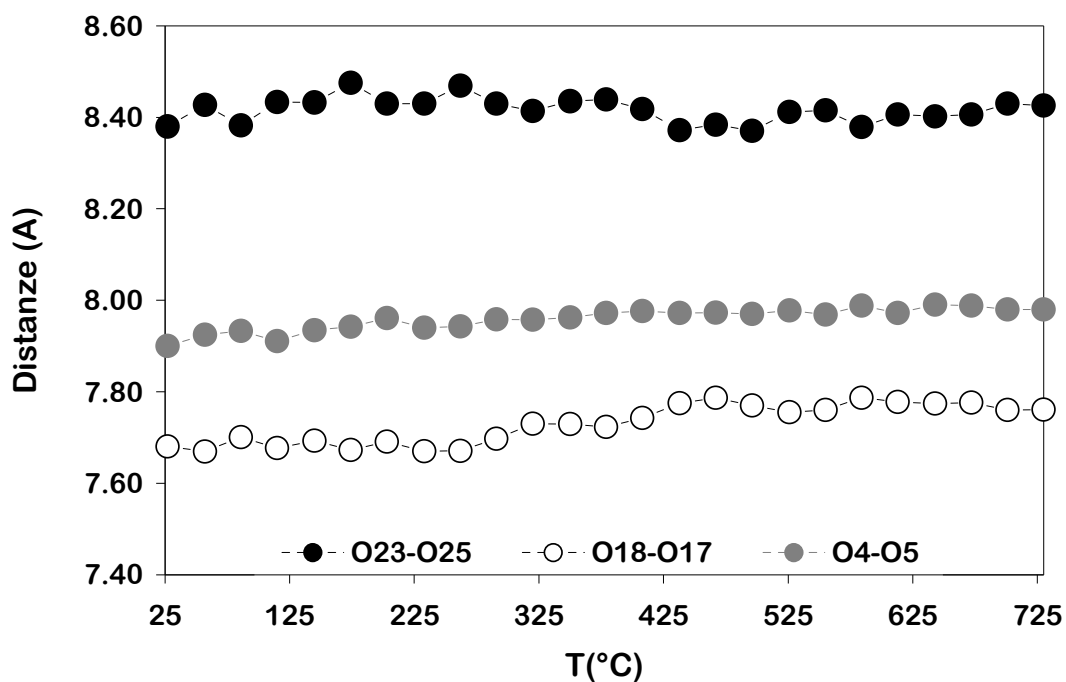


Fig. 5.27. Andamenti in funzione della temperatura delle distanze O-O che delimitano l'anello B del canale sinusoidale normalizzate al loro valore a  $T_{amb}$ .

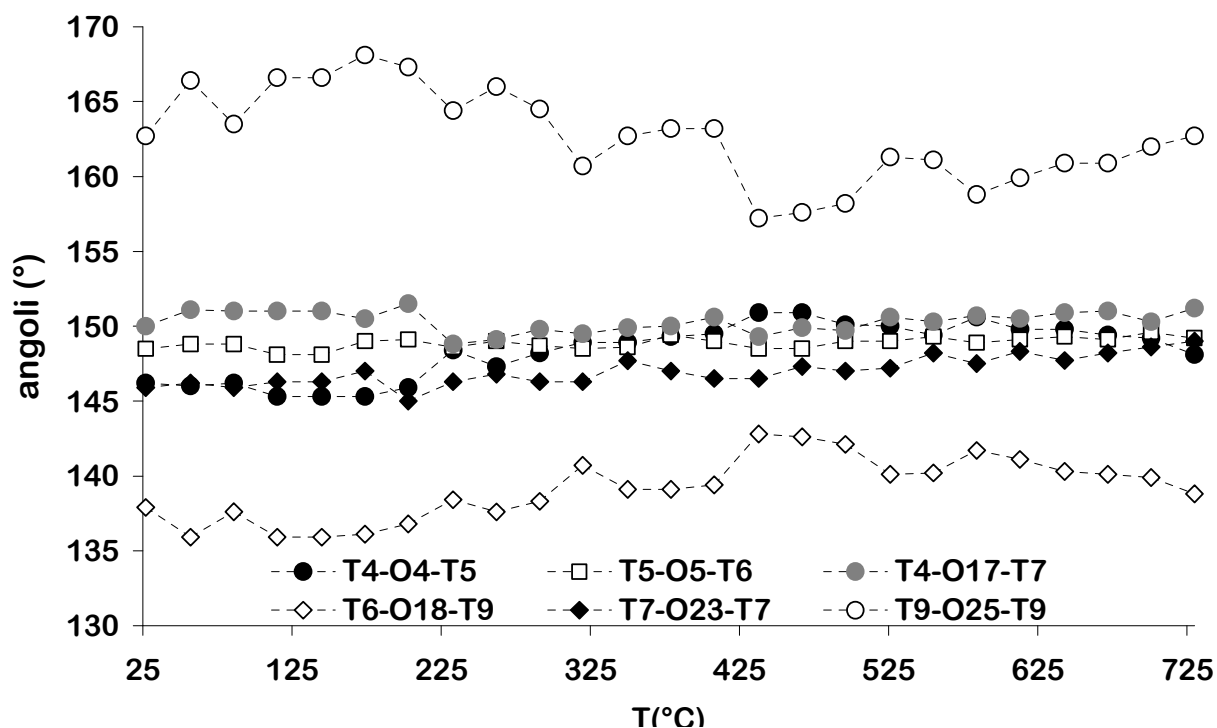


Fig. 5.28. Andamenti in funzione della temperatura degli angoli T-O-T dell'anello B del canale rettilineo.

La mancanza di significative variazioni dell'impalcatura tetraedrica può essere giustificata dal fatto che la molecola che diffonde (l'etilendiammina) ha una geometria lineare ed inoltre è molto piccola e decomponendo porta alla formazione di prodotti ad ingombro sterico ancora minore.

Al di sopra dei 750°C la struttura della B-ZSM-5 collassa e intorno agli 800°C si assiste alla ricristallizzazione di una nuova fase, che è stata riconosciuta come cristobalite- $\beta$  (fig. 5.12). Questo processo era già stato riportato da Howden (1985) per un campione di B-ZSM-5 contenente solo 0.013% in massa di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 5.8 COMPORTAMENTO TERMICO DELLA CRISTOBALITE- $\beta$

### 5.8.1. Struttura della cristobalite- $\beta$

La struttura della cristobalite- $\beta$  è stata investigata per la prima volta da Wyckoff (1925) usando dati di diffrazione da polveri di campioni di vetro devetrificati a 290 e 430°C. Come è noto, la cristobalite- $\beta$  presenta una struttura tipo diamante, basti immaginare di sostituire ad ogni atomo di carbonio tetravalente un gruppo tetraedrico  $\text{SiO}_4$ . Pertanto essa può essere descritta come una sequenza ABC di fogli di anelli a 6 tetraedri (fig. 5.29) infinitamente estesi che si sovrappongono l'uno sull'altro lungo la direzione cubica [111].

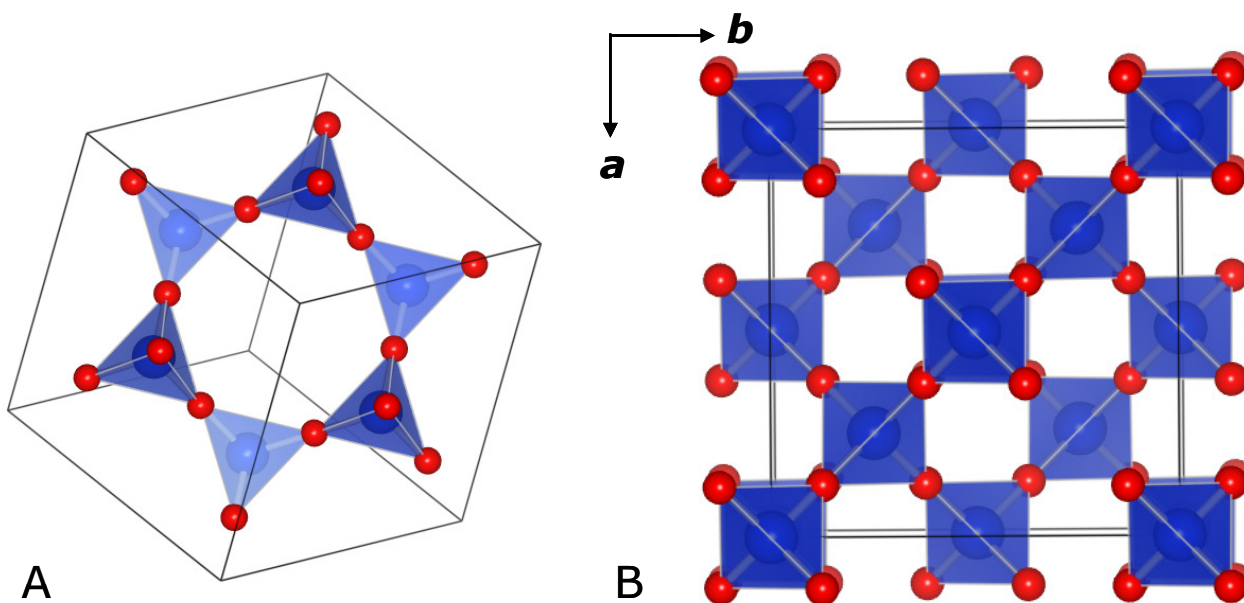


Fig. 5.29. Struttura della cristobalite- $\beta$ . A. Anello a 6 tetraedri che costituisce fogli infinitamente estesi visto lungo la direzione [111]. B. Proiezione della struttura lungo  $c$ .

La struttura media è cubica  $Fd-3m$  anche se ormai è generalmente accettato che essa debba essere disordinata. Tuttavia a tutt'oggi non è ancora stato trovato un consenso sulla natura del suo disordine (Cope et al., 2010).

### 5.8.2. Raccolta dati e raffinamenti Rietveld a partire da misure “*in-situ*” con luce di sincrotrone

I raffinamenti della cristobalite- $\beta$  sono stati condotti nel gruppo spaziale  $Fd-3m$  partendo dal sistema di coordinate atomiche riportato da Peacor et al. (1973) e sono stati eseguiti nell'intervallo

di temperatura 835-895°C ad intervalli regolari di 15°C per un totale di 5 raffinamenti strutturali. Il profilo di diffrazione è stato descritto attraverso una funzione pseudo-Voight con 5 coefficienti raffinati (GU, GV, GW, LX e LY) ed un cut off sull'intensità del picco pari a 0.01. Il fondo strumentale è stato empiricamente fittato usando una polinomiale Chebyshev di primo grado con 18 termini. Nei cicli finali, i parametri strutturali raffinati sono stati i seguenti: coordinate frazionarie e parametri termici isotropi per tutti gli atomi.

I patterns di diffrazione osservati e calcolati sono mostrati in fig. 5.30. I parametri di cella e dettagli sul raffinamento strutturale sono riportati nella tab. 5.10, le coordinate raffinate nella tab. 5.11, le distanze e gli angoli di legami nella tab. 5.12.

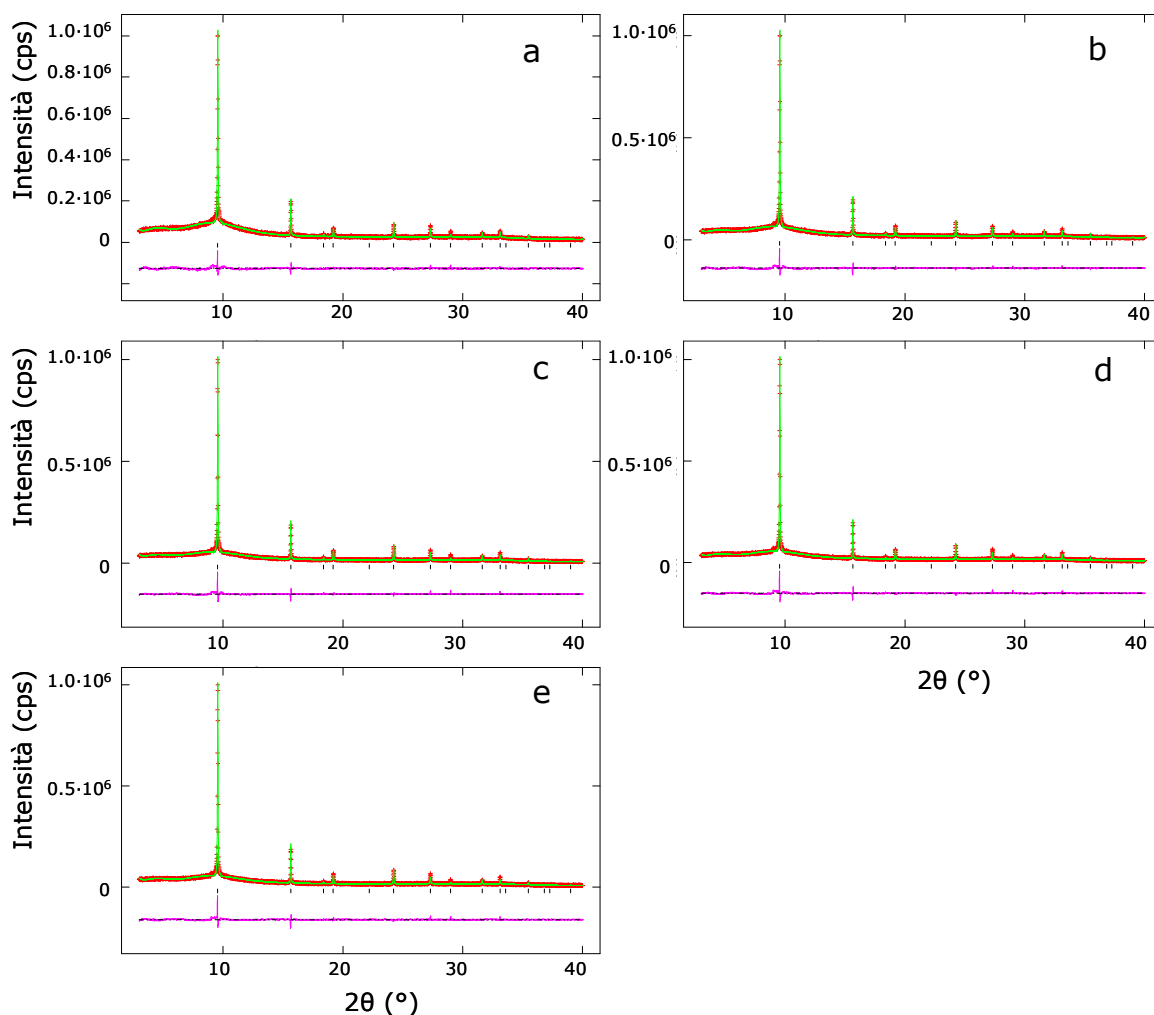


Fig. 5.30. Pattern di diffrazione della cristobalite- $\beta$  raccolti a (a) 835°, (b) 850°, (c) 865°, (d) 880° e (e) 895°C presso la linea sperimentale GILDA: in rosso lo spettro osservato, in verde il calcolato e in rosa la curva delle differenze.

Tab. 5.10. Parametri di cella e dettagli dei raffinamenti della cristobalite- $\beta$  a 835, 850, 865, 880, 895°C (dati GILDA). Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	835°C	850°C	865°C	880°C	895°C
Gruppo spaziale	<i>Fd-3m</i>	<i>Fd-3m</i>	<i>Fd-3m</i>	<i>Fd-3m</i>	<i>Fd-3m</i>
a (Å)	7.1425(1)	7.14253(8)	7.14297(8)	7.14323(8)	7.14370(9)
V (Å <sup>3</sup> )	364.380(9)	364.381(7)	364.449(7)	364.488(7)	364.560(8)
2 $\theta$ range (°)	3 - 40	3 - 40	3 - 40	3 - 40	3 - 40
R <sub>wp</sub> (%)	6.71	7.41	7.52	7.75	8.18
R <sub>p</sub> (%)	5.31	5.78	5.79	5.91	6.11
R <sub>F</sub> <sup>2</sup> (%)	13.13	10.58	12.09	12.71	13.98
N <sub>o</sub> , riflessioni	18	18	18	18	18
N <sub>obs</sub>	3703	3703	3703	3703	3703
N <sub>Var</sub>	29	29	29	29	29

Radiazione di sincrotrone  $\lambda = 0.68888(1)\text{Å}$

$$R_p = \sum[Y_{io} - Y_{ic}]/\sum Y_{io}; R_{wp} = [\sum w_i(Y_{io} - Y_{ic})^2/\sum w_i Y_{io}^2]^{0.5}; R_F^2 = \sum|F_o^2 - F_c^2|/\sum|F_o^2|$$

Tab. 5.11. Coordinate atomiche e fattori di temperatura isotropi per le posizioni atomiche previste per la cristobalite- $\beta$  a 835, 850, 865, 880, 895°C (dati GILDA). Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento. Le fraction per tutti gli atomi del framework sono fissate a 1.0.

	835°C	850°C	865°C	880°C	895°C
T	x/a 1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
	y/b 1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
	z/c 1/8	1/8	1/8	1/8	1/8
	Uiso 0.033(1)	0.034(9)	0.037(9)	0.043(1)	0.045(1)
O	x/a 0	0	0	0	0
	y/b 0	0	0	0	0
	z/c 0	0	0	0	0
	Uiso 0.152(3)	0.143(3)	0.136(2)	0.127(3)	0.106(3)

Tab. 5.12. Distanze e angoli di legame della cristobalite- $\beta$  a 835, 850, 865, 880, 895°C (dati GILDA). Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	835°C	850°C	865°C	880°C	895°C
T-O	[x4] 1.5464	1.5464	1.5464	1.5464	1.5464
O-T-O	[x6] 109.47	109.47	109.47	109.47	109.47
T-O-T	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00

La fig. 5.31 mostra la progressiva formazione della cristobalite- $\beta$  in funzione della temperatura ed evidenzia che a 835°C essa è ben cristallizzata. In corrispondenza di questa stessa temperatura, inoltre, compaiono a basso angolo degli altri picchi di bassa intensità non attribuibili alla cristobalite stessa. Questi picchi, tuttavia, non sono sufficienti per permettere l'identificazione di questa nuova fase, tuttavia è ragionevole pensare che si tratti di un composto a base di B e di Na come accade nel caso di un borosilicato di topologia CAS contenente Cs il quale al di sopra dei 1100°C decompone in cristobalite- $\beta$  assieme ad un ossido di Cs e B (Krzhozhanovskaya et al., 2008).

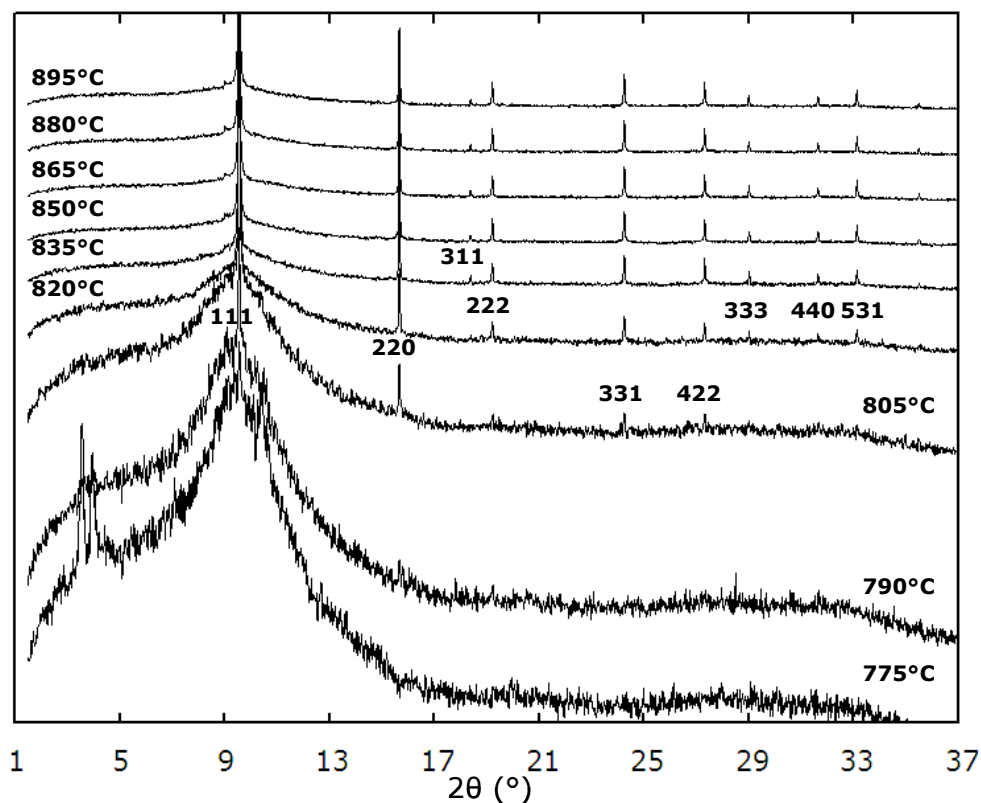


Fig. 5.31. Evoluzione dei patterns di diffrazione nel range di  $2\theta$  compreso fra  $1.5^\circ$  e  $37^\circ$  e nell'intervallo di temperatura compreso fra  $775$  e  $895^\circ\text{C}$ .

L'andamento dei parametri di cella in funzione della temperatura è riportato in fig. 5.32. Il coefficiente di espansione termica nell'intervallo  $835$ - $895^\circ\text{C}$  è pari a  $\alpha_V = 0.84\text{E-}05$ .

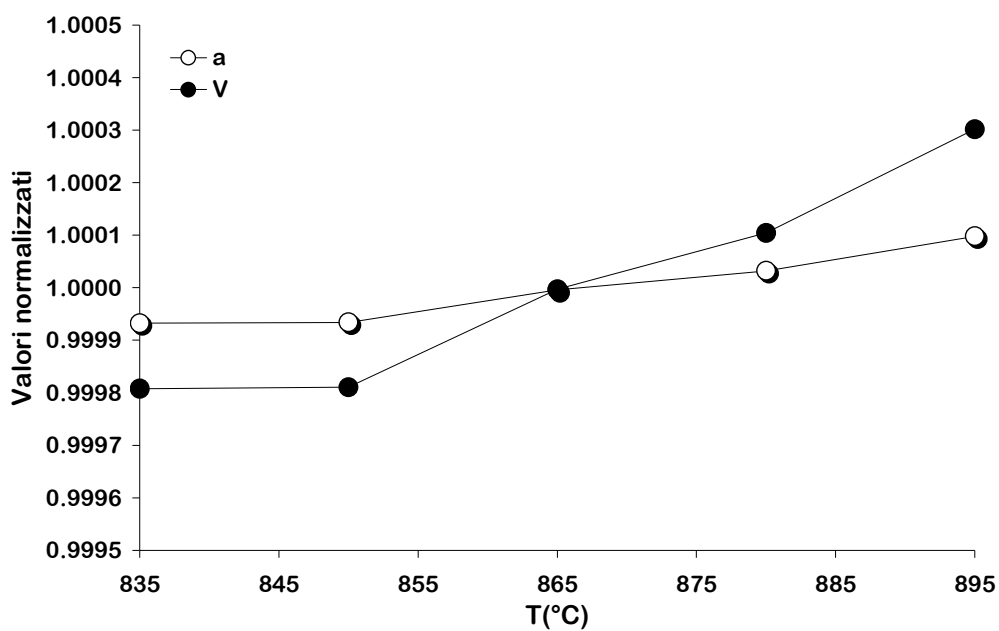


Fig. 5.32. Evoluzione in funzione della temperatura dei parametri di cella raffinati e normalizzati al loro valore a  $835^\circ\text{C}$ .

I raffinamenti strutturali mostrano che la cristobalite- $\beta$  non subisce nessun cambiamento strutturale significativo nell'intervallo di temperatura considerato.





## CAPITOLO 6 - BORO-SODALITE

### 6.1. SODALITE: UNA ZEOLITE BORDER-LINE

Nella letteratura mineralogica, il minerale sodalite (formula chimica ideale  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ ), è comunemente assegnato alla famiglia dei feldspatoidi. Tuttavia fra le 194 diverse topologie (“framework type”) attualmente codificate nell’ “ATLAS of Zeolite Framework Types” (<http://www.iza-structure.org/databases/>) è riportata anche quella di tipo sodalite (SOD).

La sodalite, infatti, come le zeoliti, presenta un’impalcatura tetraedrica tridimensionale nella quale i tetraedri  $\text{TO}_4$  i quali si connettono fra loro condividendo tutti i vertici. Inoltre il framework di tipo sodalite (SOD) è caratterizzato da una FD (FD = framework density) pari a  $16.7\text{T}/1000\text{\AA}^3$  che rientra esattamente nel range previsto per le zeoliti ( $12.1 \leq \text{FD} \leq 20.6$ ) e per la quale la struttura della sodalite può essere definita una struttura aperta (“*open structure*”). L’impalcatura tetraedrica, infatti, presenta al suo interno delle cavità, chiamate gabbie, le quali possono ospitare cationi, anioni, molecole organiche e persino molecole d’acqua (come nel caso dell’idrosodalite, Felsche et al. 1986, Gualtieri et al. 2006) proprio come accade per le zeoliti. Inoltre la gabbia di tipo sodalite si ritrova comunemente, assieme ad altre gabbie, in molti tipi strutturali, quali, ad esempio, EMT, FAU, LTA, LTN e TSC (Baerlocher et al., 2007).

Nonostante le dimensioni dei pori (gabbia di tipo sodalite o gabbia- $\beta$ ) nella struttura della sodalite siano di circa  $4\text{\AA}$ , l’accessibilità ai pori stessi (caratteristica che permette le tipiche proprietà zeolitiche) è limitata, a causa della presenza di aperture costituite da soli anelli a 4 e 6 tetraedri. Per questo motivo la sodalite dovrebbe essere considerata un clatrato secondo la definizione di Liebau (2003), cioè una struttura avente pori di diametro superiore a  $2.5\text{\AA}$  i quali non sono accessibili a ioni o molecole. Il carattere clatrato delle sodaliti le rende particolarmente adatte, per esempio, nello stoccaggio dei rifiuti radioattivi (Pentinghaus et al. 1990). In realtà la sodalite viene comunemente considerata una zeolite in quanto ne manifesta le tipiche proprietà. Per esempio, è stato dimostrato che una sodalite di composizione  $(\text{Na}_8\text{Cl}_2)[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ , pressata in un pellet di KBr per misure infrarosso ad elevata temperatura, scambia rapidamente  $\text{Na}^+$  con  $\text{K}^+$  già a  $650\text{K}$  (Homeyer et al. 2001). Inoltre le sodaliti della serie  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (dove  $n = 0, 4, 8$ ) e  $(\text{Na}_8(\text{OH})_2)[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (con  $n = 0, 4$ ) perdono per riscaldamento le molecole di acqua senza condizionare l’integrità del framework assumendo perciò un comportamento di tipo zeolitico (Felsche et al. 1986).

## 6.2. STRUTTURA E CHIMISMO

La struttura della sodalite è stata descritta per la prima volta da F. M. Jaeger nel 1929 e da Linus Pauling nel 1930 (Baur et al. 2008). Essa consiste di una sequenza periodica ABC di fogli costituiti da anelli a 6 tetraedri. Questi fogli si sovrappongono lungo la direzione cubica [111] e sono tenuti insieme da anelli a 4 tetraedri (fig. 6.1.a). Il framework risultante è caratterizzato da cavità cubottaedriche che vengono chiamate gabbie di tipo sodalite o gabbie-β (fig. 6.1.b).

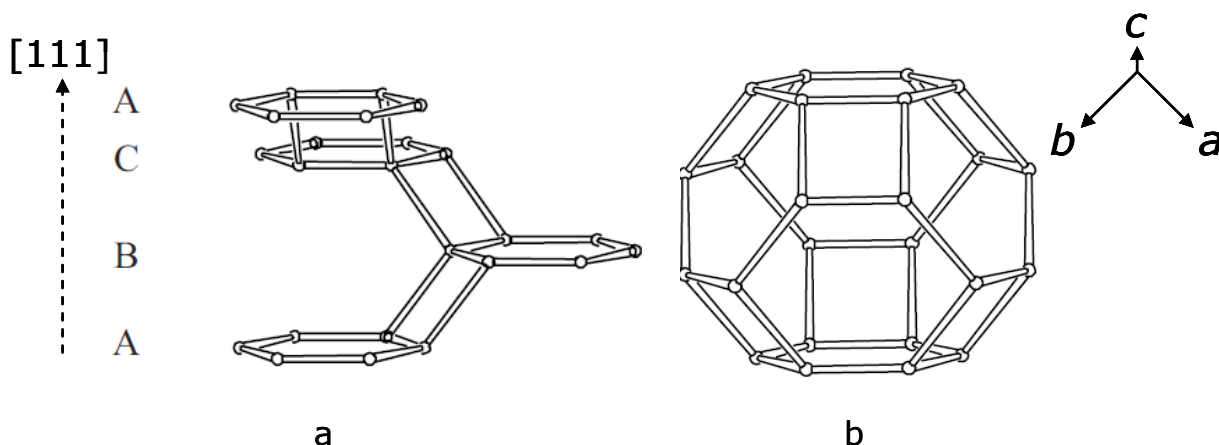
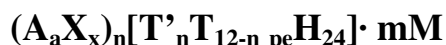


Fig. 6.1. a. Sequenza ABC di fogli esagonali. b. Gabbia di tipo sodalite o gabbia-β [4<sup>6</sup>6<sup>8</sup>].

La famiglia delle sodaliti comprende numerosi minerali e numerosi composti sintetici. Tra questi abbiamo alluminosilicati (sodalite, haüyina, helvina, lazurite, noseana, tsaregorodtsevite, etc...), berillosilicati (danalite, gentelvite, tugtupite), cloruri, solfuri (tetraedrite, binnite, freibergerite, galkaite, goldfiedite, tennantite), borati (rodizite), e composti sintetici, come fosfati, alluminati, nitruri, fosfuri, e clatrati idrati, i quali assumono tutti topologia di tipo SOD.

Una formula generale per la famiglia delle sodaliti potrebbe perciò essere così scritta:



La parte racchiusa entro parentesi quadre indica il framework. In particolare:

T e T' = cationi tetraedrici = Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>

peH = peripheral host atom = anione che coordina i cationi tetraedrici = O<sup>2-</sup> ma anche N, Cl e S.

Le specie chimiche che invece stanno fuori dalle parentesi quadre rappresentano l'extraframework:

A = cationi extraframework; X = anioni extraframework e M = molecole neutre.

Il framework viene indicato anche con il termine inglese host in quanto ospita al suo interno le specie extraframework (chiamate anche guest). Una lista delle specie chimiche che possono trovarsi come host e come guest nelle strutture tipo sodalite è riportata in tab. 6.1.

Come si può notare in tabella 6.1. sono riportati anche dei composti che non solo presentano un rapporto Si/Al < 1 (come nel caso della bicchulite (Ca<sub>8</sub>(OH)<sub>8</sub>)[Al<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>24</sub>]) ma che addirittura

presentano un framework di solo alluminio consentendo in questo modo angoli Al-O-Al che sono ritenuti sfavoriti da un punto di vista energetico e che quindi violano la regola di Lowenstein (1954). Depmeier (2005) giustifica la violazione della regola di Lowenstein in quanto: 1) nella SOD c'è un solo atomo T distinto topologicamente; 2) la sodalite presenta un'alta flessibilità globale; 3) il framework di tipo SOD manifesta un'alta flessibilità locale che permette deformazioni locali per combinazione lineare di unità rigide statiche; 4) le piccole dimensioni dei pori permettono un'alta concentrazione locale di carica cationica tale da poter compensare l'ossigeno sottosaturo nell'angolo Al-O-Al; 5) i micropori nella sodalite possono essere occupati da specie ospiti ad eccezione dell'acqua, che indebolisce l'angolo Al-O-Al molto più di quello Al-O-Si.

Tab. 6.1. Lista delle specie chimiche che ritrovano come host e come guest nelle strutture tipo sodalite (Depmeier, 2005).

<i>Oxidic frameworks (partial list only)</i>		
$[Al_6Si_6O_{24}]^{6-}$		$[Al_6Ge_6O_{24}]^{6-}$
$[Al_2Si_{10}O_{24}]^{2-}$		$[Al_3Ga_3Si_6O_{24}]^{6-}$
$[Al_8Si_4O_{24}]^{8-}$		$[Ga_6Ge_6O_{24}]^{6-}$
$[Al_{8+x}Si_{4-x}O_{24}]^{(8+x)-}$		$[Al_2Be_2Si_8O_{24}]^{6-}$
$[Si_{12}O_{24}]$		$[Be_6Ge_6O_{24}]^{12-}$
$[Al_{12}O_{24}]^{12-}$		$[Ga_6Si_6O_{24}]^{6-}$
$[B_{12}O_{24}]^{12-}$		$[Al_6P_6O_{24}]$ and variants
<i>Non-oxidic frameworks</i>		
$[P_{12}N_{24}]^{12-}$	$[P_{12}N_{18}O_6]^{6-}$	$[Cu_2Zn_{10}Cl_{24}]^{2-}$
<i>Hydroden-bonded framework</i>		
Tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, $(CH_3)_4NOH \cdot 5H_2O$ , (McMullan et al. 1996)		
<i>Guest cations</i>		
$Na^+$ , $Ca^{2+}$ , $Li^+$ , $K^+$ , $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Cd^{2+}$		
$Ag^+$ , REE (rare earth elements), $(CH_3)_4N^+$ , $(CH_3)_3NH^+$		
<i>Unpaired electrons as guests</i>		
e-		
<i>Neutral guest species</i>		
$H_2O$ , $Pb_4O_4$ (Scheikowski and Muller-Buschbaum 1993), ethylene glycol (Bibby and Dale 1985), 1,3,5-trioxane (Keijsper et al. 1989), 1,3-dioxolane (van de Goor et al. 1994), ethanol amine (Braunbarth et al. 1996), ethylene diamine (Braunbarth et al. 1996), etc...		

### 6.3. SIMMETRIA REALE E SIMMETRIA TOPOLOGICA

Le strutture cristalline dei minerali e dei composti sintetici con topologia SOD sono le più frequentemente studiate fra tutte le topologie delle zeoliti. Basti pensare che in letteratura sono riportate più di 900 strutture di tipo SOD, le quali rappresentano il 18% delle strutture totali pubblicate sulle zeoliti. Fra queste 900 strutture, Fischer & Baur (2009) hanno identificato 32 diverse simmetrie, delle quali solo 27 sono state accettate perché ben supportate da evidenze sperimentali. Alcuni esempi di questi 27 diversi gruppi spaziali sono riportati in tab. 6.2.

Tab. 6.2. Esempi selezionati dei 27 gruppi spaziali identificati per i materiali con topologia SOD (Fischer & Baur, 2009).

Group	Sp. group	common name	Chemical composition	$a$ [Å] $\alpha$ [°]	$b$ [Å] $\beta$ [°]	$c$ [Å] $\gamma$ [°]
SOD-I	$Im\bar{3}m$	silica sodalite	$Si_{12}O_{24} \cdot 2 C_2H_4(OH)_2$	8.830(1)		
SOD-II.1	$Pn\bar{3}m$	$Pb_2HoAl_3O_8$	$Ho_4 \cdot Al_{12}O_{24} \cdot 2 Pb_4O_4$	9.416(1)		
SOD-II.2	$Pm\bar{3}n$	MAPO-20	$(C_4H_{12}N)_2 \cdot Al_4Mg_3P_6O_{24}$	9.0437(8)		
SOD-IV.2	$P\bar{4}3n$	sodalite	$Na_8 \cdot Si_6Al_6O_{24} \cdot 2 Cl$	8.882(1)		
SOD-VIII.21	$P23$	nosean	$Na_8 \cdot Si_6Al_6O_{24} \cdot SO_4$	9.093(2)		
SOD-XXIV.22	$P\bar{4}c2$	CAM at 604 K	$Ca_{16} \cdot Al_{24}O_{48} \cdot 4 MoO_4$	13.12263(5)		9.32081(5)
SOD-II.3	$Pm\bar{3}m$	aluminate sodalite	$Ba_8 \cdot Al_{12}O_{24} \cdot 2 AlO_6H_6$	9.638		
SOD-XLVIII.3	$P\bar{1}$	$Zn_2GaAs_3O_{12}$ piperazine	$(C_4H_{12}N)_2 \cdot As_6Ga_2Zn_4O_{24}$	9.435(1) 90.950(3)	9.280(1) 94.972(2)	8.542(1) 90.149(3)
SOD-II.4	$I\bar{4}3m$	$Zn_4B_6O_{13}$	$(OZn_4)_2 \cdot B_{12}O_{24}$	7.4659(3)		
SOD-IV.41	$P\bar{4}3m$	rhodizite	$O_4Cs_{0.36}K_{0.46}Na_{0.02}Rb_{0.06}Al_{3.99}Be$ $\cdot B_{11.35}Be_{0.55}Li_{0.02}O_{24}$	7.318(1)		
SOD-XII.421	$I\bar{4}$	tugtupite	$Na_8 \cdot Al_2Be_2Si_8O_{24} \cdot 2 Cl$	8.583(4)		8.817(4)
SOD-XXIV.4221	$Aem2$	Ca-W aluminate sodalite	$Ca_{16} \cdot Al_{24}O_{48} \cdot 4 WO_4$	13.075(1)	13.075(1)	9.319(1)
SOD-XLVIII.4221	$Aea2$	Ca-W aluminate sodalite	$Ca_{32} \cdot Al_{48}O_{96} \cdot 8 WO_4$	26.151(2)	13.075(1)	9.319(1)
SOD-VIII.43	$R3m$	rhombohedral sodalite	$Na_{12} \cdot Al_{4.5}Si_{13.5}O_{36} \cdot 3 AlO_4$	12.774(2)		7.824(1)
SOD-VI.5	$I422$	tsaregorodtsevite at 1143 K	$C_4 \cdot Al_2Si_{10}O_{24}$	8.908(1)		8.925(1)
SOD-XII.5	$I222$	tsaregorodtsevite	$(C_4H_{12}N)_2 \cdot Al_2Si_{10}O_{24}$	8.984(3)	8.937(2)	8.927(2)
SOD-XXIV.5	$P222$	hydrosodalite	$Na_8 \cdot Si_6Al_6O_{24} \cdot 2 OH \cdot 2 H_2O$	8.925(6)	8.909(6)	8.870(6)
SOD-XXIV.6	$P\bar{1}$	GaGe-SOD	$C_2H_{10}N_2 \cdot Ga_2Ge_4O_{12}$	7.1958(2) 113.587(1)	7.6157(1) 109.109(1)	7.6368(1) 100.608(1)
SOD-XII.711	$P4_2/ncm$	Sr Cr aluminate sodalite	$Sr_8 \cdot Al_{12}O_{24} \cdot 2 CrO_4$	13.3624(2)		9.4308(3)
SOD-XXIV.7111	$P4_2/n$	ACP-SOD	$(C_4H_{12}N)_4 \cdot Co_8Al_4P_{12}O_{48}$	12.7283(1)		8.7357(1)
SOD-XLVIII.71121	$Pc2_1/n$	Sr Cr aluminate sodalite at 50 K	$Sr_8 \cdot Al_{12}O_{24} \cdot 2 CrO_4$	13.3304(6)	13.3011(6)	9.4560(4)
SOD-LXXII.71123	$Pccn$	orthorhombic lazurite	$Ca_{7.74}K_{0.48}Na_{38.82} \cdot Al_{35.04}Si_{36.96}O_{144}$ $\cdot 10.98SO_4 \cdot 1.6 Cl$	12.837(3)	38.45(1)	9.053(3)
SOD-XLVIII.7121	$I4_1/a$	GCP-SOD	$(C_4H_{12}N)_2 \cdot Ga_{16}Co_{32}P_{48}O_{192}$	17.4290(1)		18.5412(2)
SOD-XXIV.7122	$I4_1/acd$	aluminate sodalite	$Sr_{64} \cdot Al_{96}O_{192} \cdot 16 MoO_4$	18.8751(6)		18.7839(9)
SOD-XLVIII.713	$C1c1$	AlPO <sub>4</sub> -SOD	$Al_{12}P_{12}O_{48} \cdot 4 H_2O \cdot 4(CH_3)_2NCHO$	12.948(1)	12.483(1) 95.76(1)	8.639(1)
SOD-CXLIV.7131	$C1c1$	dehydrated AlPO <sub>4</sub> -SOD	$Al_{36}P_{36}O_{144} \cdot 12(CH_3)_2NCHO$	12.8203(1)	12.18269(9) 91.8430(6)	26.9924(2)
SOD-XXIV.72	$Pnn2$	lazurite	$Ca_{1.54}Na_{6.34} \cdot Al_6Si_6O_{24}$ $\cdot 0.84 SO_4 \cdot 1.54S$	9.077(1)	9.077(1)	9.077(1)

La più alta simmetria possibile per la topologia di tipo sodalite (SOD) è quella cubica  $Im-3m$ . Essa viene assunta, per esempio, nel caso della sodalite di sola silice sintetizzata con diossolano (SOD-I, tab. 6.2). Dalla simmetria topologica derivano 26 diversi gruppi spaziali a simmetria più bassa. La simmetria topologica si abbassa per esempio a  $I-43m$  con perdita, quindi, del centro di simmetria nel caso della sodalite di sola silice sintetizzata con 1,3,5-triossano (TRSS, Futterer et al. 1994). Un ulteriore abbassamento di simmetria al gruppo spaziale  $P-43n$ , con perdita quindi non solo del centro di simmetria ma anche del reticolo a corpo centrato, si verifica nel caso della sodalite naturale,  $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ .

Dei 26 gruppi spaziali a più bassa simmetria, sei sono dovuti ad un ordinamento degli atomi coordinati tetraedricamente (SOD.II.1, SOD-VI.5, SOD-XII.5, SOD-XXIV.6, SOD-XII.421, SOD-XLVIII.7121 in tab. 6.2.), due all'assunzione da parte di alcuni cationi del framework di coordinazioni 5 o 6 anziché 4 (SOD-XLVIII.713 e SOD-CXLIV.7131 in tab. 6.2.) e ben diciotto all'interazione dell'extraframework col framework.

Nessun'altra topologia mostra una così grande varietà di simmetrie come quella di tipo sodalite. Segue la topologia GIS con sole 15 varianti di più bassa simmetria rispetto a quella topologica  $I4_1/amd$ . Fischer & Baur (2009) suggeriscono che questo è dovuto all'elevata simmetria della topologia di tipo SOD, per cui numerosi sottogruppi sono possibili, ma soprattutto alla *forte compattezza del framework della sodalite* per cui l'interazione fra le specie extraframework ed il framework è più pronunciata e quindi la simmetria del framework ne è più facilmente influenzata. Tuttavia non si esclude che anche la collassabilità del framework della sodalite possa giocare un ruolo importante.

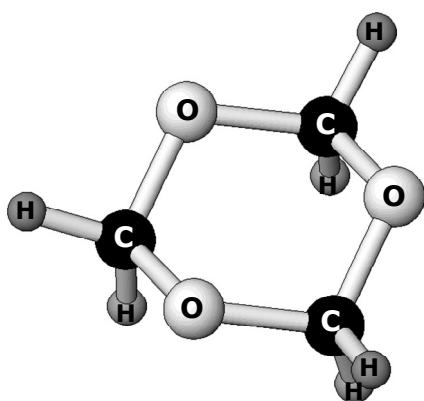
#### 6.4. B-SODALITE: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE (ICP-MS, TG, DTA)

Il campione oggetto di questo studio (B-SOD) è stato ottenuto per sintesi idrotermale, condotta in autoclave a 130°C per 10 giorni. La composizione del gel di partenza, espressa in rapporti molari, è pari a:



dove  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = 1,3,5$ -triossano (TR) aggiunto come templante.

La molecola di 1,3,5-triossano può essere descritta come un'anello pseudoesagonale ai vertici del quale si alternano gli atomi di carbonio e di ossigeno (fig. 6.2). A ciascun atomo di carbonio si lega una coppia di atomi di idrogeno. Questi ultimi, ovviamente, non sono stati considerati nel raffinamento strutturale a causa del loro basso fattore di diffusione atomica che li rende invisibili ai raggi X. Dalla figura 6.2, inoltre, risulta chiaro che questo anello pseudoesagonale non è planare.



<b>Nome IUPAC</b>	<b>1,3,5-triossano</b>
<b>Peso molecolare</b>	<b>90.08 g/mol</b>
<b>Formula molecolare</b>	<b><math>\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3</math></b>

Fig. 6.2. A sx è rappresentata la molecola di 1,3,5-triossano ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ). In tabella sono riportate alcune proprietà della molecola oltre al suo nome IUPAC.

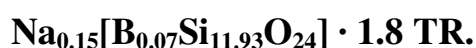
Il campione di B-SOD così come sintetizzato è stato caratterizzato attraverso:

- 1) *analisi chimiche effettuate in plasma-massa (ICP-MS);*
- 2) *analisi termiche (TG, DTG, DTA);*
- 3) *analisi in diffrazione X da polveri a temperatura ambiente (XRPD);*
- 4) *misure "in-situ" risolte nel tempo mediante diffrazione da polveri con luce di sincrotrone.*

Come per la B-ZSM-5, le analisi chimiche, termiche e quelle in diffrazione X a temperatura ambiente sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, mentre quelle "in-situ" risolte nel tempo sono state eseguite presso la linea GILDA (General purpose Italian beamLine for Diffraction and Absorption) del sincrotrone di Grenoble (ESRF).

Le analisi chimiche ICP-MS e le analisi termiche (TG, DTG e DTA) sono state eseguite nelle stesse condizioni sperimentali riportate per la B-ZSM-5 (CAP. 5).

Le analisi chimiche ICP-MS hanno permesso di stabilire che il contenuto di B e Na è molto basso, pari allo 0.09 e 0.47% wt, rispettivamente che corrisponde a 0.07 e 0.15 atomi di B e Na per unità di cella. Le analisi termiche (TG, DTG e DTA) hanno mostrato che la perdita in peso complessiva è intorno al 18% (fig. 6.3.a) la quale corrisponde a circa 1.8 molecole di TR/u.c. La formula chimica del B-SOD, dedotta sulla base dei risultati ottenuti dall'ICP-MS e dalla TG, può quindi essere così scritta:



Dal momento che ci sono 2 gabbie/u.c., il contenuto di TR/u.c. così determinato corrisponde ad 0.9 molecole di triossano per gabbia e quindi ad un riempimento quasi completo dei pori.

La perdita in peso complessiva determinata dalla TG è in ottimo accordo con quella riportata da Keijsper et al. (1989) per una sodalite alta in silice ( $\text{Si}/\text{Al} > 750$ ) sintetizzata con lo stesso templante e riscaldata fino a  $1100^\circ\text{C}$  in flusso d'ossigeno con un gradiente di riscaldamento di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  (fig. 6.3.b). Fra le due curve c'è inoltre una forte analogia anche nella perfetta corrispondenza delle temperature alle quali si registrano i principali cambiamenti di pendenza.

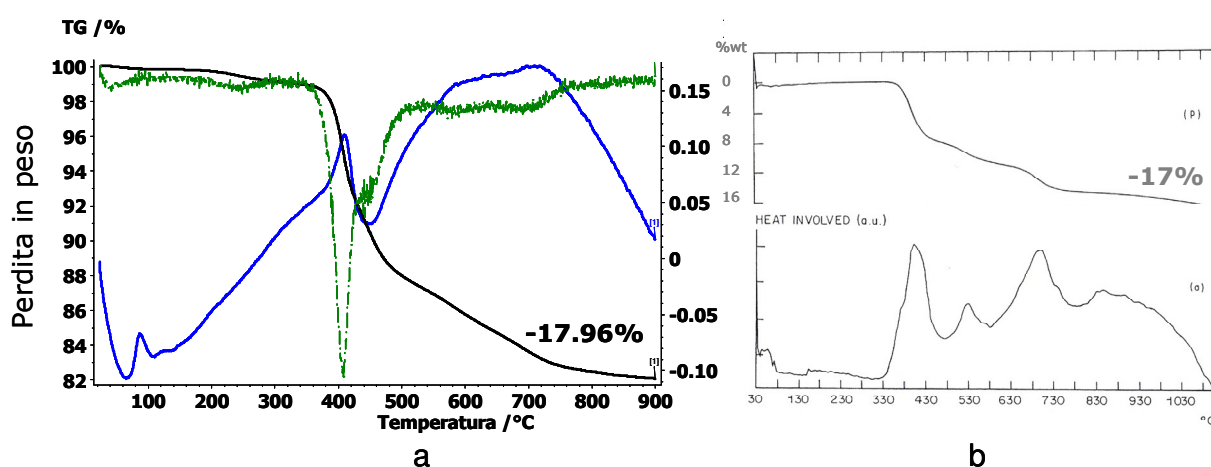


Fig. 6.3. Analisi termogravimetriche (a) per la B-SOD e (b) per la sodalite di Keijsper et al. (1989). Nella fig. a. in nero è riportata la curva TG; in blu la curva DTA e in verde la DTG. Nella figura (b) in alto è mostrata la curva TG in basso la curva DSC.

Infine sia nel nostro campione sia nella sodalite alta in silice sintetizzata con TR da Keijsper et al. (1989) si osserva un picco esotermico con valore massimo intorno ai  $400^\circ\text{C}$  che indica l'inizio del processo di degradazione del templante (fig. 6.3 curva DTA della B-SOD e curva DSC della sodalite di sola silice di Keijsper et al. (1989)).

## 6.5. RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTO RIETVELD A TEMPERATURA AMBIENTE ( $T_{AMB}$ ) CON SORGENTE CONVENZIONALE

La caratterizzazione XRPD preliminare a temperatura ambiente è stata effettuata attraverso un diffrattometro Bruker AXS D8 dotato di rivelatore allo stato solido (Sol-X detector) montando il campione su di una basetta di alluminio da 1 mm con la tecnica del caricamento laterale. La raccolta dati è stata eseguita adottando le seguenti condizioni sperimentali: radiazione incidente  $Cu-K_{\alpha 1, \alpha 2}$ , fenditure divergenti e di antiscattering 1 mm ( $\approx 0.5^\circ$ ), fenditure riceventi 0.1 mm, intervallo angolare  $3^\circ - 120^\circ 2\theta$ , step =  $0.02^\circ$ ; time/step = 12 s.

L'analisi del pattern di diffrazione raccolto a  $T_{amb}$  con sorgente di radiazione convenzionale mostra che il campione ha un elevato grado di cristallinità. Sono inoltre presenti picchi di debole intensità non attribuibili alla sodalite, ma che corrispondono alla paraformaldeide, cioè al triossano, la molecola organica utilizzata nella sintesi come templante, presente quindi anche come impurezza (fig. 6.4).

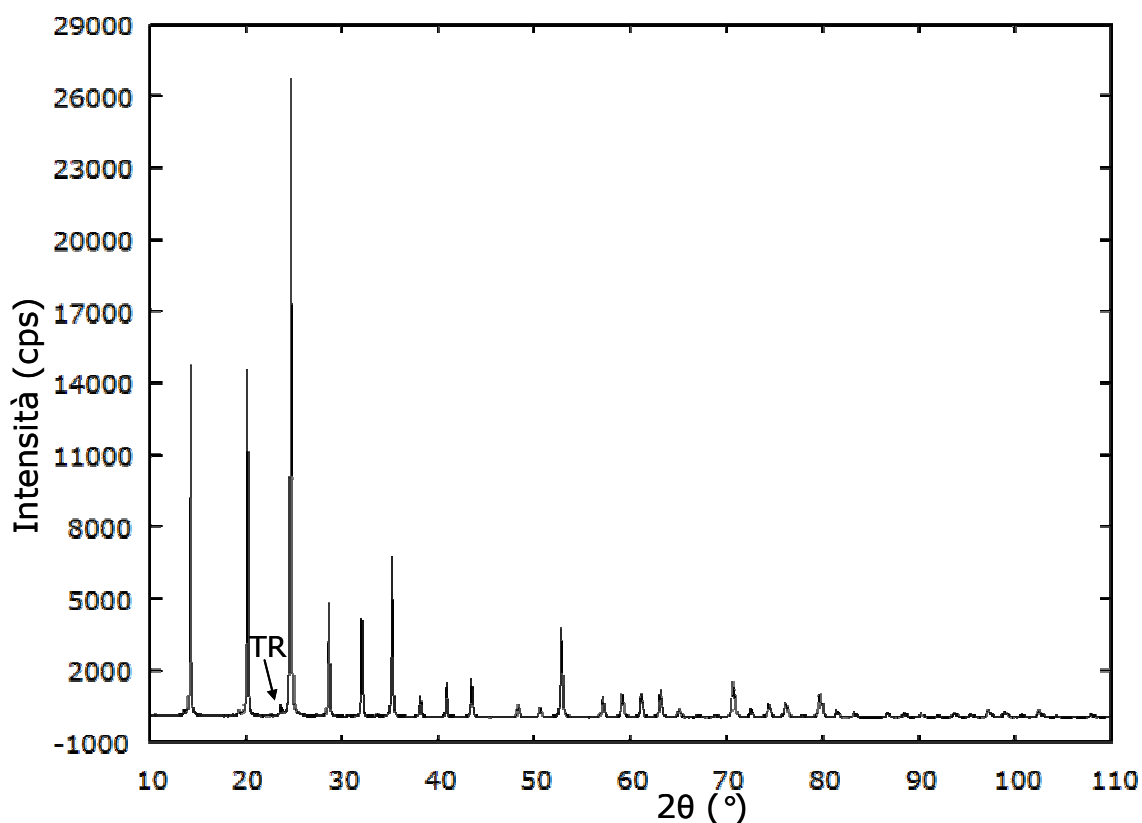


Fig. 6.4. Pattern di diffrazione raccolto a  $T_{amb}$  col Bruker. La freccia indica il picco a  $100$  del triossano puro (TR).

Sui dati raccolti a temperatura ambiente è stato eseguito un affinamento strutturale con Metodo Rietveld utilizzando il programma GSAS (Larson & von Dreele, 1994) dotato di interfaccia grafica EXPGUI (Toby, 2001). Esso è stato condotto nel gruppo spaziale  $I-43m$  partendo dal sistema di coordinate atomiche riportato da Fütterer et al. (1994) per una sodalite di sola silice



sintetizzata con 1,3,5-triossano (lo stesso templante impiegato nella sintesi del nostro campione). Il profilo di diffrazione è stato descritto attraverso una funzione pseudo-Voight con 5 coefficienti raffinati (GU, GV, GW, LX e LY) ed un cut off sull'intensità del picco pari a 0.005. Il fondo strumentale è stato empiricamente fittato usando una polinomiale Chebyshev di primo grado con 16 termini. Il  $2\theta$ -zero shift, il fattore di scala e i parametri di cella sono stati accuratamente raffinati. Nei cicli finali, i parametri strutturali raffinati sono stati i seguenti: coordinate frazionarie e parametri termici isotropi per tutti gli atomi; fraction per i soli siti extraframework. Nei cicli iniziali soft-constraints sono stati imposti sulle distanze T-O del framework (1.58Å) e sulle distanze del templante (C-O 1.44Å, C-C 2.36Å e O-O 2.35Å) e poi rilasciati negli stadi finali.

I patterns di diffrazione osservati e calcolati sono mostrati in fig. 6.5. I parametri di cella e dettagli sul raffinamento strutturale sono riportati nella tab. 6.3, le coordinate raffinate nella tab. 6.4. mentre le distanze e gli angoli di legami nella tab. 6.5.

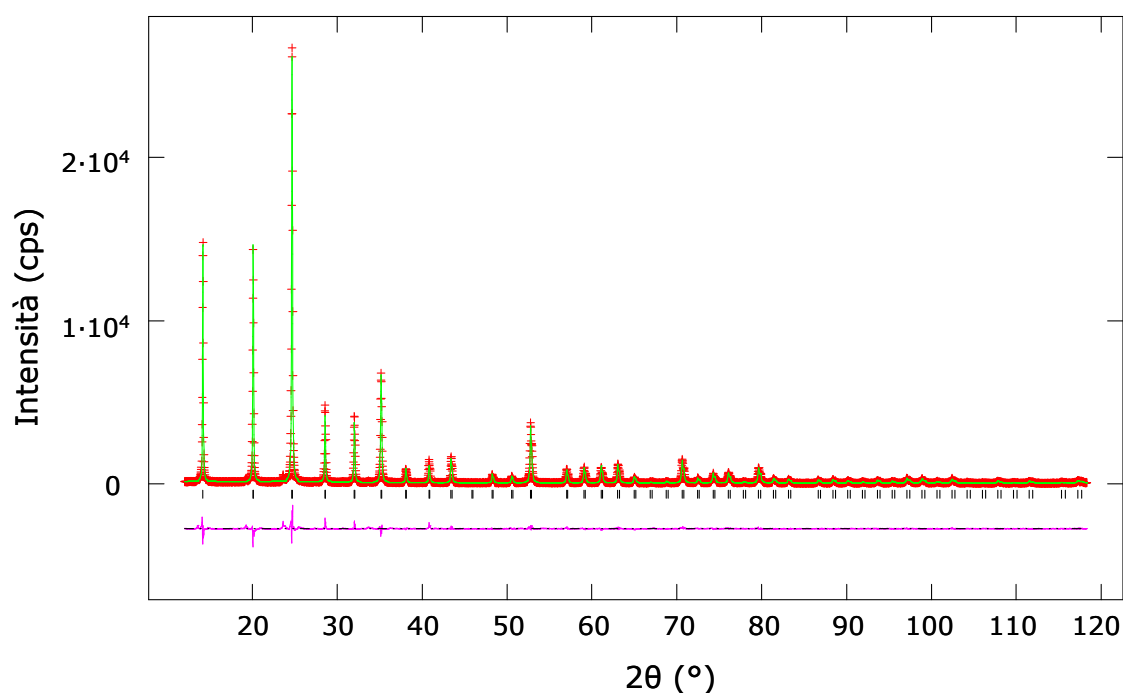


Fig. 6.5. Profilo di diffrazione osservato (in rosso), calcolato (in verde) e curva delle differenze (in rosa) della B-SOD raccolto a temperatura ambiente con il diffrattometro Bruker.

Le dimensioni della cella elementare (tab. 6.3) e le distanze T-O raffinate e corrette per il moto termico (tab. 6.5) sono molto simili a quelle della sodalite di sola silice sintetizzata con 1,3,5-triossano (Fütterer et al., 1994) confermando che l'incorporazione di boro nel framework è molto bassa come rilevato dalle analisi chimiche.

In accordo con Fütterer et al. (1994) sono stati localizzati all'interno della gabbia  $\beta$  due siti extraframework cristallograficamente indipendenti. Essi sono stati chiamati Cm e Om e sono stati attribuiti rispettivamente al carbonio e all'ossigeno della molecola di 1,3,5-triossano. I due siti Cm e

Om sono sufficienti per definire la geometria trigonale  $R3c H$  (Busetti et al., 1969) della molecola di triossano (fig. 6.6). Dall'analisi della mappa delle differenze di Fourier non è stato rinvenuto nessun altro massimo che avesse significato fisico. I siti extraframework sono occupati tutti parzialmente (tab. 6.4) per un totale di circa 2.0 molecole di triossano/u.c.. Dal momento che due sono le gabbie  $\beta$ /u.c., il contenuto di triossano/u.c. così determinato suggerisce un riempimento completo delle gabbie  $\beta$  con 1 molecola di triossano per gabbia.

La molecola di triossano, a causa della sua geometria trigonale, si dispone ortogonalmente rispetto agli assi ternari della cella cubica assumendo quindi, come già osservato da Fütterer et al., (1994), quattro possibili orientazioni equivalenti all'interno della gabbia  $\beta$  (fig. 6.6.).

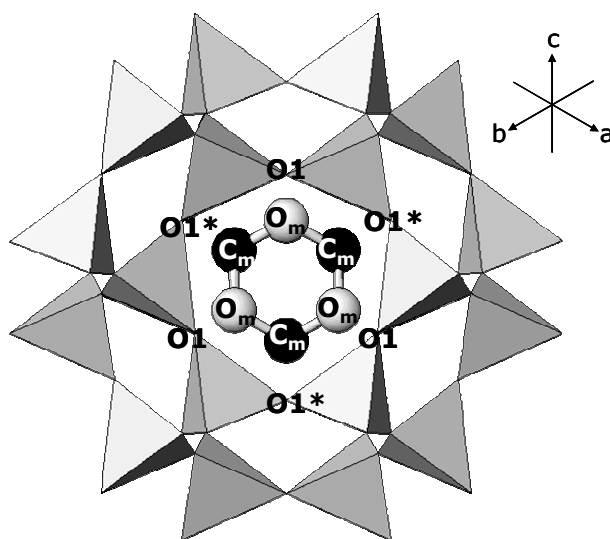


Fig. 6.6. Gabbia  $\beta$  vista lungo la direzione  $[111]$  con una delle quattro orientazioni possibili per la molecola di 1,3,5-triossano al suo interno.

Come si può notare dalla fig. 6.6 e dai valori riportati in tab. 6.5, ciascuna di queste orientazioni presenta tre distanze più corte e tre più lunghe con gli ossigeni dell'anello a 6, indicati rispettivamente con O1 e O1\*. La distanza Om-O1 di circa  $3.13 \text{ \AA}$  (tab. 6.5) indica che l'interazione del triossano col framework avviene attraverso legami a idrogeno. Questa interazione esercita sul framework una sorta di pressione negativa e determina una conseguente riduzione del volume di cella. La contrazione del volume di cella si realizza attraverso una cooperativa rotazione dei tetraedri attorno all'asse  $-4$ , meccanismo che viene chiamato *tilting* e che determina un abbassamento rispetto alla simmetria topologica da  $Im-3m$  a  $I-43m$  (Depmeier, 2005) con perdita del centro di simmetria. Nel momento in cui s'instaura un sistema di tilting nel framework, gli spigoli dei tetraedri  $TO_4$  non sono più paralleli agli assi cristallografici come mostrato in fig. 6.7 A, ma formano con essi un certo angolo che viene chiamato *angolo di tilting* che si indica con  $\varphi$  (fig. 6.7.B).

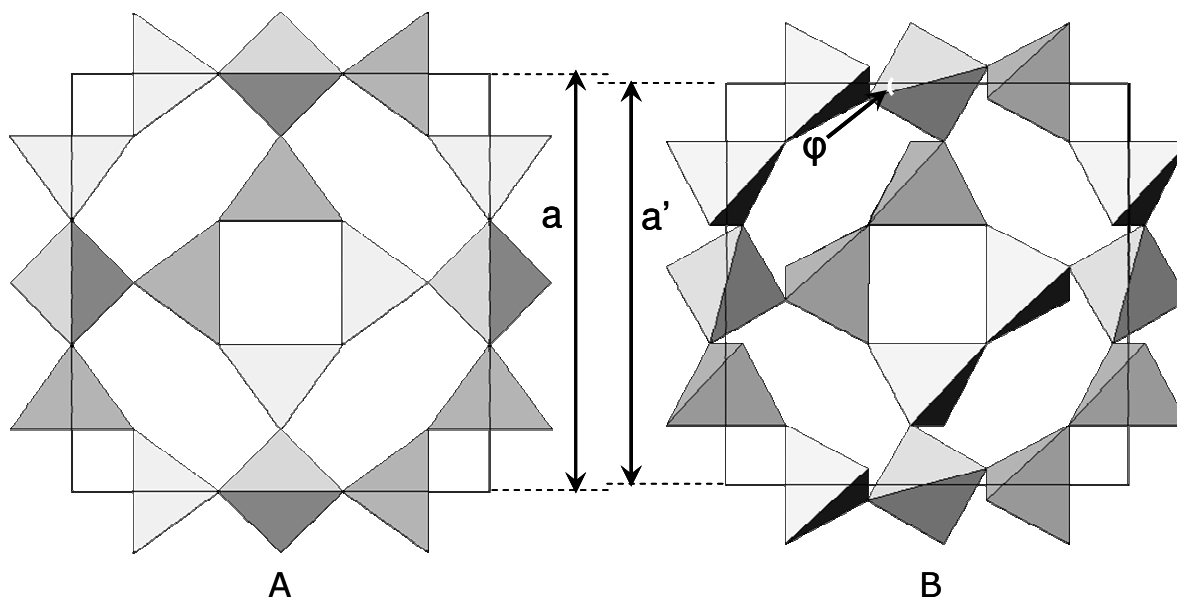


Fig. 6.7. A) Simmetria topologica  $Im\bar{3}m$ . Gli spigoli dei tetraedri  $TO_4$  sono paralleli agli assi cristallografici. L'angolo di tilting  $\varphi=0^\circ$  e si parla di "fully-expanded framework". B) B-SOD, gruppo spaziale  $I\bar{4}3m$ . Gli spigoli dei tetraedri  $TO_4$  non sono paralleli agli assi cristallografici, ma formano con essi un certo angolo,  $\varphi$ . Questo determina un accorciamento del parametro  $a$  ( $a' < a$ ) e quindi una contrazione di volume: "partially collapsed framework".

In generale, l'angolo di tilting viene calcolato dalla relazione:

$$\varphi = \arctan(z/x)$$

dove  $z$  e  $x$  sono le coordinate dell'ossigeno del framework (Pauling, 1930).

Nel caso della simmetria topologica il valore di  $\varphi=0^\circ$  (fig. 6.7.A); al contrario, quando si instaura un sistema di tilting,  $\varphi \neq 0^\circ$  (fig. 6.7.B). Ovviamente maggiore è l'angolo di tilting e maggiore sarà la riduzione di volume rispetto alla simmetria topologica. Quando l'instaurarsi di un sistema di tilting riduce il volume dell'unità di cella all'aumentare dell'angolo di tilting stesso si parla di framework "collassabile" (Baur, 1992). Per questo motivo si dice che il framework della sodalite è parzialmente collassato ("partially collapsed framework") (fig. 6.7.b). Se invece nessun meccanismo di tilting si è attivato e quindi nessuna riduzione di volume è avvenuta si parla di framework completamente espanso ("fully-expanded framework") (fig. 6.7.a).

Nel nostro caso  $\varphi = 9.44^\circ$  e presenta un valore più basso rispetto a quello riportato, per esempio, per la sodalite naturale ( $\varphi \sim 23^\circ$ , Hassan et al. 2004), per la danalite ( $\varphi \sim 32^\circ$ , Antao et al., 2003) o per la h aüyna ( $\varphi \sim 12^\circ$ , Hassan et al., 2004). Questo si spiega tenendo presente che la molecola di triossano è una molecola neutra che quindi lega l'ossigeno del framework meno fortemente rispetto ad altri clusters altamente carichi, quali ad esempio  $[Fe_4S]^{6+}$ ,  $[Na_3CaSO_4]^{3+}$ , o  $[Na_4Cl]^{3+}$  che si trovano per l'appunto nella danalite, hayuna e nella sodalite naturale. Inoltre il triossano svolge un ruolo di "spacer", cioè di sostegno dell'impalcatura tetraedrica e quindi impedisce una forte contrazione di volume.

## 6.6. RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTI RIETVELD DI DATI RACCOLTI “IN-SITU” CON LUCE DI SINCROTRONE

Gli esperimenti di diffrazione X “*in situ*” risolti nel tempo sono stati condotti nelle stesse condizioni sperimentali riportate per la B-ZSM-5 (CAP. 5). I pattern monodimensionali estratti dall’IP sono stati raffinati da temperatura ambiente fino alla temperatura massima di 850°C ad intervalli regolari di 30°C, per un totale di 30 raffinamenti strutturali. I raffinamenti strutturali sono stati eseguiti nel gruppo spaziale  $I-43m$  a partire dal modello raffinato a temperatura ambiente coi dati del Bruker. Dal momento che dall’analisi dei patterns di diffrazione non è emersa alcuna evidenza di un cambiamento di simmetria in funzione della temperatura, è stato impiegato lo stesso gruppo spaziale  $I-43m$  per tutti i raffinamenti strutturali nell’intero intervallo di temperatura considerato. Le strategie di raffinamento impiegate per i raffinamenti della rampa sono le stesse descritte nel paragrafo 6.5. Il  $2\theta$ -zero shift è stato dapprima accuratamente raffinato in tutti i patterns del set di dati raccolti e poi fissato al valore medio calcolato sull’intero intervallo di temperatura.

I patterns di diffrazione osservati e calcolati a  $T_{amb}$ , 225°, 525°, e 825° C sono mostrati in fig. 6.8. I parametri di cella e dettagli sui raffinamenti strutturali sono riportati nella tab. 6.3, le coordinate raffinate nella tab. 6.4. mentre le distanze e gli angoli di legami nella tab. 6.5.

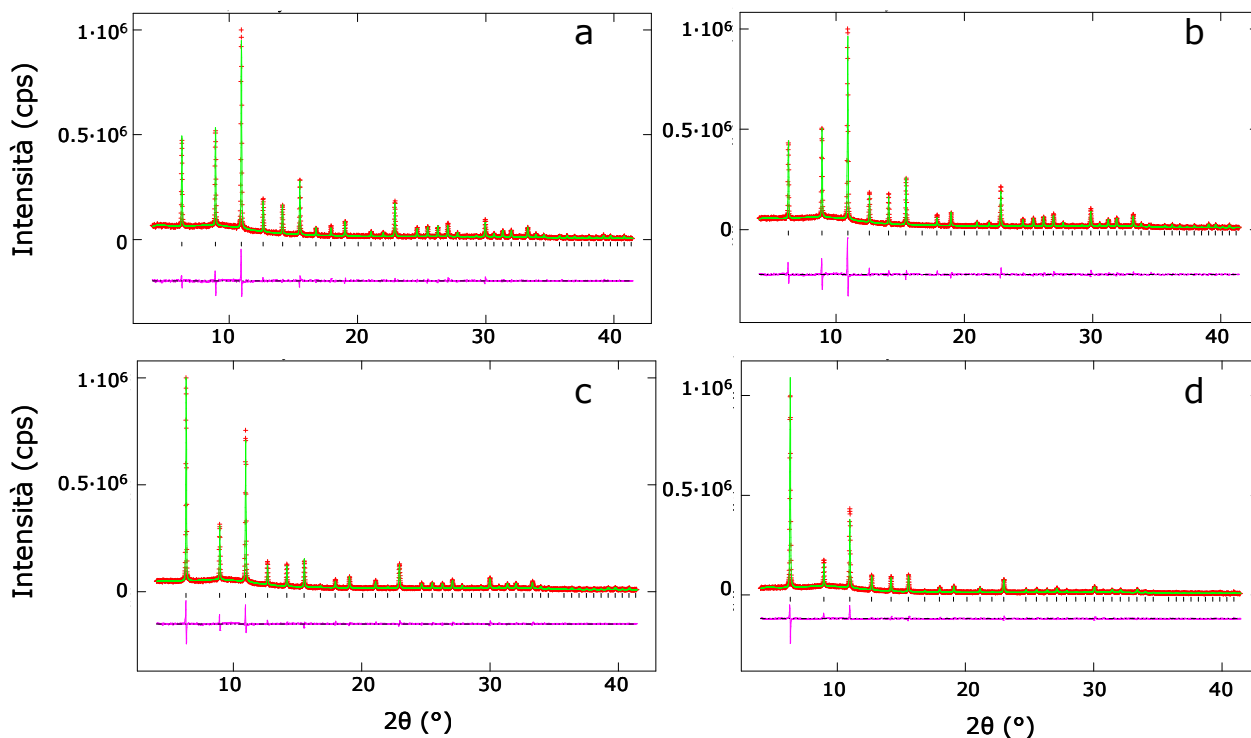


Fig. 6.8. Patterns di diffrazione della B-SOD raccolti a 25° (a), 225° (b), 525° (c) e 825°C (d) presso la linea sperimentale GILDA: in rosso lo spettro osservato, in verde il calcolato e in rosa la curva delle differenze. La leggera ondulazione del fondo a basso  $2\theta$  nei pattern raccolti a GILDA è dovuta al capillare di quarzo utilizzato come portacampione.

Tab. 6.3. Parametri di cella e dettagli dei raffinamenti della B-SOD a  $T_{\text{amb}}$  (dati Bruker e dati GILDA), 225°, 525° e 825°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{\text{amb}}$ -Bruker	$T_{\text{amb}}$ -GILDA	225°C	525°C	825°C
Gruppo spaziale	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>
a (Å)	8.8388(1)	8.8381(1)	8.8672(1)	8.8325(1)	8.8111(1)
V (Å <sup>3</sup> )	690.54(2)	690.37(1)	697.21(1)	689.06(1)	684.06(2)
2θ range (°)	12 - 120	4 - 40	4 - 40	4 - 40	4 - 40
R <sub>wp</sub> (%)	13.58	10.04	9.49	7.95	8.00
R <sub>p</sub> (%)	9.45	7.30	7.10	6.15	6.24
R <sub>F</sub> <sup>2</sup> (%)	6.55	8.39	7.32	4.97	10.17
N <sub>o</sub> . riflessioni	140	60	61	61	64
N <sub>obs</sub>	5329	3755	3746	3746	3746
N <sub>Var</sub>	34	34	34	34	28

$$\lambda = 0.68888(1)\text{Å}$$

$$R_p = \frac{\sum |Y_{io} - Y_{ic}|}{\sum Y_{io}}; \quad R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum w_i Y_{io}^2} \right]^{0.5}; \quad R_F^2 = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum F_o^2}$$

Tab. 6.4. Coordinate atomiche, fraction e fattori di temperatura isotropi degli atomi del framework (T1 e O1) e di quelli extraframework (Cm e Om) per la B-SOD a  $T_{\text{amb}}$  (dati Bruker e dati GILDA), 225°, 525° e 825°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

		$T_{\text{amb}}$ -Bruker	$T_{\text{amb}}$ -GILDA	225°C	525°C	825°C
T1	x/a	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	y/b	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	z/c	0	0	0	0	0
	Uiso	0.008(3)	0.015(1)	0.0154(7)	0.022(6)	0.022(6)
O1	x/a	0.6449(1)	0.6455(2)	0.6456(2)	0.6448(2)	0.6451(2)
	y/b	0.6449(1)	0.6455(2)	0.6456(2)	0.6448(2)	0.6451(2)
	z/c	0.0232(2)	0.0227(4)	0.0152(5)	0.0179(4)	0.0148(4)
	Uiso	0.013(1)	0.019(1)	0.037(1)	0.052(1)	0.061(1)
Om	x/a	0.1878(1)	0.1878(2)	0.1870(1)	0.114(3)	
	y/b	0	0	0	0	
	z/c	0	0	0	0	
	Frac	0.562(5)	0.515(9)	0.503(7)	0.200(8)	
	Uiso	0.062(3)	0.063(3)	0.086(6)	0.150(20)	
Cm	x/a	0.0944(4)	0.0944(8)	0.09403(8)	0.102(3)	
	y/b	0.0944(4)	0.0944(8)	0.09403(8)	0.102(3)	
	z/c	0.0944(4)	0.0944(8)	0.09403(8)	0.102(3)	
	Frac	0.813(5)	0.860(9)	0.828(7)	0.32(3)	
	Uiso	0.045(4)	0.033(6)	0.090(10)	0.210(40)	

Tab. 6.5. Distanze e angoli di legame della B-SOD a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 225, 525 e 825°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento. Le distanze T1-O1corr sono state corrette per il moto termico secondo Downs et al. (1992).

	$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	225°C	525°C	825°C
<i>Framework</i>					
T1-O1	[x4] 1.5954(4)	1.5958(7)	1.5944(7)	1.5887(6)	1.5830(6)
T1-O1corr	1.6001	1.5996	1.6146	1.6168	1.6195
O1-T1-O1	[x4] 109.8(1)	109.6(1)	109.7(1)	110.0(1)	109.9(1)
	[x2] 108.7(1)	109.2(2)	109.0(1)	108.4(2)	108.6(2)
T1-O1-T1	156.7(1)	156.5(3)	158.9(3)	158.7(2)	159.5(3)
<i>Extraframework</i>					
Om-Cm	[x2] 1.4398(4)	1.4400(8)	1.4388(8)	1.27(4)	
<i>Distanze template-framework</i>					
Om-O1	[x3] 3.132(2)	3.140(3)	3.211(3)	3.80(2)	
Cm-O1*	[x3] 3.320(2)	3.313(3)	3.339(3)	3.25(3)	

## 6.7. MODIFICAZIONI STRUTTURALI INDOTTE DAL RISCALDAMENTO NELLA B-SOD: EFFETTI SUL FRAMEWORK E SULL'EXTRAFRAMEWORK

Dall'evoluzione dei patterns di diffrazione in funzione della temperatura (fig. 6.9) si è potuto osservare che il campione mantiene inalterata la sua cristallinità e anche la sua simmetria fino alla più alta temperatura studiata. Si nota tuttavia una leggera e progressiva diminuzione delle intensità ad alto angolo all'aumentare della temperatura (fig. 6.9 in basso) che ne impedisce i raffinamenti strutturali sopra gli 850°C.

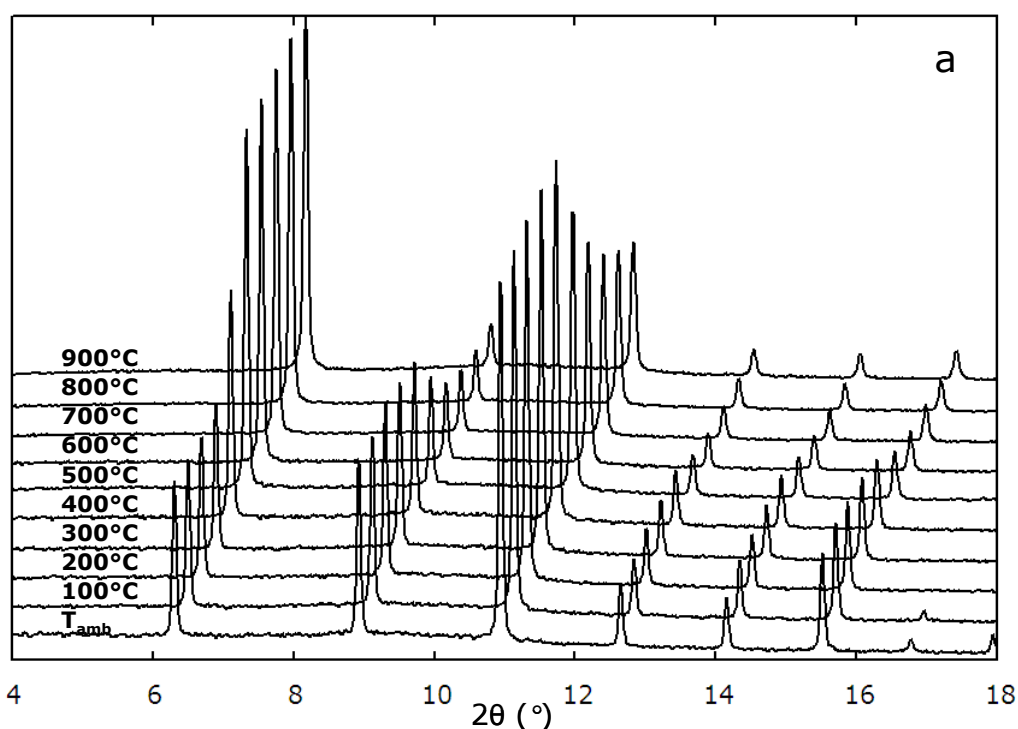


Fig. 6.9. a. Evoluzione dei patterns di diffrazione in funzione della temperatura nel range di  $2\theta$  compreso fra 4° e 18°. I pattern sono riportati ad intervalli di temperatura di 100°C.

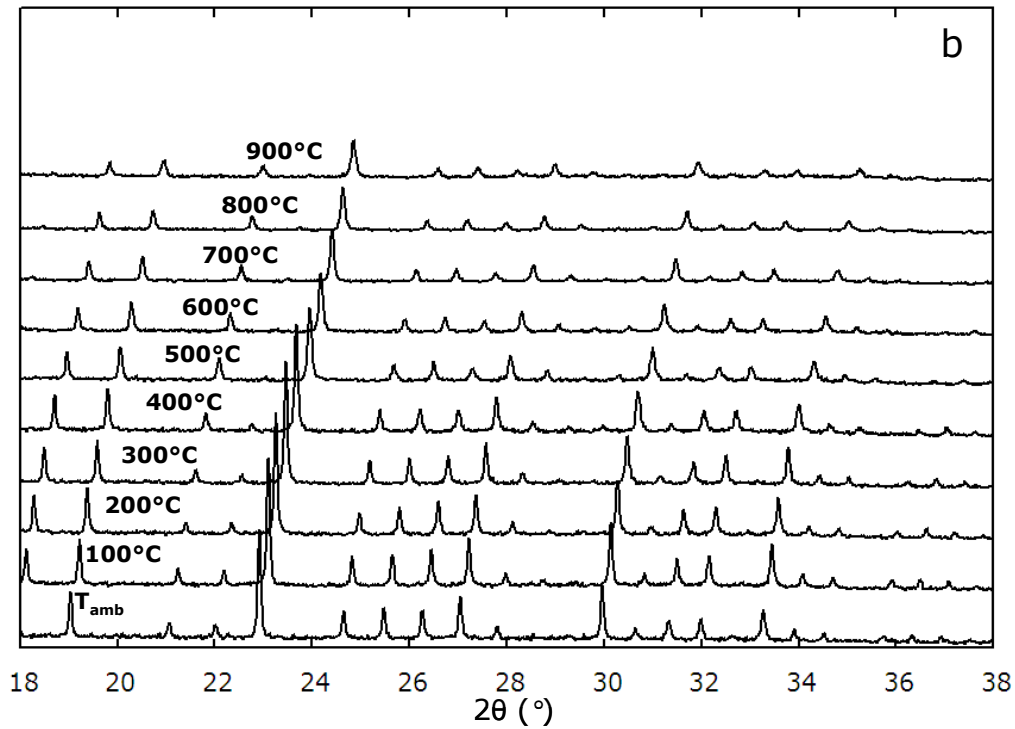


Fig. 6.9. b. Evoluzione dei patterns di diffrazione in funzione della temperatura nel range di 2θ compreso fra 18° e 38°. I pattern sono riportati ad intervalli di temperatura di 100°C.

L'andamento dei parametri di cella in funzione della temperatura è riportato in fig. 6.10. Tutti i valori sono stati normalizzati rispetto a quelli ottenuti mediante raffinamento strutturale a 25°C.

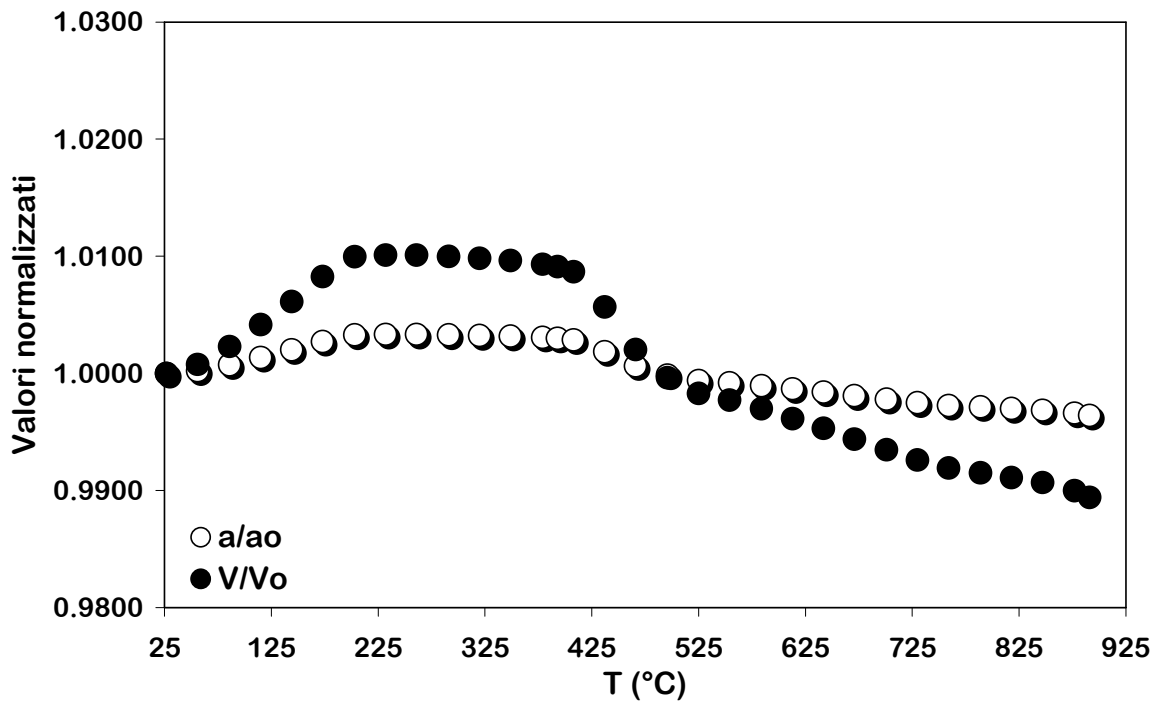


Fig. 6.10. Evoluzione in funzione della temperatura dei parametri di cella raffinati e normalizzati al loro valore a T<sub>amb</sub>.

Fino a 200°C, i parametri di cella aumentano leggermente ( $\Delta V=1\%$ ,  $\alpha V=4.89E-05$ ) per poi rimanere all'incirca costanti fino a 380°C ( $\Delta V=-0.001\%$ ,  $\alpha V= -0.80E-05$ ). In questo intervallo, la molecola di triossano rimane indecomposta come confermato dagli andamenti delle occupanze (fig. 6.11), che non mostrano variazioni significative fino ai 380°C, e delle curve termiche (fig. 6.3) che non registrano perdite in peso rilevanti.

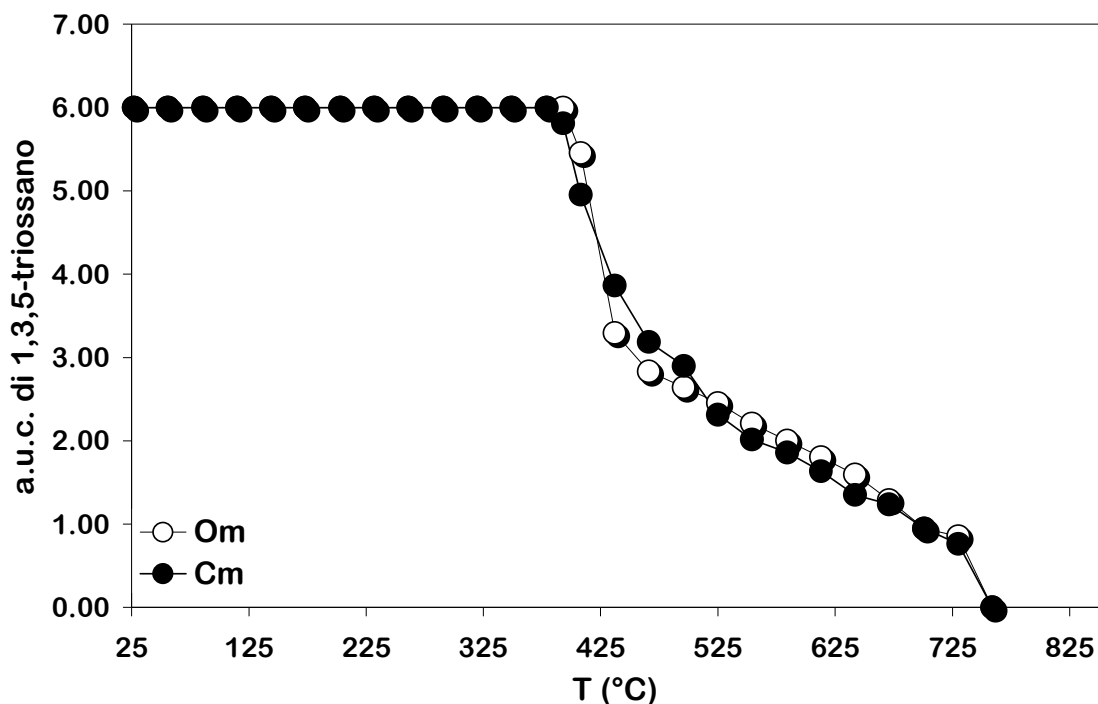


Fig. 6.11. Evoluzione in funzione della temperatura degli atomi per unità di cella (a.u.c.) degli atomi di carbonio (Cm) e ossigeno (Om) del templante.

Al di sopra di questa temperatura, si ha un brusco cambiamento di pendenza dei parametri di cella (fig. 6.10). Il volume comincia a contrarsi e questo processo prosegue fino alla più alta temperatura studiata ( $\Delta V=2\%$ ,  $\alpha V=-4.02E-05$ ). Un risultato analogo è stato osservato per una sodalite di sola silice sintetizzata con glicole etilenico e riscaldata fino a 1000°C (Zheng et al. 2009).

Al di sopra dei 380°C si registra un brusco cambiamento di pendenza anche nella curva TG, la quale mostra una perdita in peso di oltre il 10% nel solo intervallo di temperatura 380-500°C. Nello stesso intervallo, come riportato in letteratura (Aldridge et al., 1991), la curva DTA rileva un picco esotermico che si associa alla degradazione del templante in formaldeide ( $CH_2O$ ). I risultati delle analisi termiche si accordano inoltre con le variazioni delle occupanze del templante le quali cominciano a diminuire proprio intorno ai 380°C (fig. 6.11) riducendosi di circa due terzi a 500°C.



Al di sopra dei 500°C le pendenze degli andamenti dei parametri di cella, delle occupanze del templante e della curva termogravimetrica cominciano a diminuire, mentre la curva DTA mostra un ampio picco esotermico associato alla decomposizione di formaldeide in CO e H<sub>2</sub> (Saito, 1995).

Al di sopra dei 760°C tutti i siti extraframework si svuotano mentre la curva TG continua a registrare una leggera perdita in peso. Un risultato analogo è già stato osservato per altre sodaliti di sola silice sintetizzate con altri templanti (Braunbarth et al. 1996). La perdita in peso dedotta sulla base dei raffinamenti è in buon accordo con quella determinata dalle analisi termogravimetriche come mostrato in figura 6.12.

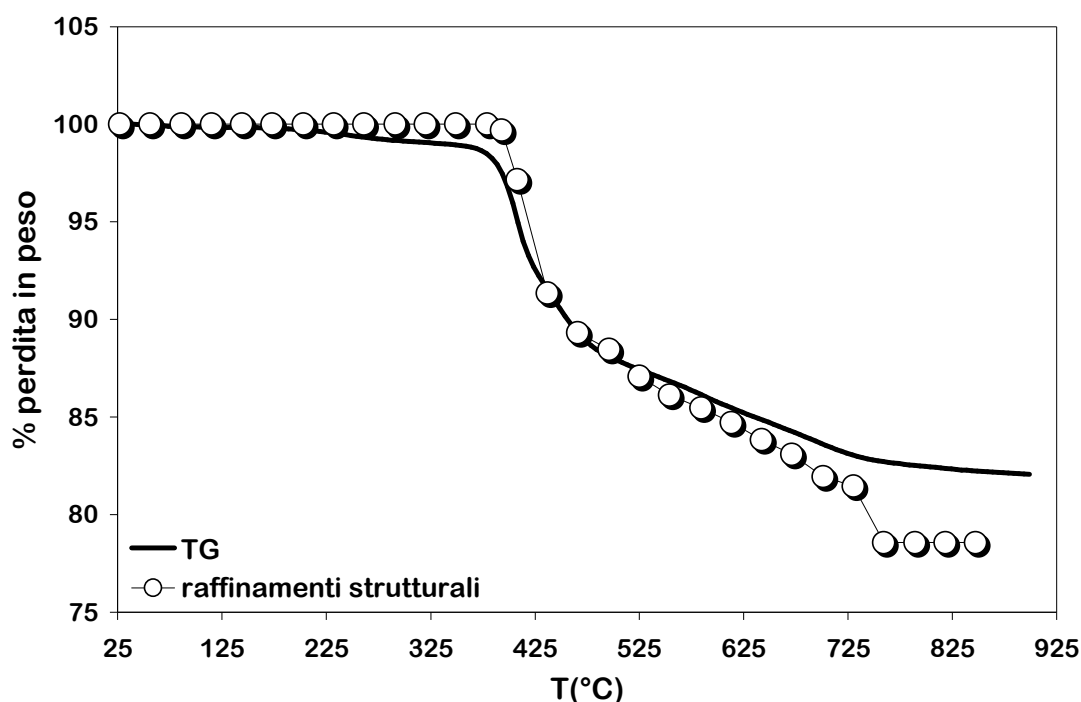


Fig. 6.12. Confronto fra la perdita in peso registrata dall'analisi termogravimetrica (TG, indicata con linea continua) e quella dedotta sulla base dei raffinamenti in rampa (indicata con pallini bianchi).

Le distanze T-O ottenute da raffinamento diminuiscono all'aumentare della temperatura (fig. 6.13). Questo trend è apparente ed è il risultato del comportamento a corpo rigido del tetraedro TO<sub>4</sub>. Per questo motivo esse sono state corrette per il moto termico seguendo il modello *Simple Rigid Body* (SRB) proposto da Downs et al. (1992) e calcolato secondo la formula, modificata per il calcolo con gli U<sub>eq</sub>:

$$R^2_{\text{SRB}} = R^2 + 3[U_{\text{eq}}(Y) - U_{\text{eq}}(X)]$$

dove R<sub>SRB</sub> è la distanza corretta per il Simple Rigid Body (SRB), R è la distanza interatomica apparente, U<sub>eq</sub> è il fattore di temperatura isotropo, Y e X sono i due atomi tra cui si considera la distanza.

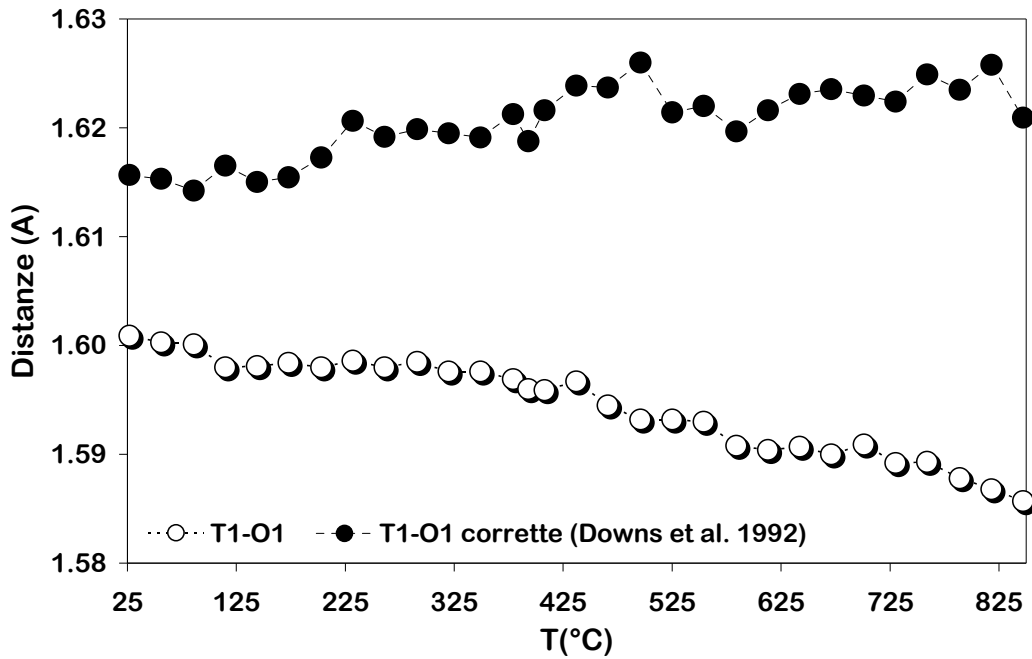


Fig. 6.13. Evoluzione in funzione della temperatura delle distanze T-O corrette e non corrette per il moto termico.

Dopo aver applicato la SRB, il trend risulta invertito e le distanze T-O corrette aumentano costantemente all'aumentare della temperatura come atteso (fig. 6.13).

Gli andamenti delle distanze T-O associati alle variazioni dell'angolo T-O-T consentono di interpretare le variazioni dei parametri di cella descritte nel paragrafo precedente. In particolare nell'intervallo compreso fra  $T_{amb}$  e  $200^{\circ}C$  si osserva un aumento di circa  $3^{\circ}$  dell'angolo T-O-T (tab. 6.5 e fig. 6.14).

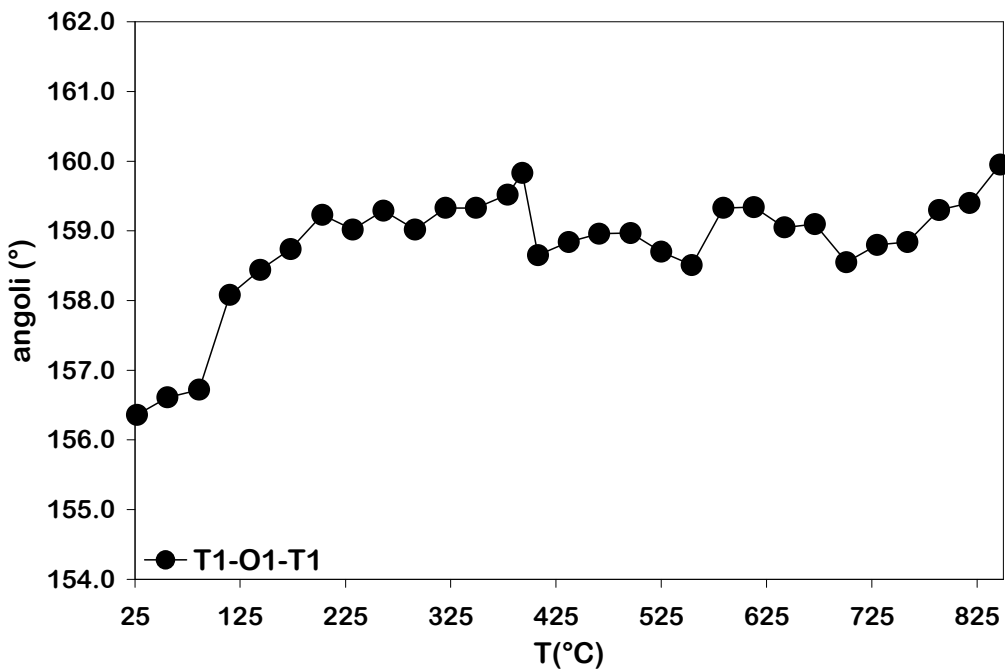


Fig. 6.14. Andamento dell'angolo T-O-T in funzione della temperatura.

Ciò induce una regolarizzazione degli anelli a 6 tetraedri, i quali da fortemente ditrigonali diventano pseudoesagonali (fig. 6.15).

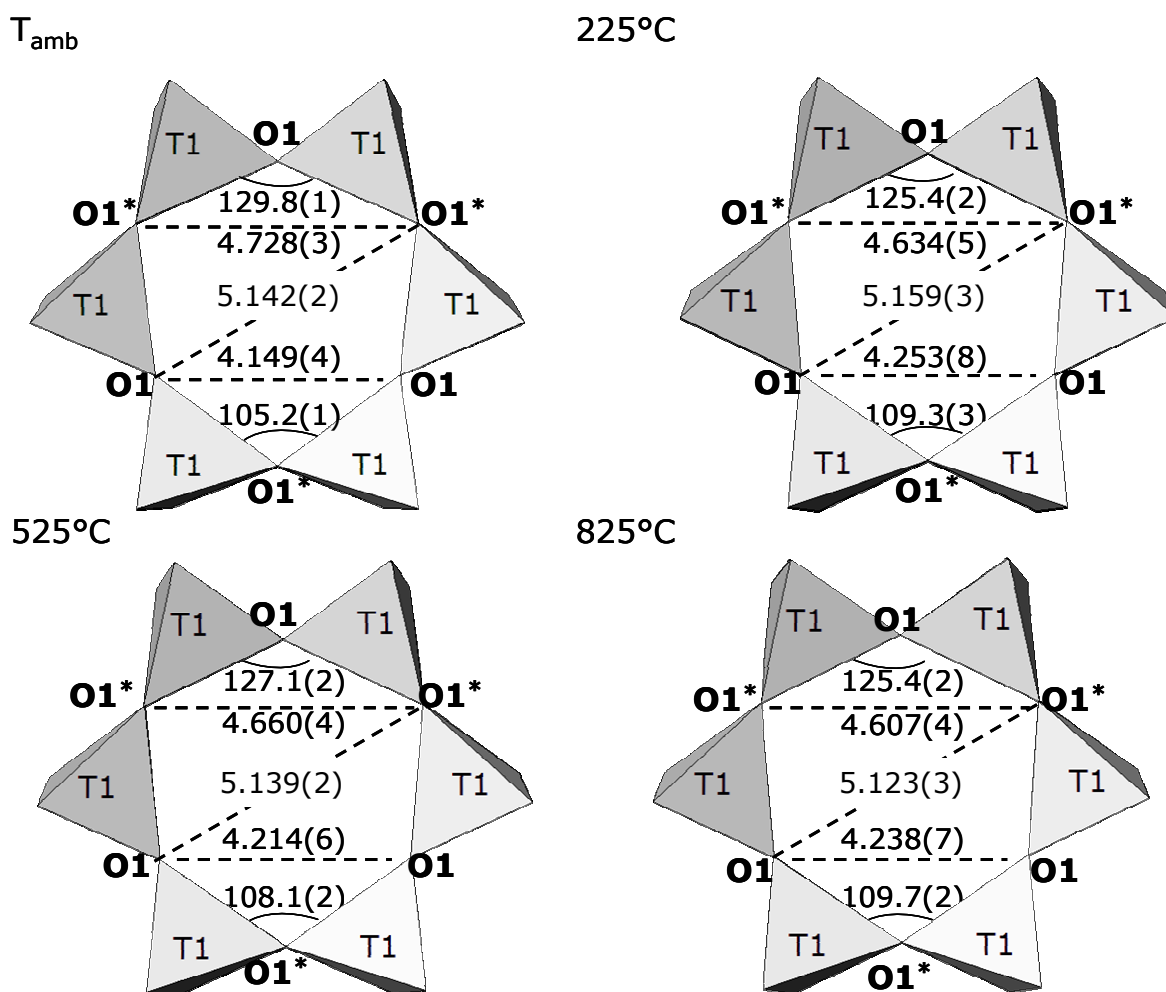


Fig. 6.15. Anelli a 6 tetraedri alle temperature selezionate con riportati i valori raffinati delle distanze O1-O1 e degli angoli intertetraedrici O1-O1-O1.

Infatti l'aumento degli angoli T-O-T comporta una diminuzione degli angoli intertetraedrici O1\*-O1-O1\* di 4° e, contemporaneamente, un aumento di 4° di quelli O1-O1\*-O1 come testimoniato dai valori riportati in tabella 6.6 e fig. 6.15-6.16 in questo intervallo di temperatura.

Tab. 6.6. Valori delle distanze O1-O1 e degli angoli intertetraedrici O1-O1-O1 dell'anello a 6 alle temperature selezionate. Gli errori riportati tra parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	225°C	525°C	825°C
O1-O1	[x3] 4.149(4)	4.148(7)	4.253(8)	4.214(6)	4.238(7)
O1*-O1*	[x3] 4.728(3)	4.715(5)	4.634(5)	4.660(4)	4.607(4)
O1-O1*	[x3] 5.142(2)	5.134(3)	5.159(3)	5.139(2)	5.123(3)
O1*-O1-O1*	[x3] 129.8(1)	129.4(2)	125.4(2)	127.1(2)	125.4(2)
O1-O1*-O1	[x3] 105.2(1)	105.4(2)	109.3(3)	108.1(2)	109.7(2)

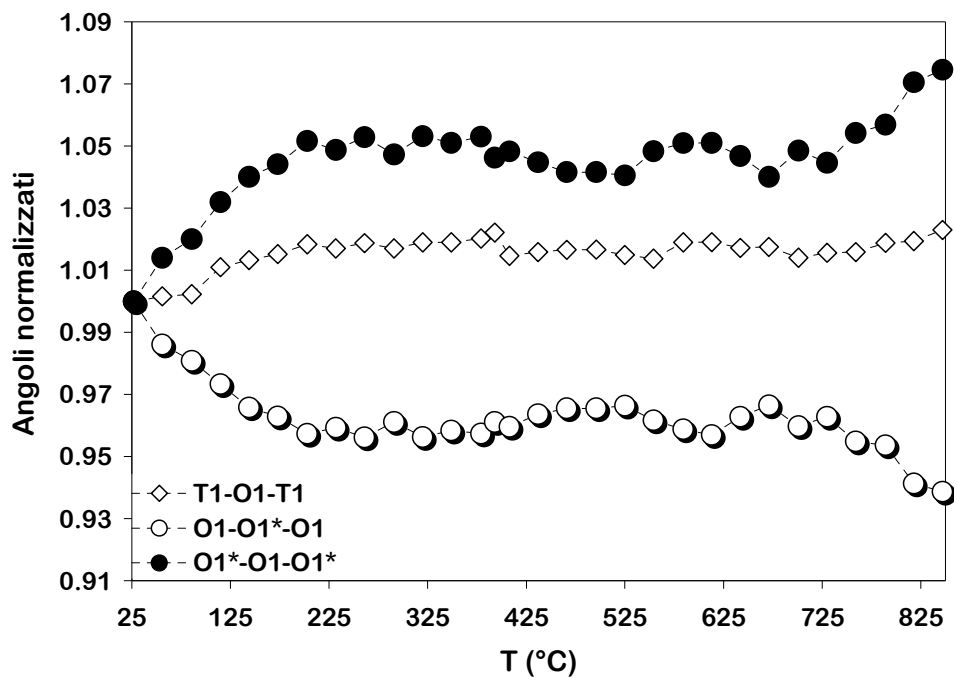


Fig. 6.16. Evoluzione in funzione della temperatura degli angoli T-O-T e degli angoli intertetraedrici O1-O1-O1 dell'anello a 6 normalizzati al loro valore a  $T_{amb}$ .

La diminuzione dell'angolo intertetraedrico O1\*-O1-O1\* si associa alla diminuzione delle distanze O1\*-O1\*, mentre l'aumento degli angoli O1-O1\*-O1 è accompagnato da un aumento delle distanze O1-O1 (fig. 6.15 e tab. 6.6). Inoltre anche la distanza O1-O1\* aumenta e quindi complessivamente l'anello si allarga (fig. 6.17 e tab. 6.6).

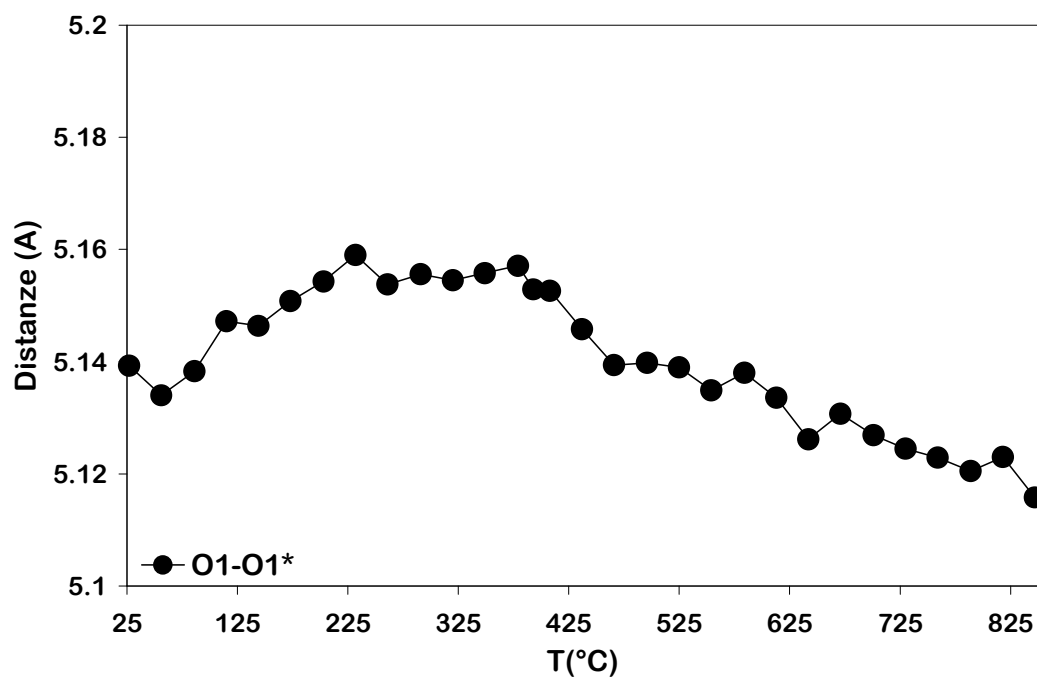


Fig. 6.17. Andamento delle distanze O1-O1\* dell'anello a 6 in funzione della temperatura.

Contemporaneamente all'aumento dell'angolo T-O-T si registra una diminuzione di circa 3° dell'angolo di tilting (fig. 6.18-6.19) e il volume della cella aumenta (fig. 6.9).

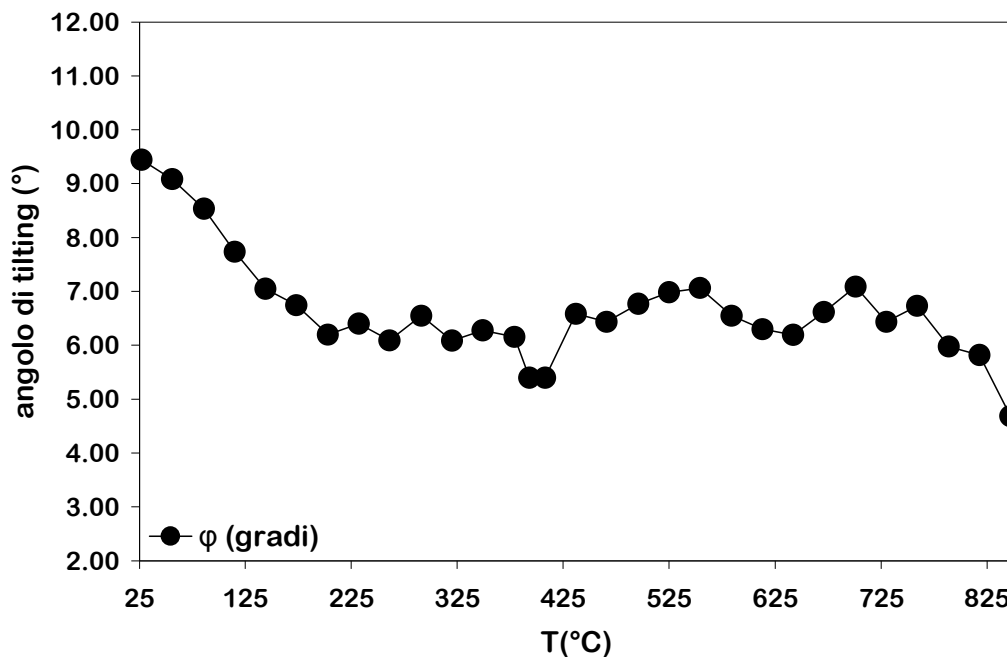


Fig. 6.19. Variazione dell'angolo di tilting  $\phi$  in funzione della temperatura.

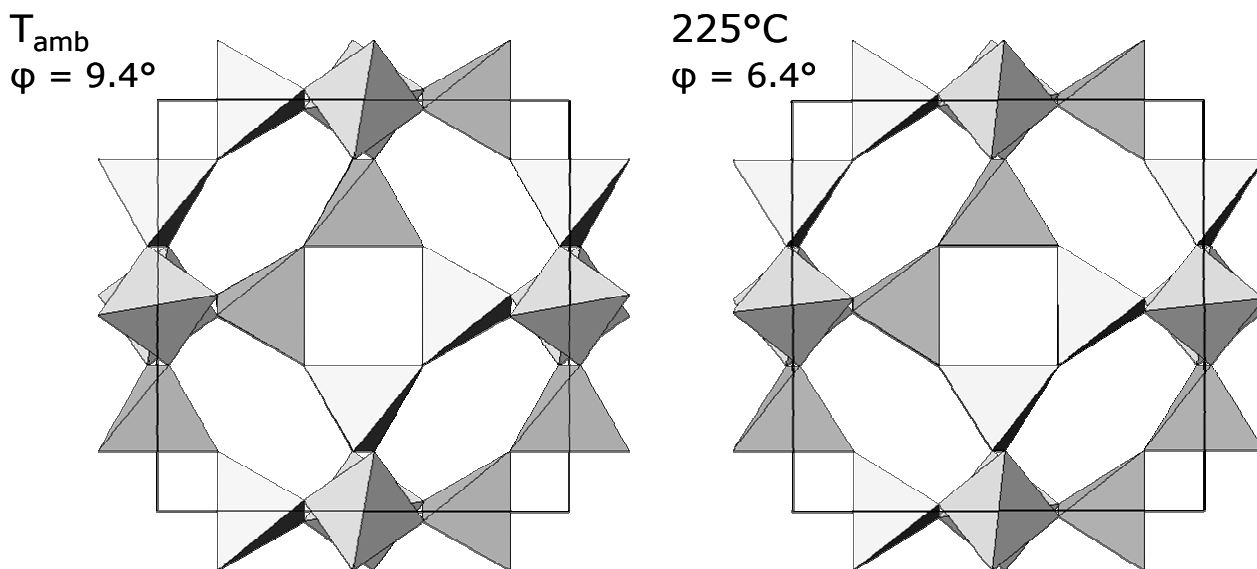


Fig. 6.19. La figura mostra come varia l'angolo di tilting  $\phi$  da temperatura ambiente a 225°C.

L'aumento di volume nel regime di bassa temperatura ( $T_{\text{amb}} -200^{\circ}\text{C}$ ) si associa ad un aumento delle distanze del templante dal framework. Infatti mentre le coordinate di Cm e Om restano pressoché invariate in questo intervallo di temperatura, la diminuzione degli angoli intertetraedrici O1\*-O1-O1\* dell'anello a 6 determina un aumento della distanza Om-O1 (tab. 6.5 e fig. 6.20).

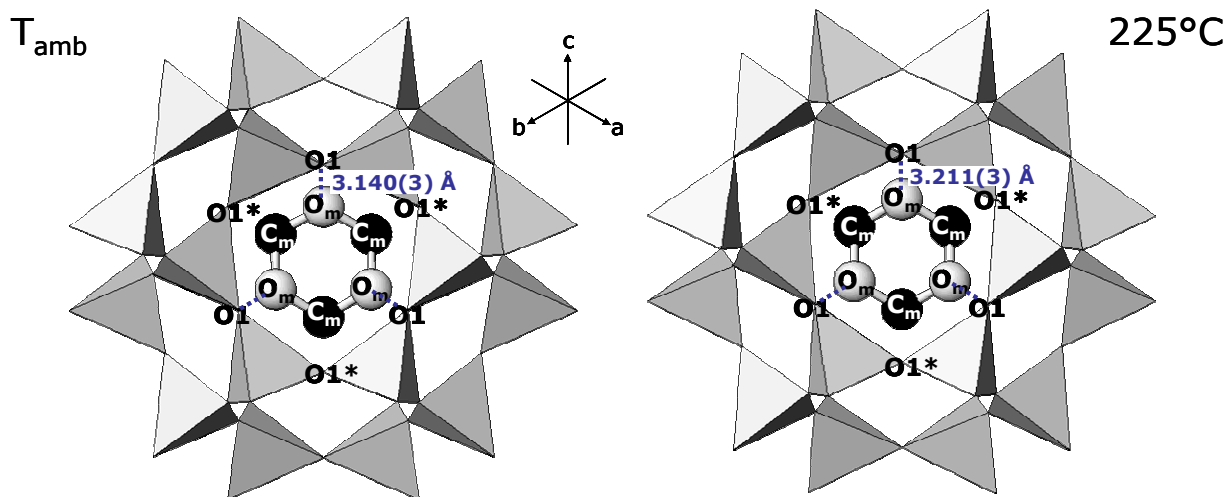


Fig. 6.20. Posizione reciproca del templante rispetto all'anello a 6 a  $T_{amb}$  (sx) e a  $225^{\circ}\text{C}$  (dx).

Questo comporta un rilassamento dei legami a H e quindi una diminuzione dell'interazione del triossano col framework, responsabile di una sorta di pressione negativa sul framework circostante. Con l'indebolimento dei legami a H, questa pressione negativa scompare e quindi il framework si rilassa e si espande. Un'espansione legata all'indebolimento dei legami ad H è già stata osservata in  $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Felsche et al. 1986), wairakite (Cruciani, 2006), etc..

A  $200^{\circ}\text{C}$  l'espansione del volume si arresta per poi diventare negativa al di sopra dei  $380^{\circ}\text{C}$  (fig. 6.10). Numerosi lavori riportati in letteratura sul comportamento termico di materiali con struttura di tipo sodalite (Taylor 1968, Taylor 1972, Henderson et al. 1978, McMullan et al. 1996, Rüscher et al. 2003, Hassan et al. 2004, Hassan et al. 2004, Antao et al. 2003, Antao et al. 2004) mostrano invece un'espansione termica positiva. Tuttavia, in tutti questi studi il contenuto extraframework è dato da cationi o anioni (come  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) i quali non vengono espulsi durante il trattamento termico. Nel nostro caso invece i siti extraframework sono occupati da molecole organiche, le quali, in accordo con i dati TG, decompongono a partire dalla T di  $380^{\circ}$  e in seguito vengono espulse lasciando le cavità vuote. Come già spiegato, il templante svolge un ruolo di "spacer" e, nel momento in cui viene espulso, il volume diminuisce come mostrato dall'andamento della cella in fig. 6.9. Il framework si contrae e con esso gli anelli a 6 (fig. 6.17) che assumono una configurazione esagonale più regolare (fig. 6.15). Il processo continua fino alla più alta temperatura studiata; tuttavia al di sopra dei  $850^{\circ}\text{C}$  la progressiva perdita di intensità dei picchi a  $2\theta$  intermedio rende possibile il raffinamento dei soli parametri di cella.

In conclusione, il comportamento termico della B-SOD è guidato da due meccanismi: uno che si esercita a bassa temperatura ( $T_{amb}$ - $200^{\circ}\text{C}$ ) e che determina un'espansione del volume di cella e un'indebolimento dell'interazione framework-extraframework, come atteso sulla base dei lavori di letteratura; l'altro, dominante ad alta temperatura ( $T > 400^{\circ}\text{C}$ ), che si accompagna ad una

contrazione di volume associata all'espulsione del template, il quale non può più esercitare la sua funzione di "spacer" e di conseguenza impedire il collasso.





## CAPITOLO 7 - BORO-LEVINA

### 7.1. INTRODUZIONE

La zeolite levina, framework type di tipo LEV, è stata scoperta per la prima volta nel 1825 da Brewster nelle Isole Farøe ed è stata dedicata al mineralogista A. Levy (1794-1841) dell'Università di Parigi. Si tratta di una zeolite non comune che si trova come minerale idrotermale in piccole cavità all'interno di rocce vulcaniche massive. Molti dei ritrovamenti riportati sono in Groenlandia, Irlanda del Nord e Isole Farøe. I cristalli di levina mostrano spesso un'intima intercrescita con erionite e/o offretite. Ciò sembra indicare che queste ultime si formano in seguito a leggere variazioni delle condizioni di equilibrio delle soluzioni da cui si forma la levina.

La levina è stata probabilmente la prima zeolite ad essere sintetizzata (St. Claire Deville, 1862). Tuttavia la sua sintesi è stata riportata solamente nel 1969 da Kerr usando lo ione metilquinuclidinio come agente templante. Da allora sono stati sintetizzati molti materiali con struttura tipo levina e diverso chimismo rispetto alla controparte naturale come, ad esempio, la SAPO-35, un silicoalluminofosfato particolarmente interessante perché mostra un'elevata attività e selettività nella conversione del metanolo in olefine (MTO) (Prakash et al., 1998). Un altro materiale con struttura tipo LEV interessante è HLZ132 che è stata utilizzata con successo nella trasformazione catalitica del metanolo in idrocarburi C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (De Luca et al., 2004).

Diversamente da quanto accade per le strutture di tipo MFI e quelle di tipo SOD, la letteratura sui materiali di tipo LEV non è altrettanto cospicua. Inoltre non sono disponibili dati strutturali sul comportamento termico né di levine naturali né di quelle sintetiche.

### 7.2. STRUTTURA E CHIMISMO

La struttura della levina è stata raffinata per la prima volta da Merlini et al. (1975) sulla base di un modello del framework proposto in precedenza da Barrer e Kerr (1959). Essa è data dall'alternarsi di fogli costituiti da anelli a 6 tetraedri doppi e singoli i quali costituiscono in questo modo una sequenza di tipo AABCCABBCA. Questi fogli sono tenuti insieme da anelli a 4 tetraedri singoli (fig. 7.1.a).

Il framework risultante è caratterizzato dalla presenza di un sistema di canali perpendicolari all'asse di ordine 3 e definiti da anelli ad 8 tetraedri (8MR) (fig. 7.1.b) di diametro libero  $\sim 3.6 \times 4.8 \text{ \AA}$ . Si riconoscono tre set di canali equivalenti che si sviluppano nel piano (0001) lungo le direzioni [10-10], [01-10] e [-1-120] e che assumono andamento sinusoidale da una gabbia all'altra. L'intersezione dei canali definisce la cosiddetta "gabbia di tipo levina" [ $4^9 6^5 8^3$ ] (fig. 7.1.c).

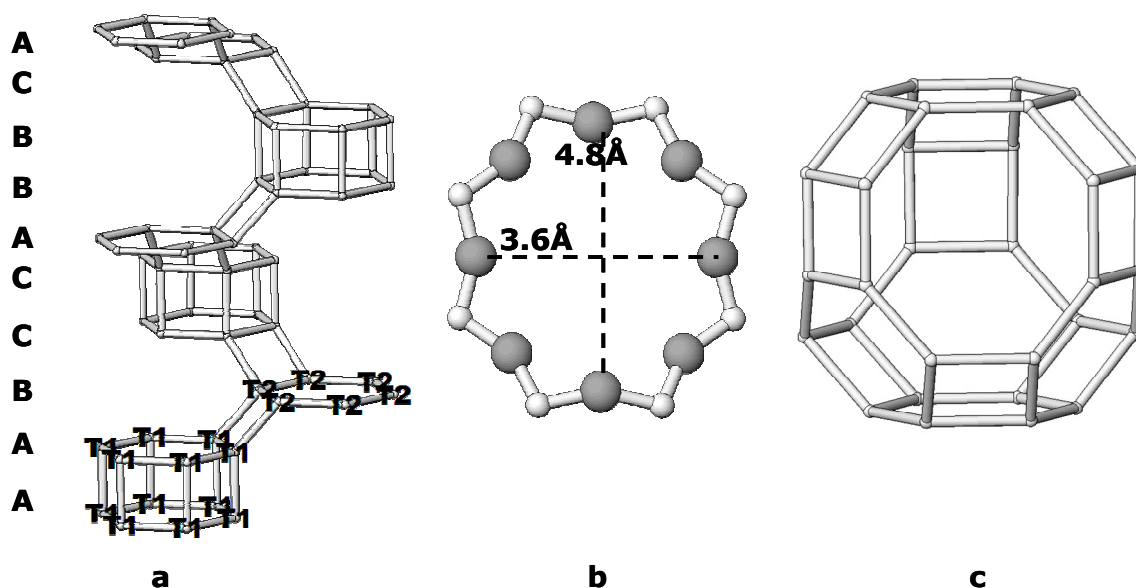


Fig. 7.1. a. La sequenza di stacking AABCCABBCCA della levina. b. Anello ad 8 tetraedri (8MR). c. Gabbia di tipo levina vista lungo la direzione [120].

Due siti cristallograficamente indipendenti (T1 e T2) definiscono rispettivamente il doppio anello a 6 (T1) e l'anello a 6 singolo (T2) (fig. 7.1.a). La distribuzione dei due siti è in rapporto 2:1.

La densità del framework (FD) di tipo LEV è molto bassa: 15.2 tetraedri/1000 Å<sup>3</sup> (Baerlocher et al. 2007). L'unità di cella esagonale contiene 6 gabbie di tipo levina.

La levina naturale è una zeolite ricca in alluminio e presenta una composizione chimica piuttosto costante. Il rapporto Si/(Si+Al) varia fra 62-68% con una media di 65%. I cationi scambiabili sono rappresentati principalmente da Na, K e Ca con quantità trascurabili di elementi alcalini (Ba e Sr). Il rapporto (Na+K)/Ca (con Na > K) è solitamente pari a circa 1/3, anche se le levine ricche in alcali non sono rare. Il contenuto d'acqua è di circa il 20%. Perciò la formula chimica ideale della levina naturale può essere così scritta:



Materiali con struttura tipo levina possono essere ottenuti anche per sintesi. Levine alluminosilicatiche sono state sintetizzate sia in mezzi alcalini sia in mezzi contenenti fluoro. In generale, il rapporto Si/Al dei campioni sintetizzati in mezzi basici varia fra 2 e 40 (De Luca et al., 2004), mentre nei mezzi contenenti fluoro le zeoliti di tipo levina possono essere sintetizzate solo in un range ristretto di valori del rapporto Si/Al compresi fra 8 e 11 (Caullet et al., 1995). L'analogo di sola silice della levina è stato ottenuto in presenza di metilquinuclidina (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N-CH<sub>3</sub>) o aminoadamantane (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N) (McCusker et al., 1993). E' stata riportata anche la sostituzione isomorfa di Al con B, Ga e Fe (Bellussi et al., 1988; Grunewald-Luke et al., 1994).

La prima levina boro-sostituita e priva di alluminio è stata sintetizzata da Millini et al. (1992) usando quinuclidina come agente direzionante di struttura. Infine, presentano struttura di tipo levina anche alluminofosfati (AlPO-35) (Zhu et al., 1997), silicoalluminofosfati(SAPO-35) (Lok et al., 1984), metalloalluminofosfati (MeAPO-35, con Me = Fe, Ti, Co, Mg, Mn, Zn) e metallosilicoalluminofosfati (ElAPSO-35 con El=As, B, Ge) (Flanigen et al., 1986).

### 7.3. SIMMETRIA REALE E SIMMETRIA TOPOLOGICA

La simmetria topologica è esagonale  $R-3m$  ( $a_{hex} \approx 13.35\text{\AA}$ ,  $c_{hex} \approx 22.90\text{\AA}$ , Gottardi e Galli, 1985) e corrisponde alla simmetria generalmente riportata per le levine sia naturali sia di sintesi. Un raddoppiamento del parametro di cella  $c$  ( $c = 46.149\text{\AA}$ ) rispetto a quello della levina naturale ( $c \sim 23\text{\AA}$ ) è stato osservato invece da Barrett & Jones (2000) in un alluminofosfato di cobalto con struttura di tipo levina (CoDAF-4) a causa dell'ordinamento alluminio-fosforo nei siti T che trasforma il gruppo spaziale da  $R-3m$  a  $R-3c$ .

Confrontando i parametri di cella di diversi materiali con struttura tipo LEV riportati in letteratura (fig. 7.2) si può notare innanzitutto che le levine naturali sono quelle che presentano i parametri di cella più grandi, maggiori anche delle levine sintetiche silicoalluminatiche (es. LEVR10, LEVR20, LEVR30, ecc...).

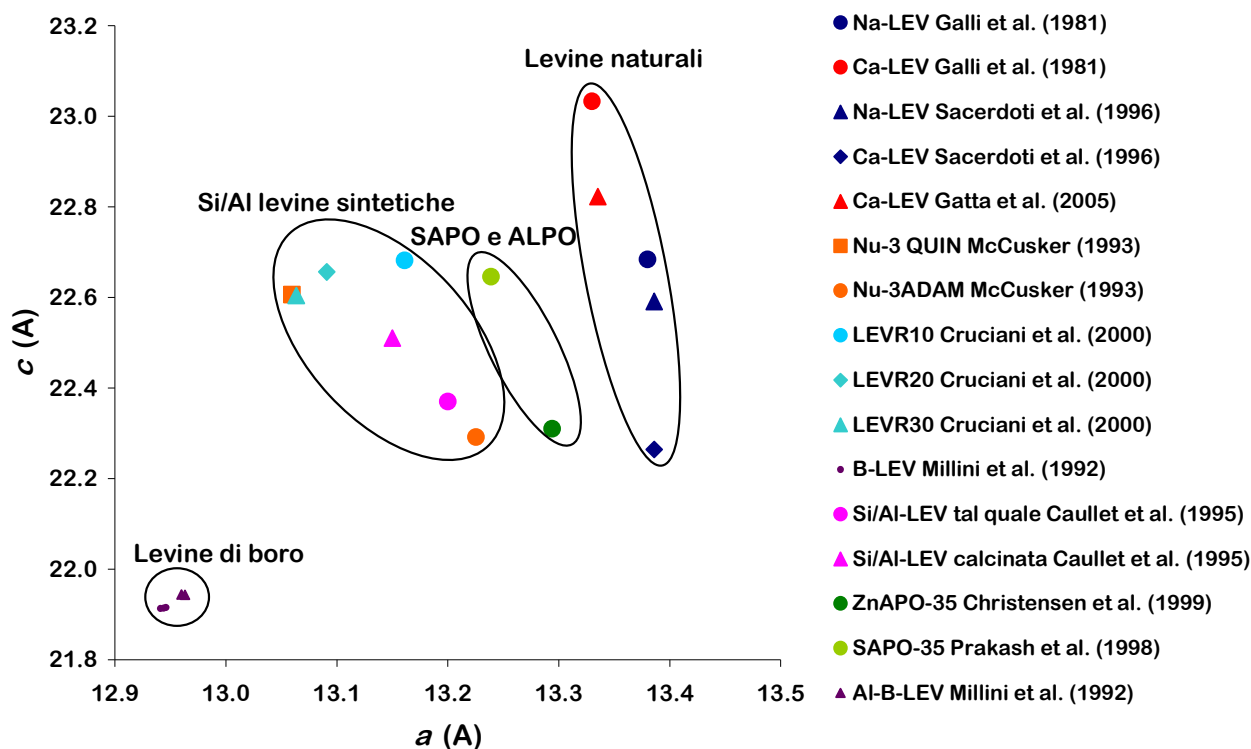
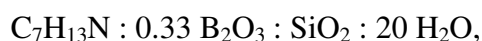


Fig. 7.2. Plot del parametro  $a$  vs il parametro  $c$  di diversi materiali con struttura tipo levina.

Inoltre, come già stabilito da Galli et al. (1981), quelle ricche in Na hanno un parametro  $a$  più lungo e un parametro  $c$  più corto di quelle ricche in Ca. Dall'altra parte, le levine che invece presentano i parametri di cella più piccoli sono quelle di boro essendo il raggio ionico del boro molto inferiore a quello del silicio: ciò porta ad un accorciamento dei parametri di cella e ad una conseguente riduzione di volume.

#### 7.4 B-LEVINA: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE (ICP-MS, TG, DTA)

Il campione di boro-levina (B-LEV come denominato in seguito) utilizzato in questo lavoro di tesi è lo stesso studiato da Millini et al. (1992) ed è stato ottenuto per sintesi idrotermale, condotta in autoclave a 170°C per 6 giorni, a partire da un gel, la cui composizione, espressa in rapporti molari, è:



dove  $C_7H_{13}N$  = quinuclidina (Q) ossia il templante.

La quinuclidina (fig. 7.3) è un' amina biciclica costituita da atomi di C con un atomo di N a ponte fra i due anelli.



<b>Nome IUPAC</b>	<b>1-azabicyclo[2.2.2] ottano</b>
<b>Peso molecolare</b>	<b>111.18 g/mol</b>
<b>Formula molecolare</b>	<b><math>C_7H_{13}N</math></b>

Fig. 7.3. A sx è mostrata la molecola biciclica della quinuclidina. In tabella sono riportate alcune proprietà della molecola oltre al suo nome IUPAC.

La polvere così ottenuta è stata caratterizzata attraverso:

- 1) *analisi chimiche effettuate in plasma-massa (ICP-MS);*
- 2) *analisi termiche (TG, DTG, DTA);*
- 3) *analisi in diffrazione X da polveri a temperatura ambiente (XRPD);*
- 4) *misure “in-situ” risolte nel tempo mediante diffrazione da polveri con luce di sincrotrone.*

Come per i campioni di B-ZSM-5 e B-SOD di cui si è discusso nei capitoli precedenti, le analisi chimiche, termiche e quelle in diffrazione X a temperatura ambiente sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Ferrara, mentre quelle “in-situ” risolte nel tempo sono state eseguite presso la linea GILDA del sincrotrone di Grenoble (ESRF).

Le analisi chimiche ICP-MS e le analisi termiche (TG, DTG e DTA) sono state eseguite nelle stesse condizioni sperimentali riportate per la B-ZSM-5 (CAP. 5).

Le analisi chimiche ICP-MS hanno stabilito che il contenuto di B e Na è pari a 0.74% e 0.14% in peso rispettivamente. La formula chimica dedotta sulla base dei risultati ottenuti può quindi essere così scritta:



dove  $m = n^\circ$  molecole di etilendiammina (Q)/u.c. e  $n = n^\circ$  molecole d'acqua/u.c..

Dal momento che sia la quinuclidina sia l'acqua vengono espulse per trattamento termico le loro quantità possono essere determinate sulla base della perdita in peso della TG.

Le analisi termiche hanno mostrato che la perdita in peso complessiva è pari a -27.20% (fig. 7.4 a). I risultati ottenuti sono in buon accordo con quelli riportati da Millini et al (1992) sullo stesso campione (fig. 7.4. b) sia per quanto riguarda la perdita complessiva sia per la perfetta corrispondenza delle posizioni dei picchi della DTG.

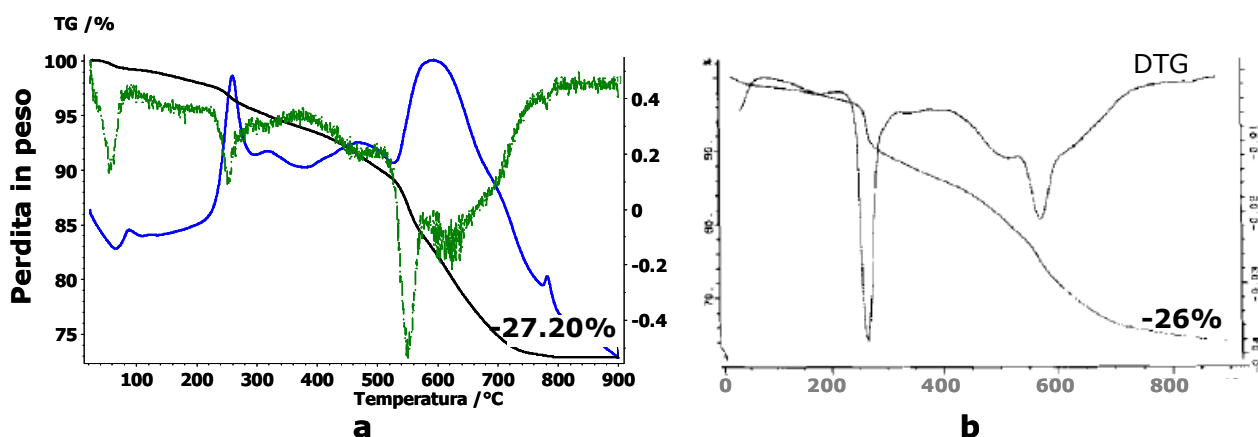
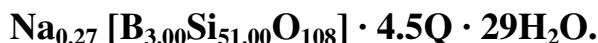


Fig. 7.4. Analisi termogravimetriche per la B-LEV (a) e per la B-LEV di Millini et al. (1992) (b). Nella fig.a. in nero è riportata la curva TG; in blu la curva DTA e in verde la DTG.

Per poter discriminare il contributo alla perdita in peso dovuto alla quinuclidina (Q) da quello dovuto all'acqua si è fatto riferimento al rapporto B/Q nel gel di sintesi. In questo modo è stato possibile determinare la formula chimica completa qui sotto riportata:



Dal momento che nel framework della levina ci sono 6 gabbie/u.c., il contenuto di Q/u.c. così determinato corrisponde ad 0.75 molecole di quinuclidina per gabbia e quindi ad un riempimento quasi completo di ogni gabbia.

La quinuclidina è l'unico controcatone in grado di compensare il difetto di carica dovuto alla sostituzione isomorfa di  $\text{Si}^{4+}$  con  $\text{B}^{3+}$ . Dal momento che 3 sono gli atomi di boro e quindi 3 sono le cariche negative da compensare, la quinuclidina sarà perciò in parte protonata ( $\text{Q}^+$ ) e in parte neutra.

## 7.5. RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTO RIETVELD A $T_{AMB}$ CON SORGENTE CONVENZIONALE

La caratterizzazione XRPD preliminare a temperatura ambiente è stata effettuata attraverso un diffrattometro Bruker AXS D8 dotato di rivelatore allo stato solido (Sol-X detector) montando il campione su di una basetta di alluminio da 1 mm con la tecnica del caricamento laterale. La raccolta dati è stata eseguita adottando le seguenti condizioni sperimentali: radiazione incidente Cu- $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ , fenditure divergenti e di antiscattering 1 mm ( $\approx 0.5^\circ$ ), fenditure riceventi 0.6 mm, intervallo angolare  $3^\circ - 130^\circ 2\theta$ , step =  $0.02^\circ$ ; time/step = 29 s.

L'analisi del pattern di diffrazione conferma l'elevato grado di cristallinità del campione e mostra che a basso angolo sono presenti dei picchi di debole intensità *non* sono attribuibili alla levina stessa (fig. 7.5), ma ad una seconda fase non identificata.

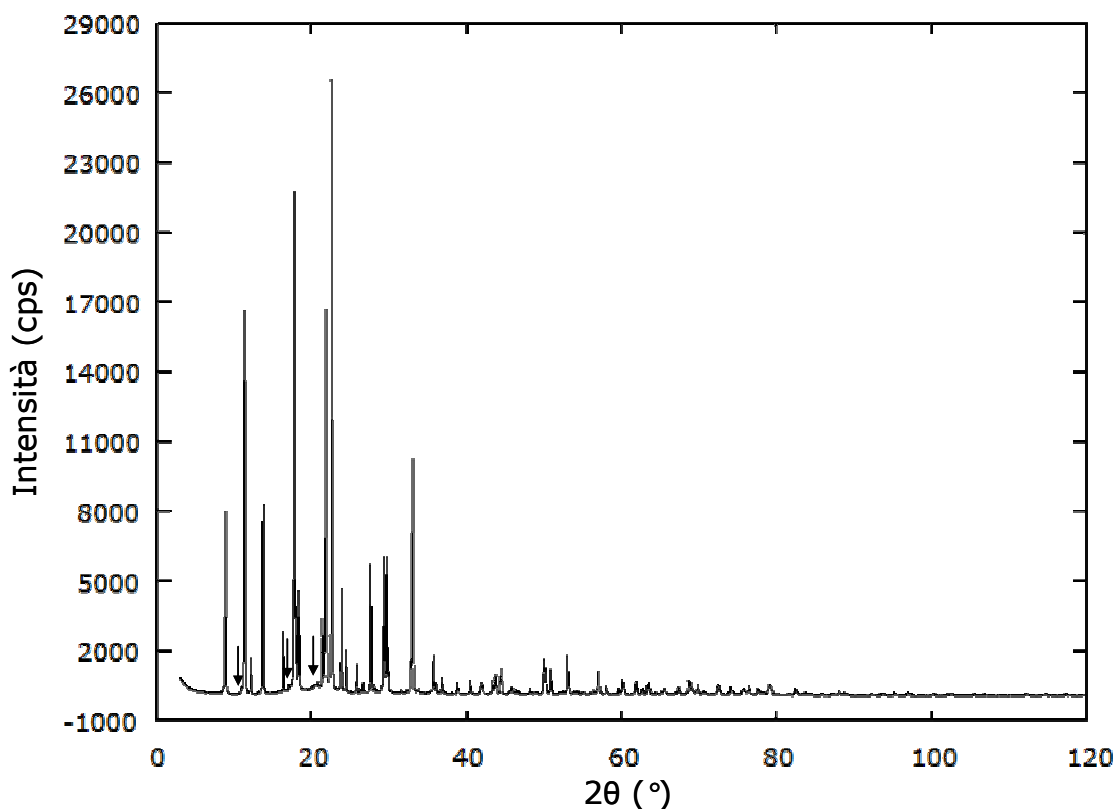


Fig. 7.5. Pattern di diffrazione della B-LEV raccolto a  $T_{amb}$  col Bruker. Le frecce indicano i picchi non indicizzabili.

Sui dati raccolti a temperatura ambiente con il diffrattometro Bruker è stato eseguito un affinamento strutturale con Metodo Rietveld utilizzando il programma GSAS (Larson & von Dreele, 1994) dotato di interfaccia grafica EXPGUI (Toby, 2001). Esso è stato condotto nel gruppo spaziale esagonale  $R\bar{3}m$  partendo dal sistema di coordinate atomiche per i soli atomi del framework riportate da McCusker et al. (1993) per una levina di sola silice sintetizzata con metilquindridina. I siti extraframework sono stati localizzati invece attraverso la mappa delle

differenze di Fourier. Il profilo di diffrazione è stato descritto attraverso una funzione pseudo-Voight con 5 coefficienti raffinati (GU, GV, GW, LX e LY) ed un cut off sull'intensità del picco pari a 0.001. Il fondo strumentale è stato empiricamente fittato usando una polinomiale Chebyshev di primo grado con 20 termini. Il  $2\theta$ -zero shift, il fattore di scala e i parametri di cella sono stati accuratamente raffinati. Soft-constraints sono stati imposti sulle distanze T-O del framework (1.584 Å) e sulle distanze del templante (C-C 1.45Å, C-N 1.45Å e C-N 2.4 Å) e rilasciati nei cicli finali del raffinamento. Le fraction dei siti T sono state vincolate sulla base delle analisi chimiche (tab. 7.2). I parametri termici isotropi dei cationi tetraedrici, degli ossigeni del framework e delle molecole di templante sono stati raffinati a blocchi. Nei cicli finali, i parametri strutturali raffinati sono stati i seguenti: coordinate frazionarie e parametri termici isotropi per tutti gli atomi; fraction per i soli siti extraframework.

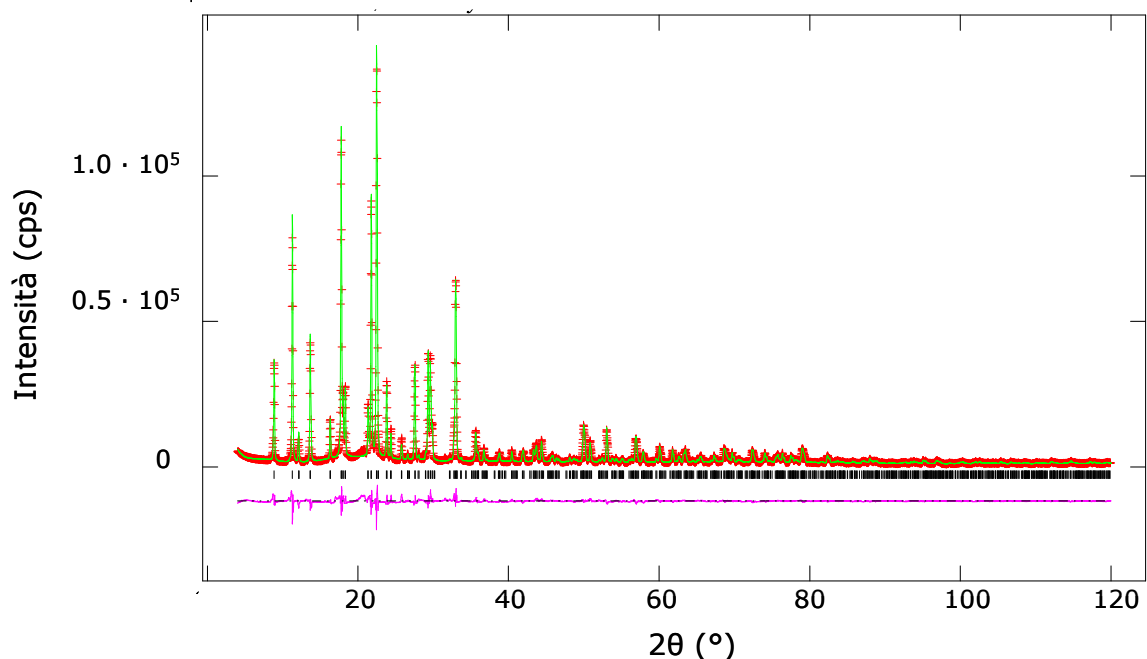


Fig. 7.6. Profilo di diffrazione osservato (in rosso), calcolato (in verde) e curva delle differenze (in rosa) della B-LEV raccolta a temperatura ambiente con il diffrattometro Bruker.

Il profilo di diffrazione osservato e quello calcolato sulla base del raffinamento Rietveld è mostrato in fig. 7.6. I parametri di cella e dettagli sul raffinamento strutturale sono riportati nella tab. 7.1, le coordinate raffinate per gli atomi del framework nella tab. 7.2 e quelle per le posizioni extraframework in tab. 7.3, le distanze e gli angoli di legami del framework nelle tab. 7.4-7.5-7.6, mentre quelle per gli atomi extraframework in tab. 7.7.

Il raffinamento strutturale ha mostrato che le distanze T-O del tetraedro centrato su T1 sono più irregolari rispetto a quelle del tetraedro T2, con valori che oscillano fra 1.565(1) e 1.608(1) (tab. 7.4). Questa maggiore irregolarità delle distanze T1-O rispetto a quelle T2-O si riconosce anche in levine sintetizzate con metilquinuclidina (McCusker et al., 1993; Cruciani et al., 2000) e in levine naturali (Sacerdoti et al., 1996). Inoltre, la distanza media T1-O è più grande della distanza media T2-O (1.584 e 1.577 Å rispettivamente). Questo significa che la distribuzione di boro nei siti tetraedrici presenta un certo grado di ordine e che il boro ha una maggiore preferenza ad occupare il sito T2.

I valori degli angoli O-T-O sono più irregolari rispetto a quelli del modello di partenza ma non c'è nessuna evidenza di una coordinazione triangolare del boro.

Il contenuto extraframework è stato determinato attraverso l'analisi della mappa delle differenze di Fourier. Sei siti extraframework cristallograficamente indipendenti (C1, C2, C2b, C3, C3b e C4) sono stati localizzati all'interno della gabbia di tipo levina. Questi sei siti descrivono due diverse posizioni che le molecole di templante possono assumere all'interno della gabbia stessa, chiamate rispettivamente Q1 e Q1b (fig. 7.7).

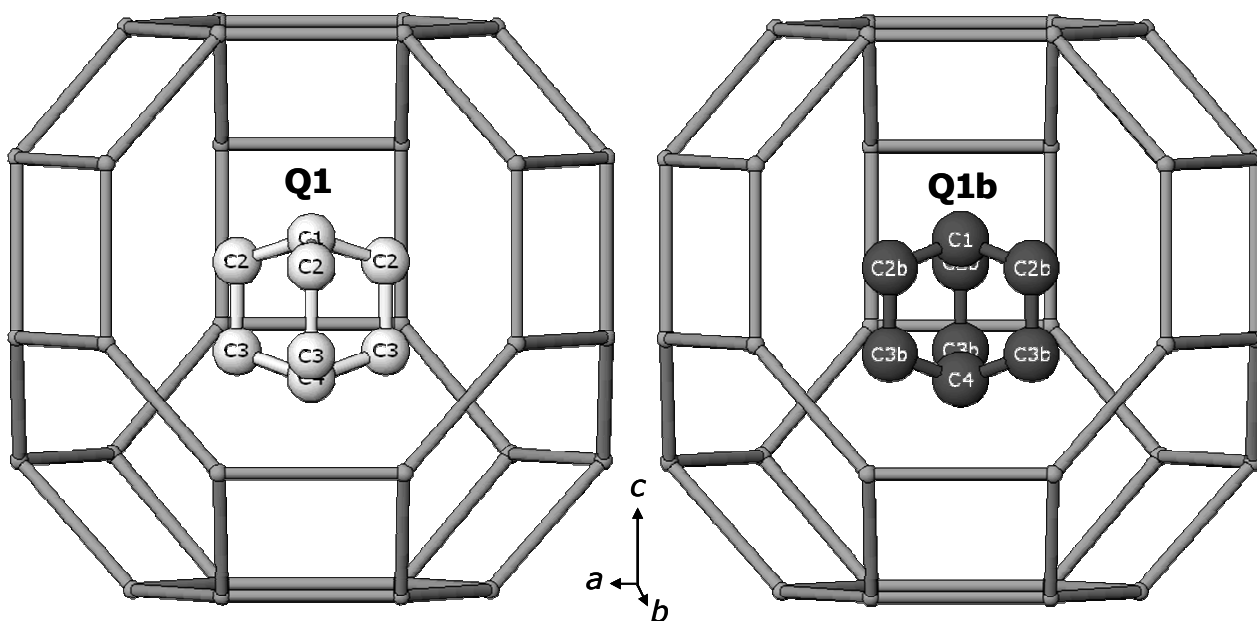


Fig. 7.7. Le due posizioni Q1 e Q1b delle molecole di quinuclidina all'interno della gabbia di tipo levina vista lungo la [120].

In particolare, la molecola Q1 coinvolge gli atomi che occupano i siti C1, C2, C3 e C4, mentre la molecola Q1b è formata dagli atomi che occupano i siti C1, C2b, C3b e C4 (tab. 7.3). Come si può notare queste due molecole hanno in comune i siti C1 e C4 che sono quelli che possono ospitare l'atomo di azoto. Dal momento che gli atomi di carbonio e di azoto presentano un numero atomico



simile, e quindi fattori di scattering simili, non è possibile discriminarli in maniera inequivocabile sulla base dei dati di diffrazione RX. E' ragionevole pensare che l'azoto possa occupare entrambi i siti C1 e C4 e che quindi la sua distribuzione su questi due siti sia random. Per questo motivo, tutti i siti extraframework sono stati raffinati usando la curva di scattering del carbonio.

Le molecole Q1 e Q1b sono ruotate l'una rispetto all'altra di  $60^\circ$  attorno all'asse di ordine 3, che si sviluppa lungo  $c$  (fig. 7.8). Un risultato analogo è stato ottenuto per una zeolite di boro con topologia di tipo DDR sintetizzata con lo stesso template e avente la stessa simmetria  $R-3m$  della levina (Grunewald et al., 1999).

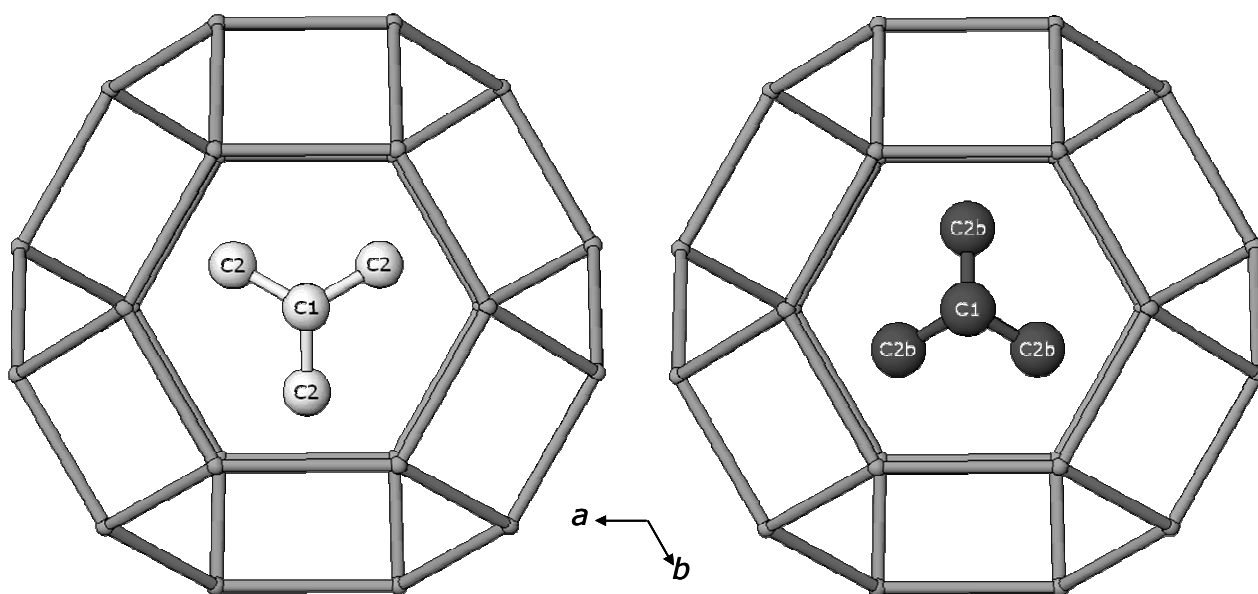


Fig. 7.8. Le due posizioni Q1 e Q1b delle molecole di quinuclidina all'interno della gabbia di tipo levina vista lungo la [001].

La presenza della seconda molecola di quinuclidina Q1b è confermata sia dall'analisi delle mappe delle differenze di Fourier le quali mostrano dei residui di densità elettronica in corrispondenza dei siti C2b e C3b (fig. 7.9) sia dai parametri termici della molecola di quinuclidina, i quali migliorano sensibilmente se questi due massimi vengono inseriti nel raffinamento.

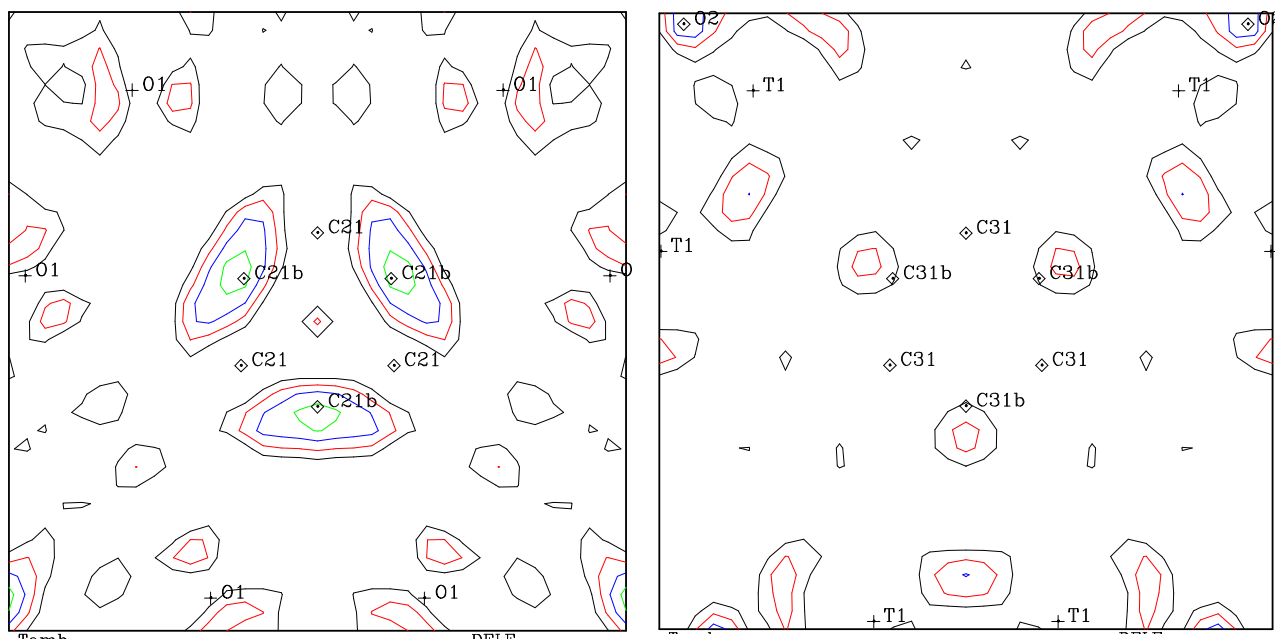


Fig. 7.9. Mappa delle differenze di Fourier calcolata escludendo la seconda molecola di quinuclidina Q1b. Sono mostrati i residui di densità elettronica lungo la direzione [001] alla quota  $z = 0.32$  (la quota di C2b) (a sx) e alla quota  $z = 0.254$  (la quota di C3b) (a dx).

Le distanze del templante dal framework sono tutte maggiori di 3.4 Å indicando perciò che l'interazione fra templante e framework è debole. Le distanze brevi C2-C2b e C3-C3b ( $\sim 1.4$  Å) indicano che le due molecole Q1 e Q1b non possono occupare simultaneamente la stessa gabbia ma che la presenza dell'una esclude la presenza dell'altra. I siti extraframework C1 e C4, che sono comuni alle due molecole, sono occupati per intero, mentre C2, C2b, C3 e C3b sono occupati parzialmente per un totale di 4.2 molecole Q1 e 1.8 molecole Q1b. Complessivamente abbiamo perciò 6 molecole di quinuclidina per unità di cella. Dal momento che 6 sono le gabbie per unità di cella, il contenuto di quinuclidina corrisponde a 1 molecola di quinuclidina/gabbia e quindi al massimo riempimento di quinuclidina all'interno dei pori della levina.

La mappa delle differenze di Fourier mostra la presenza di altri residui di densità elettronica. Dal momento che tutta la quinuclidina è stata trovata questi possono essere attribuiti solo ad acqua. Tuttavia nessuno di questi siti, una volta inseriti nel raffinamento strutturale, ha un significato fisico. Ciò porta a concludere quindi che l'acqua presente è disordinata, distribuita, cioè, su diversi siti ad occupanza parziale, una situazione molto comune nel caso delle zeoliti.

I parametri di cella raffinati a temperatura ambiente (tab. 7.2) sono in ottimo accordo con quelli pubblicati da Millini et al. (1992) per lo stesso materiale. Applicando la Legge di Vegard (di cui si è parlato nel CAP. 2, paragrafo 2.6) e, utilizzando come riferimento sia per il volume sia per la distanza media Si-O (1.61 Å) quelli di una levina di sola silice sintetizzata con metilquinuclidina (McCusker et al., 1993), si è stimato un contenuto di boro nel framework di circa 10 atomi di B/u.c.

(come riportato in tab. 7.8). Questo risultato è sicuramente sovrastimato, essendo più elevato rispetto a quello stabilito sia dalle analisi chimiche, sia dalle occupanze raffinate per i siti Si e B (4.2 B/u.c.) sia dalla distanza media T-O (5.4 B/u.c.) (tab. 7.8).

Metodo	Contenuto di B
1) ICP-MS	$[B_3Si_{51}O_{108}]$
2) Legge di Vegard	$[Si_{44}B_{10}O_{108}]$
3) Raffinamento occupanza Si/B	$[Si_{48.8}B_{4.2}O_{108}]$
4) Distanze T-O	$[Si_{48.6}B_{5.4}O_{108}]$

Tab. 7.8. Confronto fra il contenuto di boro nel framework della B-LEV determinato attraverso diversi metodi.

La sovrastima del contenuto di boro determinato attraverso la legge di Vegard potrebbe essere dovuta al fatto che la fase di sola silice utilizzata come riferimento è stata sintetizzata con un template diverso, la metilquinucidina (fig. 7.10), di ingombro sterico maggiore rispetto alla quinucidina.

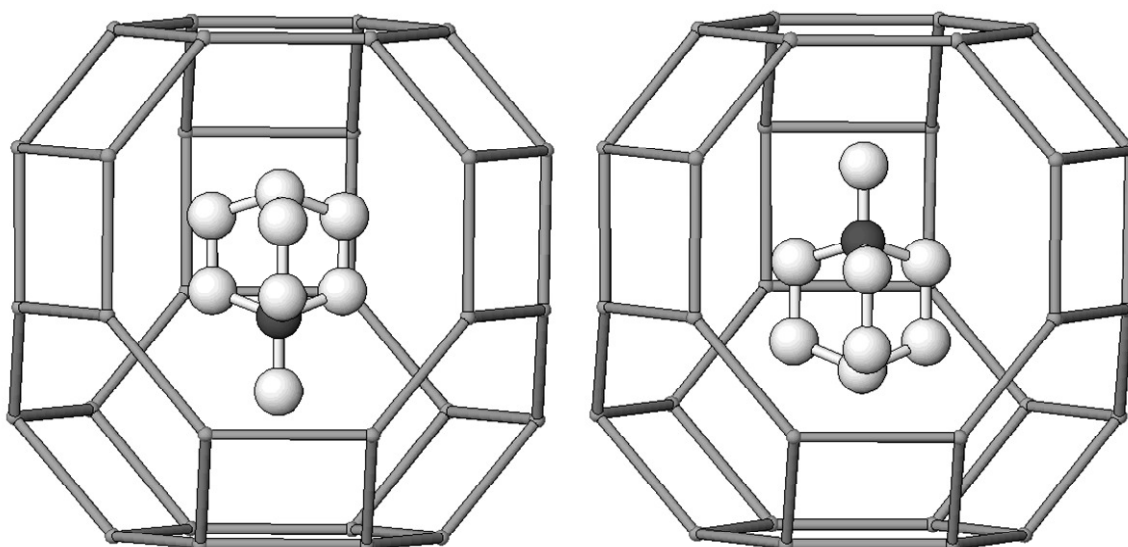


Fig. 7.10. Le due possibili orientazioni della metilquinucidina nelle gabbie di tipo levina della NU-3 (McCusker et al., 1993).

Difatti, come precedentemente spiegato, essa differisce dalla quinucidina solo per il gruppo metilico, ma presenta una geometria più allungata e si dispone allineando il gruppo metilico lungo  $c$ . La diversa geometria del metilquinucidina potrebbe quindi determinare un aumento del parametro  $c$  e di conseguenza del volume di cella. In questo modo la differenza dei due volumi ( $V_{Si}$  e  $V_x$ ) è maggiore e perciò maggiore è la quantità di boro stimata.

## 7.6. RACCOLTA DATI E RAFFINAMENTI RIETVELD A PARTIRE DA MISURE “IN-SITU” CON LUCE DI SINCROTRONE

Gli esperimenti di diffrazione X “*in situ*” risolti nel tempo sono stati condotti nelle stesse condizioni sperimentali riportate per la B-ZSM-5 (CAP. 5). I patterns monodimensionali estratti dall’IP sono stati raffinati da temperatura ambiente fino alla temperatura massima di 800°C ad intervalli regolari di 30°C. In totale sono stati condotti 28 raffinamenti strutturali, tutti nel gruppo spaziale esagonale  $R\bar{3}m$ , a partire dal modello raffinato a temperatura ambiente coi dati del Bruker. Le strategie di raffinamento impiegate per i raffinamenti della rampa sono le stesse descritte nel paragrafo precedente ad eccezione del numero di termini usati per descrivere il fondo (18 anziché 20). Inoltre il  $2\theta$ -zero shift è stato dapprima accuratamente raffinato in tutti i pattern del set di dati e poi fissato al valore medio calcolato sull’intero intervallo di temperatura.

I patterns di diffrazione osservati e calcolati sono mostrati in fig. 7.10.

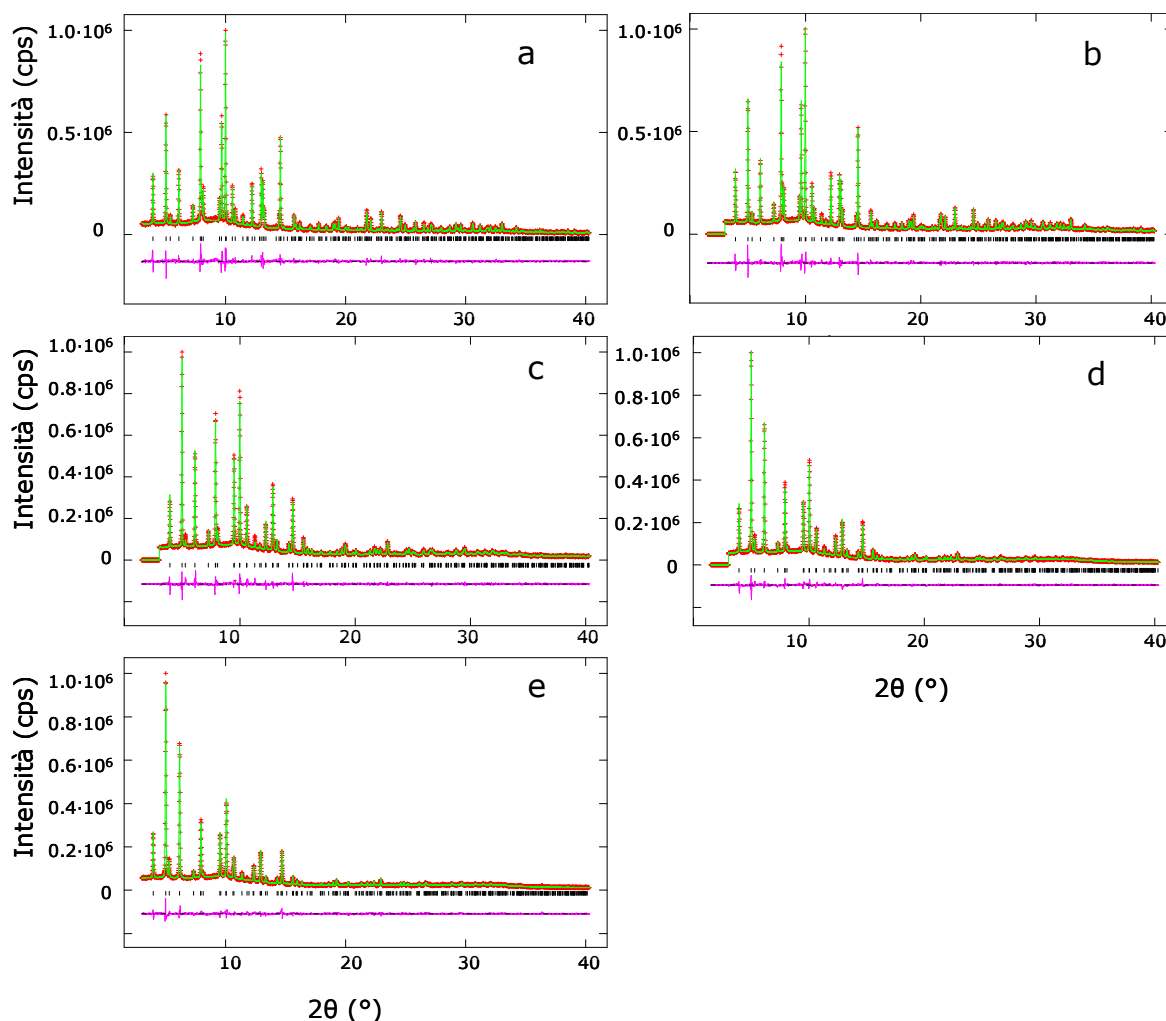


Fig. 7.10. Pattern di diffrazione della B-LEV raccolti a 25° (a), 500° (b), 580° (c), 730° (d) e 790°C (e) presso la linea sperimentale GILDA: in rosso lo spettro osservato, in verde il calcolato e in rosa la curva delle differenze. La leggera ondulosione del fondo a basso  $2\theta$  nei pattern raccolti a GILDA è dovuta al capillare di quarzo utilizzato come portacampione.

I parametri di cella e i dettagli sul raffinamento strutturale sono riportati nella tab. 7.2, le coordinate raffinate per gli atomi del framework nella tab. 7.3 e quelle per le posizioni extraframework in tab. 7.4, le distanze T-O in tab. 7.5, gli angoli O-T-O in tab. 7.6, gli angoli T-O-T in tab. 7.7, mentre le distanze e gli angoli di legame per gli atomi extraframework in tab. 7.8.

Tab. 7.2. Parametri di cella e dettagli dei raffinamenti della B-LEV a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 500°, 580°, 730° e 790°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C
Gruppo spaziale	<i>R-3m H</i>	<i>R-3m H</i>	<i>R-3m H</i>	<i>R-3m H</i>	<i>R-3m H</i>	<i>R-3m H</i>
a (Å)	12.9475(2)	12.9472(2)	12.9342(2)	12.8904(6)	12.8229(8)	12.7961(3)
c (Å)	21.9173(4)	21.9161(6)	21.9855(5)	22.3749(18)	22.3504(27)	22.3304(9)
V (Å <sup>3</sup> )	3181.9(1)	3181.6(1)	3185.3(1)	3219.7(3)	3182.7(5)	3166.5(2)
2θ range (°)	4 - 120	3 - 40	3 - 40	3 - 40	3 - 40	3 - 40
R <sub>wp</sub> (%)	10.01	10.44	8.16	10.58	5.72	6.46
R <sub>p</sub> (%)	7.36	8.01	6.24	7.44	4.55	5.01
R <sub>F</sub> <sup>2</sup> (%)	8.35	11.67	9.20	9.02	11.72	17.93
N <sub>o</sub> . riflessioni	1261	461	468	499	497	467
N <sub>obs</sub>	5820	3761	3750	3750	3746	3761
N <sub>Var</sub>	57	54	54	49	42	42

Radiazione di sincrotrone  $\lambda = 0.68888(1)\text{Å}$

$$R_p = \sum[Y_{io} - Y_{ic}] / \sum Y_{io}; \quad R_{wp} = [\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum w_i Y_{io}^2]^{0.5}; \quad R_F^2 = \sum |F_o^2 - F_c^2| / \sum |F_o^2|$$

Tab. 7.3. Coordinate atomiche, fraction e fattori di temperatura isotropi per gli atomi del framework a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 500°, 580°, 730° e 790°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C	
T1	x/a	0.2383(1)	0.2377(1)	0.2372(1)	0.2351(1)	0.2360(1)	0.2357(1)
	y/b	0.0019(1)	0.0013(1)	0.0008(1)	-0.0013(1)	-0.0005(1)	-0.0007(1)
	z/c	0.0692(1)	0.0686(1)	0.0681(1)	0.0660(1)	0.0669(1)	0.0666(1)
	Frac	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
	Uiso	0.023(6)	0.023(1)	0.028(1)	0.06(4)	0.06(4)	0.08(4)
T2	x/a	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3
	y/b	-0.0951(2)	-0.0952(3)	-0.0956(3)	-0.0924(3)	-0.0919(3)	-0.0922(4)
	z/c	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6
	Frac	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
	Uiso	0.023(6)	0.023(1)	0.028(1)	0.06(4)	0.06(4)	0.08(4)
O1	x/a	0.2675(5)	0.2697(6)	0.2711(5)	0.2802(6)	0.2765(6)	0.2787(7)
	y/b	0	0	0	0	0	0
	z/c	0	0	0	0	0	0
	Uiso	0.038(1)	0.043(2)	0.051(1)	0.08(6)	0.08(6)	0.11(4)
O2	x/a	0.1023(2)	0.1008(3)	0.1003(3)	0.1010(3)	0.1047(3)	0.1053(4)
	y/b	-0.1023(2)	-0.1008(3)	-0.1003(3)	-0.1010(3)	-0.1047(3)	-0.1053(4)
	z/c	0.0787(3)	0.0776(4)	0.0779(5)	0.0794(4)	0.0825(4)	0.0841(4)
	Uiso	0.038(1)	0.043(2)	0.051(1)	0.08(6)	0.08(6)	0.11(4)
O3	x/a	0.2457(6)	0.2489(7)	0.2481(6)	0.2512(8)	0.2565(9)	0.2603(10)
	y/b	0.1228(3)	0.1245(4)	0.1240(3)	0.1256(4)	0.1283(4)	0.1301(5)
	z/c	0.0900(3)	0.0888(4)	0.0875(3)	0.0815(4)	0.0833(4)	0.0827(5)
	Uiso	0.038(1)	0.043(2)	0.051(1)	0.08(6)	0.08(6)	0.11(4)

Tab. 7.3. Continua.

		T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C
O4	x/a	0.2239(1)	0.2205(2)	0.2226(1)	0.2142(2)	0.2192(1)	0.2185(1)
	y/b	-0.2239(1)	-0.2205(2)	-0.2226(1)	-0.2142(2)	-0.2192(1)	-0.2185(1)
	z/c	0.1778(4)	0.1808(5)	0.1798(5)	0.1806(5)	0.1801(6)	0.1816(6)
	Uiso	0.038(1)	0.043(2)	0.051(1)	0.08(6)	0.08(6)	0.11(4)
O5	x/a	0.3192(4)	0.3178(5)	0.3155(4)	0.3146(6)	0.3181(5)	0.3177(6)
	y/b	-0.0312(3)	-0.0320(5)	-0.0323(4)	-0.0269(5)	-0.0273(5)	-0.0290(5)
	z/c	0.1086(2)	0.1087(3)	0.1097(2)	0.1112(3)	0.1098(3)	0.1092(3)
	Uiso	0.038(1)	0.043(2)	0.051(1)	0.08(6)	0.08(6)	0.11(4)

Tab. 7.4. Coordinate atomiche, fraction e fattori di temperatura isotropi degli atomi extraframework della B-LEV a T<sub>amb</sub> (dati Bruker e dati GILDA), 500°, 580°, 730° e 790°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

		T <sub>amb</sub> -Bruker	T <sub>amb</sub> -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C
C1	x/a	0	0	0	0		
	y/b	0	0	0	0		
	z/c	0.3408(3)	0.3386(6)	0.3391(4)	0.3609(4)		
	Frac	1.00(1)	1.00(2)	0.96(2)	0.68(2)		
	Uiso	0.143(5)	0.16(1)	0.20(1)	0.33(5)		
C2	x/a	0.0637(1)	0.0649(1)	0.0630(1)	0.0642(1)		
	y/b	0.1275(2)	0.1297(2)	0.1261(1)	0.1284(3)		
	z/c	0.3208(3)	0.3194(6)	0.3187(4)	0.3411(5)		
	Frac	0.70(2)	0.70(4)	0.70(3)	0.68(2)		
	Uiso	0.143(5)	0.16(1)	0.20(1)	0.33(5)		
C2b	x/a	0.1230(3)	0.1232(3)	0.1229(27)			
	y/b	0.0615(1)	0.0616(1)	0.0615(1)			
	z/c	0.3200(3)	0.3181(6)	0.3181(4)			
	Frac	0.30(2)	0.30(4)	0.30(3)			
	Uiso	0.143(5)	0.16(1)	0.20(1)			
C3	x/a	0.0637(1)	0.06497(1)	0.0630(1)	0.0642(1)		
	y/b	0.1275(2)	0.1297(2)	0.1261(1)	0.1284(3)		
	z/c	0.2531(3)	0.2508(6)	0.2516(4)	0.2746(5)		
	Frac	0.70(2)	0.70(4)	0.70(3)	0.68(2)		
	Uiso	0.143(5)	0.16(1)	0.20(1)	0.33(5)		
C3b	x/a	0.1230(2)	0.1232(3)	0.1229(2)			
	y/b	0.0615(1)	0.0616(1)	0.0615(1)			
	z/c	0.2538(3)	0.2519(6)	0.2521(4)			
	Frac	0.30(2)	0.30(4)	0.30(3)			
	Uiso	0.143(5)	0.16(1)	0.20(1)			
C4	x/a	0	0	0	0		
	y/b	0	0	0	0		
	z/c	0.2331(38)	0.2316(6)	0.2313(4)	0.2573(4)		
	Frac	1.00(1)	1.00(2)	0.96(2)	0.68(2)		
	Uiso	0.143(5)	0.16(1)	0.20(1)	0.33(5)		

Tab. 7.5. Distanze T-O della B-LEV a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 500°, 580°, 730° e 790°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C
T1-O1	1.565(1)	1.562(2)	1.562(2)	1.584(2)	1.581(2)	1.585(2)
T1-O2	1.608(1)	1.608(2)	1.605(2)	1.584(2)	1.579(2)	1.580(2)
T1-O3	1.588(1)	1.591(2)	1.587(2)	1.581(2)	1.579(2)	1.583(2)
T1-O5	1.574(2)	1.575(2)	1.574(2)	1.588(2)	1.584(2)	1.585(2)
media	1.584	1.584	1.582	1.584	1.581	1.583
T2-O4	1.576(1)	1.579(2)	1.575(2)	1.583(2)	1.583(2)	1.583(2)
T2-O4	1.577(1)	1.579(2)	1.576(2)	1.584(2)	1.584(2)	1.584(2)
T2-O5	1.578(1)	1.579(2)	1.576(2)	1.586(2)	1.583(1)	1.584(1)
T2-O5	1.577(1)	1.577(2)	1.575(2)	1.585(2)	1.582(1)	1.583(1)
media	1.577	1.579	1.576	1.585	1.583	1.584

Tab. 7.6. Angoli O-T-O della B-LEV a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 500°, 580°, 730° e 790°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C
O1-T1-O2	106.6(4)	106.4(5)	108.8(4)	115.5(5)	114.9(5)	116.9(5)
O1-T1-O3	113.4(2)	112.9(3)	112.3(3)	109.6(4)	109.5(4)	108.8(4)
O1-T1-O5	109.2(2)	108.3(3)	109.6(3)	109.0(3)	108.6(3)	107.2(3)
O2-T1-O3	106.9(3)	107.8(4)	106.9(3)	108.9(4)	112.6(4)	114.0(5)
O2-T1-O5	107.4(3)	108.4(4)	107.3(3)	105.5(4)	103.0(4)	101.5(4)
O3-T1-O5	113.0(2)	112.8(3)	111.8(3)	108.1(3)	107.7(3)	107.5(3)
media	109.4	109.4	109.5	109.4	109.4	109.3
O4-T2-O4	105.1(3)	114.3(5)	107.9(3)	113.3(4)	110.7(4)	112.4(5)
O4-T2-O5	113.6(3)	114.7(3)	113.3(3)	110.6(3)	113.5(3)	113.7(4)
O4-T2-O5	107.9(3)	102.6(4)	107.7(3)	105.4(4)	105.5(4)	103.8(4)
O4-T2-O5	107.8(4)	102.5(4)	107.6(3)	105.3(4)	105.4(4)	103.7(4)
O4-T2-O5	113.7(3)	114.7(3)	113.3(3)	110.6(3)	113.5(3)	113.7(4)
O5-T2-O5	108.8(4)	108.4(6)	107.2(5)	105.1(6)	108.4(6)	109.9(7)
media	109.5	109.5	109.5	109.4	109.5	109.5

Tab. 7.7. Angoli T-O-T della B-LEV a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 500°, 580°, 730° e 790°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C
T1-O1-T1	151.1(5)	149.0(7)	147.0(6)	137.6(7)	141.8(6)	139.7(7)
T1-O2-T1	150.3(4)	149.3(5)	147.1(4)	144.1(6)	146.1(5)	144.4(6)
T1-O3-T1	146.0(3)	146.4(5)	147.6(4)	151.4(5)	148.2(4)	146.9(4)
T2-O4-T2	156.1(4)	152.2(7)	154.9(5)	157.3(8)	155.8(7)	154.1(8)
T1-O5-T2	148.5(3)	149.4(5)	152.2(4)	153.5(5)	150.4(5)	150.5(5)
media	150.4	149.3	149.8	148.8	148.5	147.1

Tab. 7.8. Distanze e angoli di legame degli atomi extraframework della B-LEV a  $T_{\text{amb}}$  (dati Bruker e dati GILDA), 500°, 585°, 730° e 790°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

		$T_{\text{amb}}$ -Bruker	$T_{\text{amb}}$ -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C
<i>Q1</i>							
C1-C2	[x3]	1.495(2)	1.510(3)	1.482(2)	1.500(3)		
C2-C3		1.484(3)	1.500(4)	1.476(3)	1.487(4)		
C3-C4		1.495(2)	1.509(3)	1.481(2)	1.485(3)		
C2-C1-C2	[x3]	111.8(2)	112.4(2)	111.3(1)	111.7(2)		
C1-C2-C3		107.0(2)	106.4(2)	107.6(3)	107.2(3)		
N4-C3-C2		107.0(2)	106.3(2)	107.6(2)	105.1(3)		
C3-N4-C3	[x3]	111.8(2)	112.4(2)	111.3(1)	113.4(2)		
<i>Q1b</i>							
C1-C2b	[x3]	1.453(2)	1.453(39)	1.452(2)			
C2b-C3b		1.450(3)	1.451(4)	1.450(3)			
C3b-C4		1.452(3)	1.451(4)	1.451(3)			
C2b-C1-C2b	[x3]	110.6(2)	110.89(3)	110.4(2)			
C1-C2b-C3b		108.3(2)	108.1(3)	108.6(2)			
C4-C3b-C2b		108.2(2)	108.0(3)	108.4(2)			
C3b-C41-C3b	[x3]	110.7(2)	111.8(4)	110.5(2)			
<i>Q1-Q1b</i>							
C2-C2b	[x2]	1.405(1)	1.416(2)	1.395(1)			
C3-C3b	[x2]	1.405(1)	1.416(2)	1.395(1)			



## 7.7. MODIFICAZIONI STRUTTURALI INDOTTE DAL RISCALDAMENTO NELLA B-LEV: EFFETTI SUL FRAMEWORK E SULL'EXTRAFRAMEWORK

Dall'analisi dei patterns di diffrazione in funzione della temperatura (fig. 7.12) si è potuto osservare che il campione mantiene inalterata la sua cristallinità fino a circa 585°C. Al di sopra di questa temperatura si assiste ad una progressiva perdita di intensità e un progressivo allargamento dei picchi nella regione ad alto angolo (fig. 7.12 in basso). Contemporaneamente le intensità diffratte a bassi valori angolari aumentano di intensità. Al di sopra degli 800°C non è più possibile effettuare i raffinamenti strutturali. Un limitato collasso strutturale della B-LEV in seguito a calcinazione a 550°C era già stato osservato da Millini et al. (1992) per lo stesso materiale.

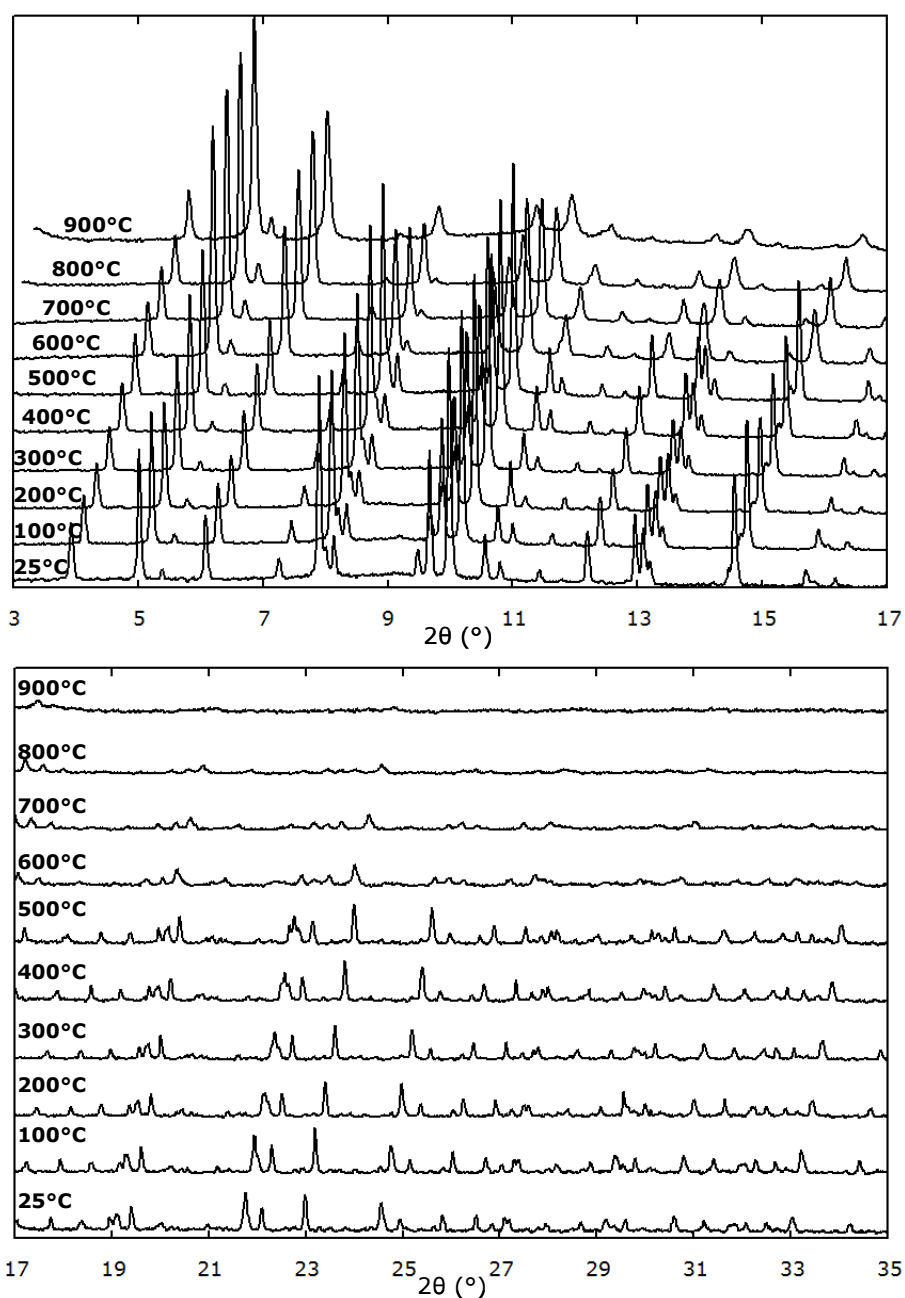


Fig. 7.12. Evoluzione dei pattern di diffrazione in funzione della temperatura nel range di  $2\theta$  compreso fra  $3^\circ$  e  $17^\circ$  in alto e  $17^\circ$  e  $34^\circ$  in basso. I pattern di diffrazione sono riportati ad intervalli di  $100^\circ\text{C}$ .

L'andamento dei parametri di cella in funzione della temperatura è riportato in fig. 7.13. Tutti i valori sono stati normalizzati rispetto ai valori ottenuti mediante raffinamento strutturale a 25°C.

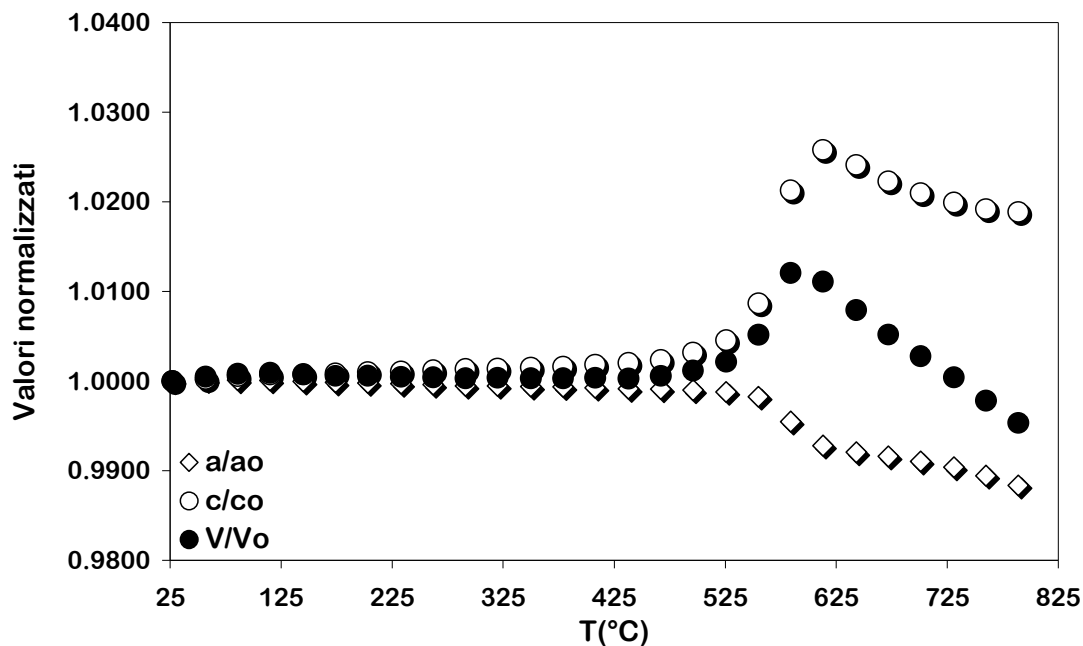


Fig. 7.13. Evoluzione in funzione della temperatura dei parametri di cella raffinati e normalizzati rispetto al loro valore a  $T_{amb}$ .

Al di sotto dei 500°C, i parametri di cella subiscono solo delle piccole variazioni. Il parametro  $c$  si allunga leggermente mentre  $a$  si accorcia ma l'effetto cumulativo di queste variazioni porta ad una variazione del volume molto modesta ( $\Delta V = -0.001\%$ ). In questo intervallo di temperatura, le analisi termogravimetriche (fig. 7.4) registrano una perdita in peso di circa il 10% la quale è da attribuire in parte ad interazioni di superficie, cioè a molecole di acqua e/o di templante trattenute sulla superficie con deboli legami ( $\sim 2\%$ ), e in parte ad acqua strutturale ( $\sim 8\%$ ). Infatti i valori delle occupanze del templante in funzione della temperatura (fig. 7.14) rimangono pressoché inalterati fino a circa 500°C. Inoltre analisi termiche DTG condotte da  $T_{amb}$  a 900°C sotto costante flusso d'aria e con un gradiente di riscaldamento di 10°C/min sia sulla metilquinuclidina pura sia sulla metilquinuclidina incapsulata all'interno delle gabbie della levina mostrano che questa non degrada prima dei 400°C (Tuoto et al. 1998).

Al di sopra dei 500°C si osserva un improvviso cambiamento di pendenza negli andamenti dei parametri di cella. In particolare il parametro  $c$  aumenta fino a circa 600°C mentre il parametro  $a$  diminuisce, ma l'incremento di  $c$  in questo intervallo ( $\Delta c \sim 2\%$ ) supera il decremento di  $a$  ( $\Delta a < 1\%$ ) con un conseguente aumento del volume di cella, che raggiunge la sua massima espansione a 585°C ( $\Delta V \sim 1\%$ ,  $\alpha V = 9.81E-05$ ). Contemporaneamente un improvviso cambiamento di pendenza si registra anche nella curva termogravimetrica con una perdita in peso di circa il 7% (fig. 7.4).

Il raffinamento delle occupanze dei siti extraframework (fig. 7.14) indica la degradazione e la rimozione della molecola di quinuclidina Q1b, che corrisponde ad una perdita in peso di circa il 5%, in buon accordo con le analisi termogravimetriche.

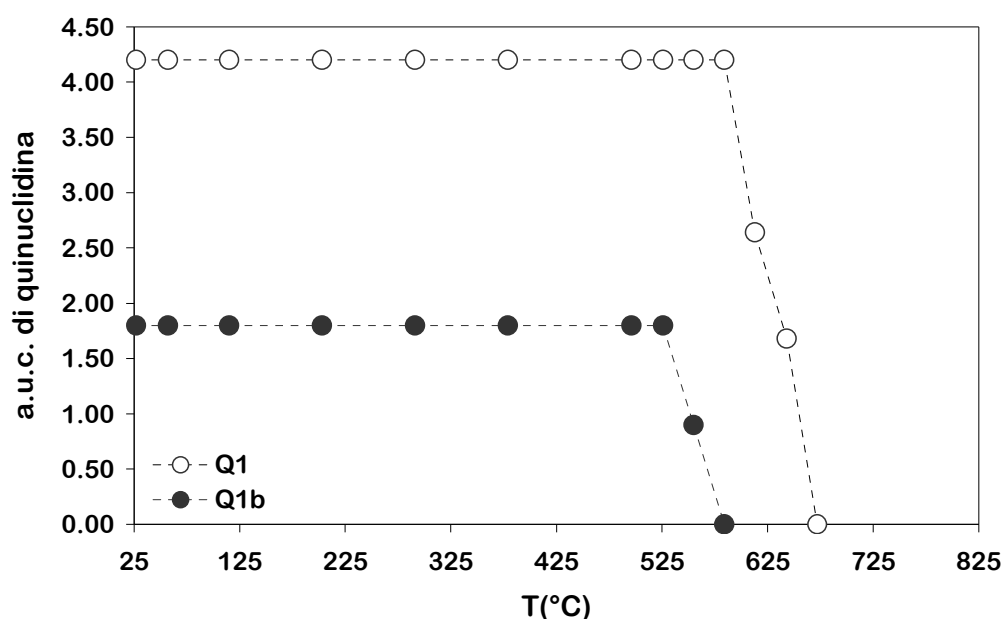


Fig. 7.14. Evoluzione in funzione della temperatura degli atomi per unità di cella (a.u.c.) delle molecole di quinuclidina (Q1 e Q1b).

L'aumento del parametro  $c$  e la diminuzione del parametro  $a$  in seguito a calcinazione sono già stati riportati da Caullet et al. (1995) per un Si/Al-LEV (Si/Al=9.3) sintetizzata in presenza di quinuclidina come agente templante e riscaldata a 550°C per 12 h (tab. 7.9). Tuttavia nessun dato di tipo strutturale è stato riportato.

Form	$a$ (Å)	$c$ (Å)
As-synthesized	13.20	22.37
Calcined	13.15	22.51

Tab. 7.9. Valori dei parametri di cella di un alluminosilicato di tipo levina nella sua forma così come sintetizzata (as-synthesized) e calcinata (calcined) (Caullet et al., 1995)

Nell'intervallo di temperatura compreso fra 600° e 670°C, i parametri di cella cambiano nuovamente la loro pendenza e diminuiscono entrambi. Ciò si accompagna ad una contrazione di volume di circa l'1% ( $\alpha V = -9.91E-05$ ). Nello stesso intervallo si assiste alla perdita della molecola di quinuclidina Q1 come testimoniato dagli andamenti delle occupanze del templante (fig. 7.14). La perdita di questa seconda molecola corrisponde ad una perdita in peso di circa il 12%, in buon accordo con la perdita in peso registrata in questo intervallo dalla curva TG ( $\sim -10\%$ ).

Tutti siti si svuotano completamente a 670°C circa (fig. 7.14) in buon accordo con le curve DTG riportate da Tuoto et al. (1998) sulla metilquinuclidina intrappolata nelle gabbie della levina. Tuttavia la curva termogravimetrica continua a registrare una perdita in peso fino a circa 800°C. Questa perdita finale di massa è da attribuire alla progressiva perdita di residui carbonacei prodotti in seguito alla degradazione del templante. Dati di letteratura ottenuti attraverso spettrometria di massa in temperatura mostrano infatti che la metilquinuclidina incorporata nei canali di una zeolite con struttura tipo levina si degrada in frammenti più piccoli, i quali consistono principalmente nel gruppo metilico, etilene ed etilenammina (Tuoto et al. 1998). Dal momento che la quinuclidina è priva del gruppo metilico è più probabile che essa degradi formando solamente etilene ed etilenammina.

Al di sopra degli 800°C non si registra più alcuna perdita di massa e il volume di cella continua a contrarsi mostrando perciò un'espansione termica negativa.

La perdita in peso complessiva è intorno al 27% mentre quella dedotta sulla base dei raffinamenti (fig. 6.14) è solo del 17% in peso. Questa discrepanza è da attribuire all' acqua strutturale non identificata attraverso raffinamento, essendo quest'ultima, come già spiegato, fortemente disordinata, ossia distribuita su numerosi siti ad occupanza parziale i quali rendono conto del restante 10% di perdita in peso.

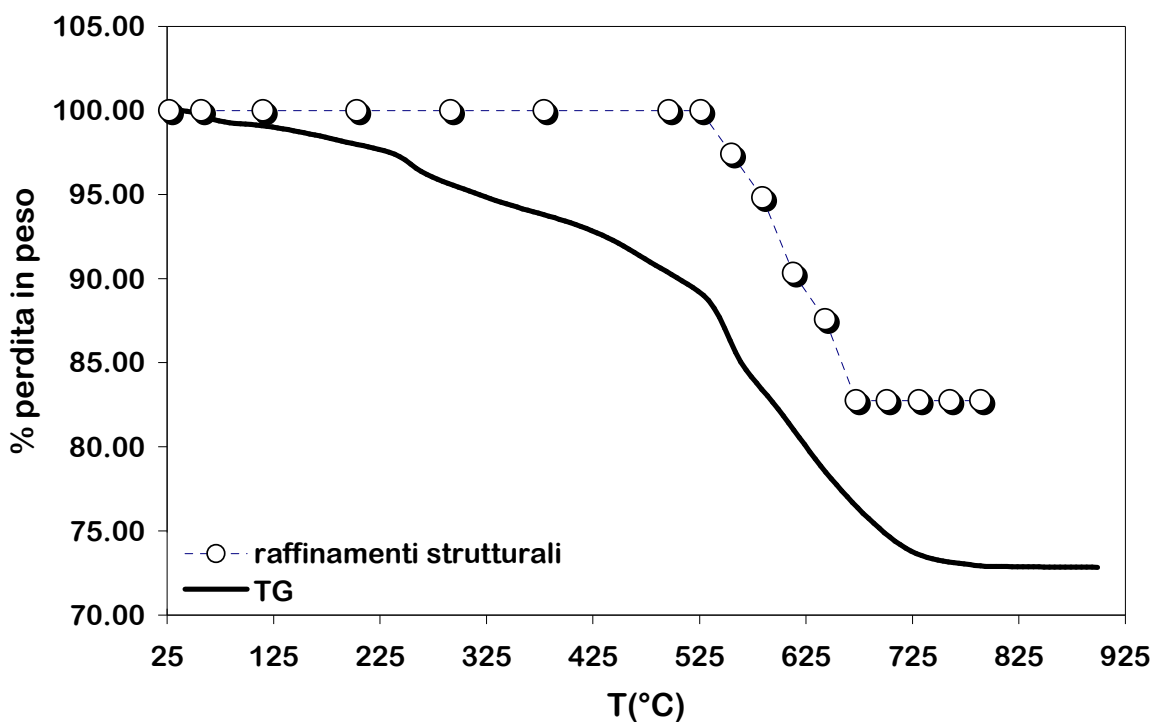


Fig. 7.15. Confronto fra la perdita in peso registrata dall'analisi termogravimetrica (TG, indicata con linea continua) e quella dedotta sulla base dei raffinamenti in rampa (indicata con pallini bianchi).

Il processo di riscaldamento non comporta nessuna variazione importante della struttura fino a 500°C. Infatti i valori delle distanze T-O (fig. 7.16), degli angoli O-T-O (fig. 7.17) e degli angoli T-O-T (fig. 7.18) rimangono pressoché invariati fino a quella temperatura indicando quindi che nessuna variazione significativa della geometria dei tetraedri e dell'impalcatura nel suo complesso è avvenuta.

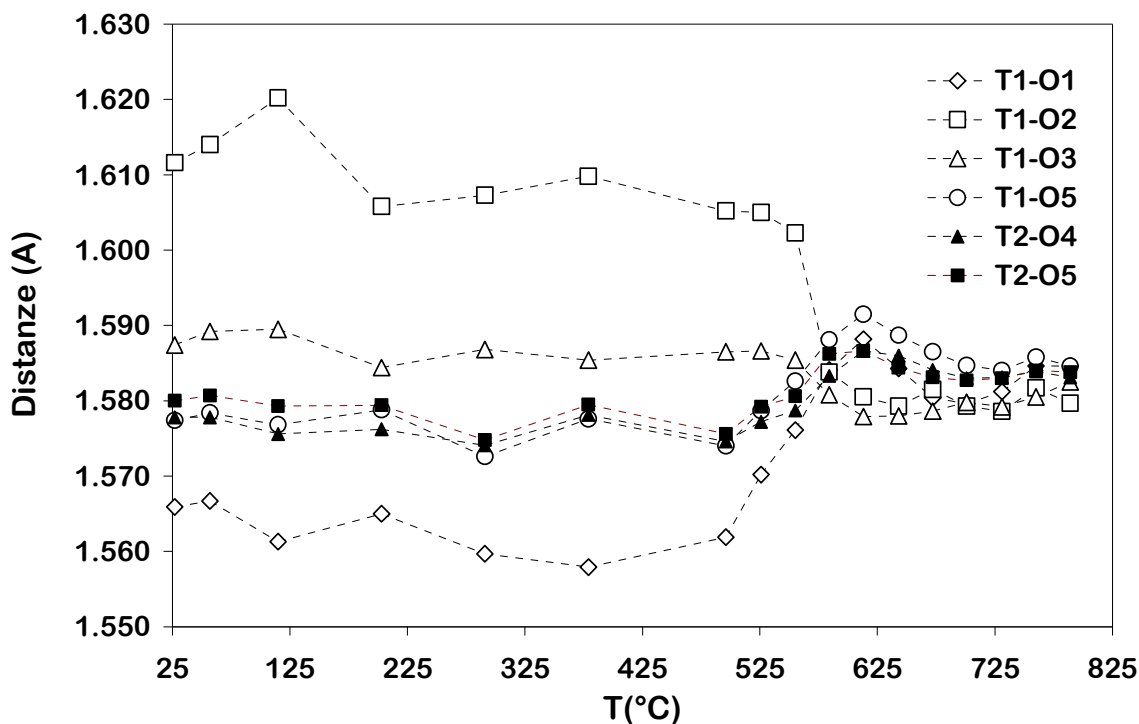


Fig. 7.16. Evoluzione in funzione della temperatura delle distanze T-O. In bianco sono indicate quelle relative al tetraedro T1, in nero quelle del tetraedro T2.

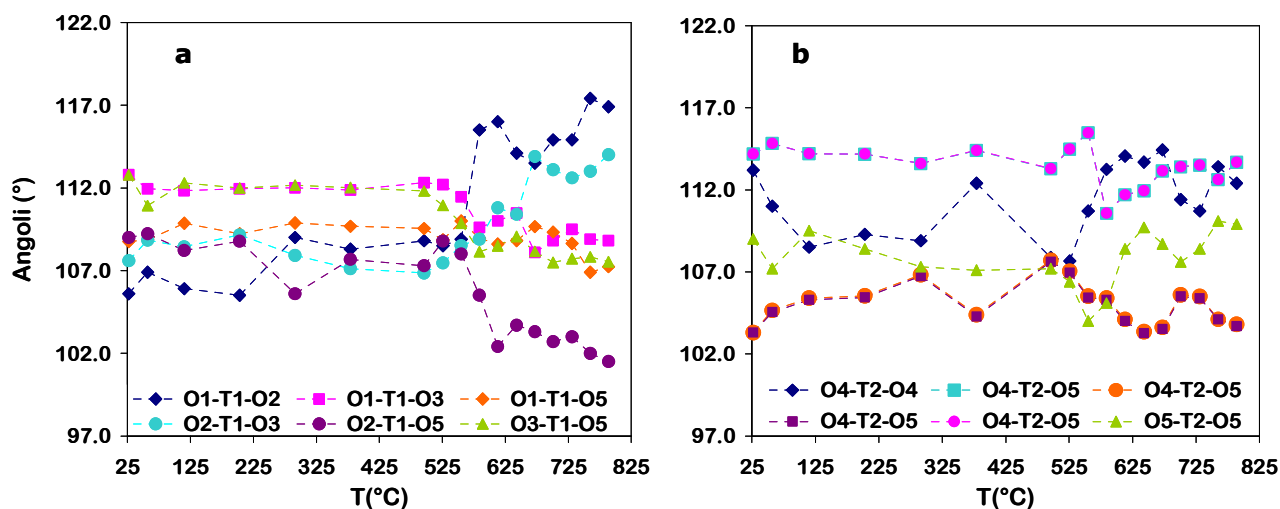


Fig. 7.17. Andamento degli angoli O-T-O in funzione della temperatura relative ai singoli tetraedri. In (a) sono riportati quelli relativi al tetraedro T1, in (b) quelli del tetraedro T2.

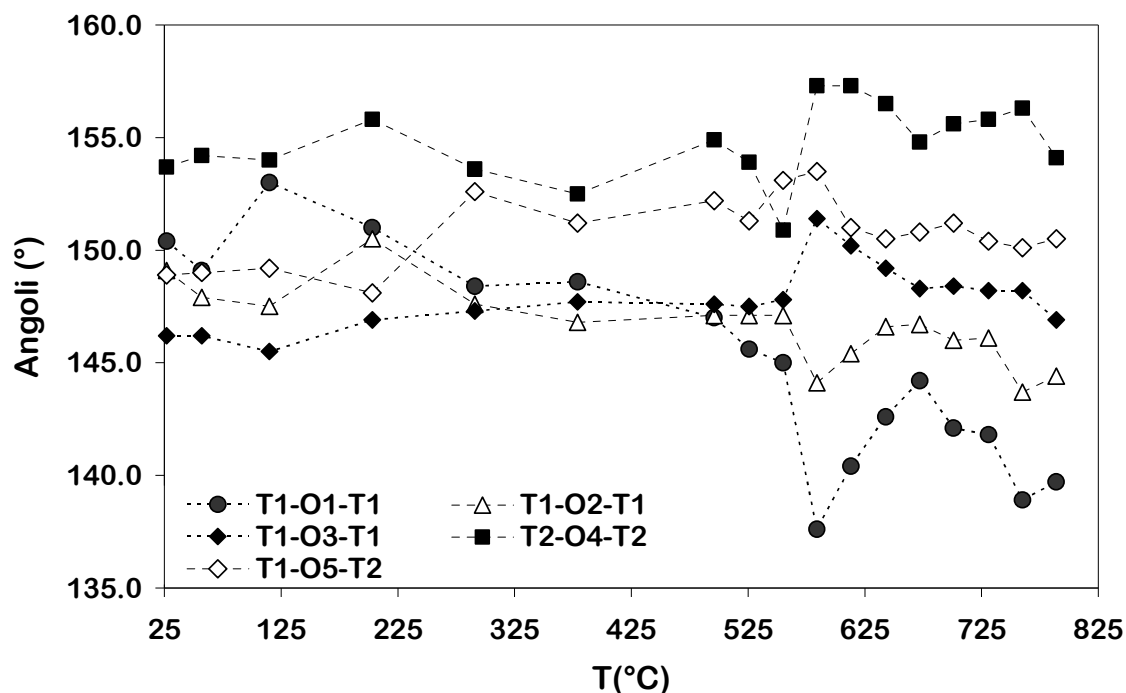


Fig. 7.18. Evoluzione degli angoli T-O-T in funzione della temperatura.

Al di sopra dei 500°C il brusco cambiamento dei parametri di cella si accompagna ad una forte variazione delle distanze T-O che tendono ad omogeneizzarsi (fig. 7.16). Le variazioni più consistenti si registrano, in particolare, sul tetraedro T1 le cui distanze si regolarizzano a 585°C, temperatura in corrispondenza della quale si ha la completa espulsione della molecola di quinuclidina Q1b. Al di sopra di questa temperatura le distanze T-O si mantengono pressoché costanti. Contemporaneamente la geometria dei tetraedri cambia invece enormemente. Infatti l'evoluzione delle distanze di legame (fig. 7.16) e degli andamenti degli angoli O-T-O centrati sul tetraedro T1 (fig. 7.17) indicano uno spostamento del catione tetraedrico verso gli ossigeni O1, O2, O3 alla base del tetraedro stesso. Contemporaneamente gli angoli O-T1-O della base del tetraedro si allargano mentre quelli che coinvolgono l'ossigeno apicale (O5) diminuiscono. Le maggiori variazioni si registrano in corrispondenza degli angoli O1-T1-O2 e O2-T1-O5 i quali assumono rispettivamente valori prossimi a 120° e 100° (fig. 7.19). Tutte queste evidenze suggeriscono la formazione di boro trigonale (come illustrato in fig. 7.19 a dx). Questo risultato si accorda con misure spettroscopiche (FTIR e NMR) riportate in letteratura da Millini et (1992) le quali hanno evidenziato uno spostamento dei picchi associato alla formazione di B<sup>[3]</sup> in seguito a calcinazione a 550°C.

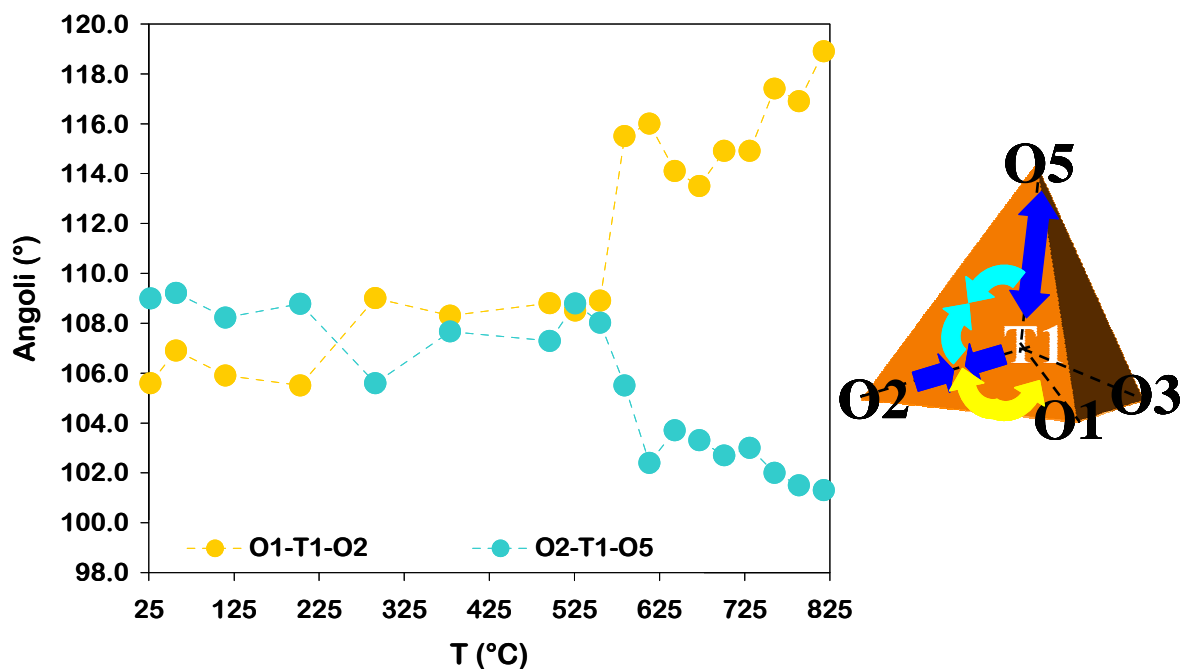


Fig. 7.19. A sx. Andamenti degli angoli O1-T1-O2 e O2-T1-O5 sui quali si registrano le maggiori variazioni. A dx è rappresentato il tetraedro T1 e le frecce indicano le principali deformazioni della sua geometria che esso subisce con il trattamento termico.

Il processo di calcinazione non comporta solamente variazioni della geometria dei tetraedri ma anche dell'impalcatura tetraedrica nel suo complesso. In particolare si modifica la geometria dell'anello a 8 tetraedri (8MR) e del doppio anello a 6 tetraedri (D6R) (fig. 7.20 e tab. 7.10).

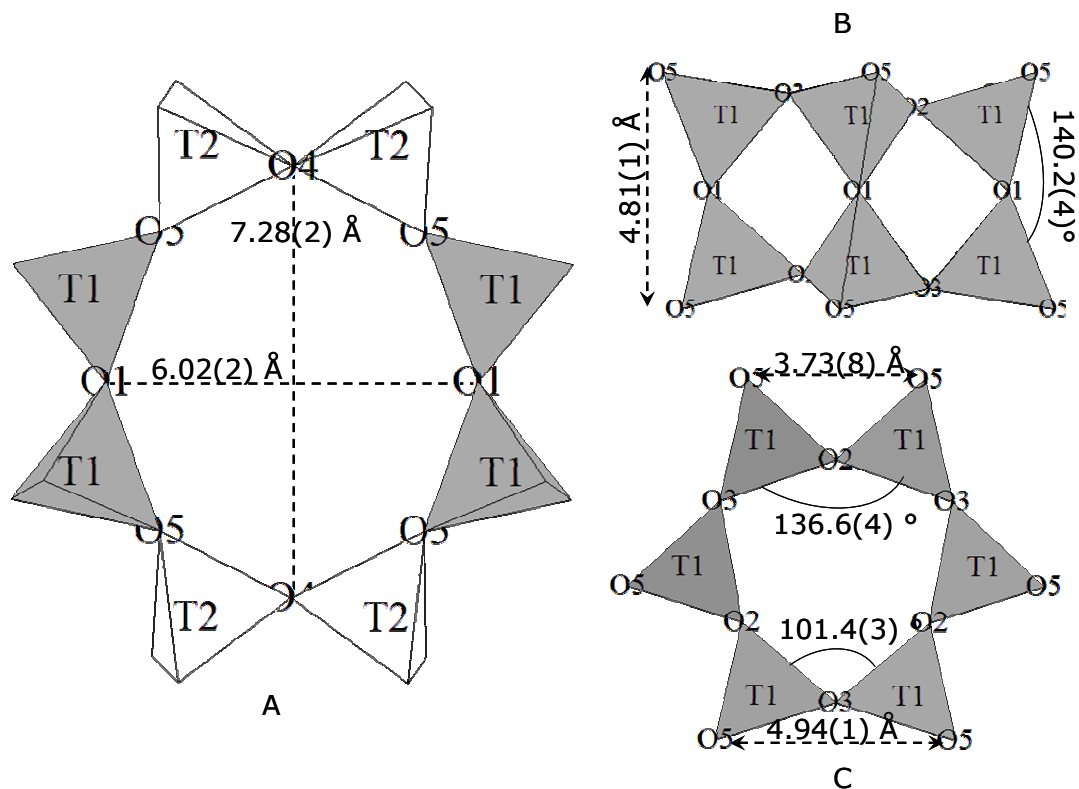


Fig. 7.20. A. 8MR visto lungo la direzione [120]. B. D6R visto parallelamente all'asse c. C. D6R visto lungo la direzione [001].

Tab. 7.10. Dimensioni degli anelli a 8 T (8MR) e del doppio anello a 6 T (D6R) a  $T_{amb}$  (dati Bruker e dati GILDA), 500°, 585°, 730° e 790°C. Gli errori riportati in parentesi si riferiscono all'ultimo ciclo di raffinamento.

	$T_{amb}$ -Bruker	$T_{amb}$ -GILDA	500°C	585°C	730°C	790°C
<b>8MR</b>						
O4-O4	7.28(2)	7.11(2)	7.20(2)	7.16(2)	7.24(3)	7.16(3)
O1-O1	6.02(1)	5.96(2)	5.92(1)	5.67(2)	5.73(2)	5.66(2)
O5-O5	4.81(1)	4.82(1)	4.88(1)	5.01(1)	4.94(1)	4.92(1)
O5-O1-O5	140.2(4)	142.0(5)	144.4(4)	152.3(6)	148.0(6)	148.9(6)
<b>D6R</b>						
O5-O5	3.73(8)	3.70(1)	3.66(1)	3.71(1)	3.73(1)	3.70(1)
O5-O5	4.94(1)	4.95(1)	4.92(1)	4.75(1)	4.78(1)	4.81(1)
O3-O2-O3	136.6(4)	139.1(5)	139.7(4)	141.3(5)	139.8(5)	140.7(6)
O2-O3-O2	101.4(3)	98.8(4)	98.8(4)	98.7(5)	100.2(5)	99.3(6)

Si possono distinguere due eventi deformativi che sono illustrati in fig. 7.21. Il primo è associato all'espulsione della molecola di quinuclidina Q1b fra 500 e 600°C, l'altro invece si accompagna alla rimozione della molecola Q1 fra 600 e 670°C.

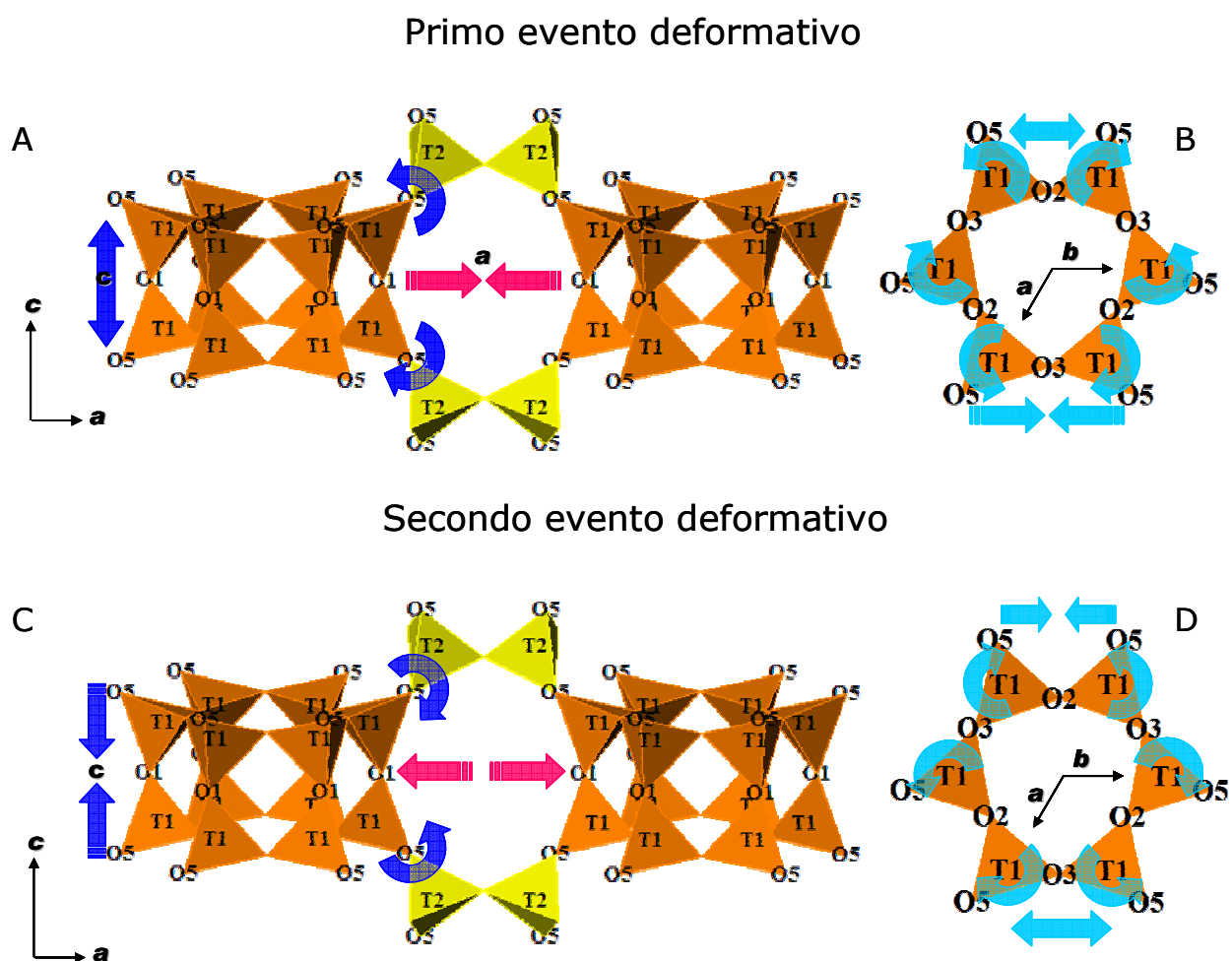


Fig. 7.21. I due eventi deformativi principali che interessano l'anello a 8 tetraedri (8MR) e il doppio anello a 6 (D6R) durante la calcinazione. A e C mostrano l'8MR e il D6R visti lungo la direzione [120], B e D il D6R visto lungo la direzione [001].



Nel primo evento deformativo, l'anello a 8 subisce un forte decremento della distanza O1-O1 lungo l'asse  $a$  (fig. 7.21. A) assumendo una geometria più ellittica e giustificando così l'andamento del parametro di cella riportato in fig. 7.13. La fig. 7.22 riporta le variazioni dell'eccentricità ( $e$ ) dell'anello in funzione della temperatura, dove  $e = (O1-O1)fd / (O4-O4)fd$ , e  $fd$  sta per "free diameter", cioè la distanza fra i siti ossigeno meno due volte il raggio dell'atomo di ossigeno posto uguale a  $1.35\text{\AA}$  (Gatta et al., 2005).

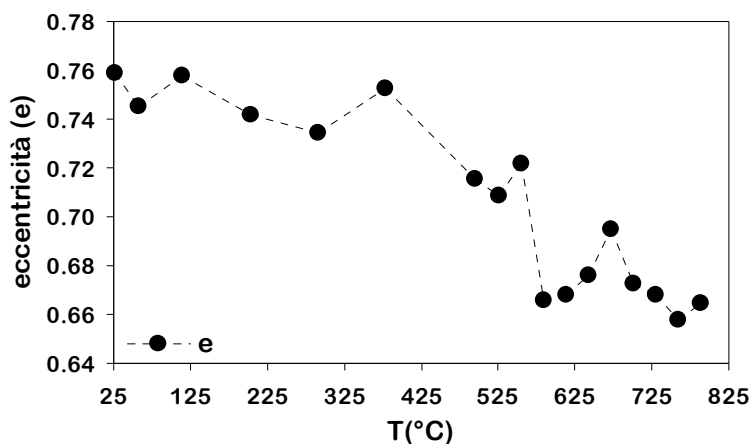


Fig. 7.22. Eccentricità ( $e$ ) dell'8MR al variare della temperatura.

L'accorciamento della distanza O1-O1 del 8MR si ripercuote anche nel D6R (fig. 7.21.A). Essa infatti porta ad una diminuzione dell'angolo T1-O1-T1 e ad un contemporaneo aumento dell'angolo intertetraedrico O5-O1-O5 (fig. 7.23). Questo processo avviene attraverso una cooperativa antirotazione dei tetraedri T1 attorno all'ossigeno O1 e determina un aumento della distanza O5-O5 (che si sviluppa lungo  $c$ ) (fig. 7.23) spiegando perciò l'incremento del parametro  $c$  nell'intervallo di temperatura considerato.

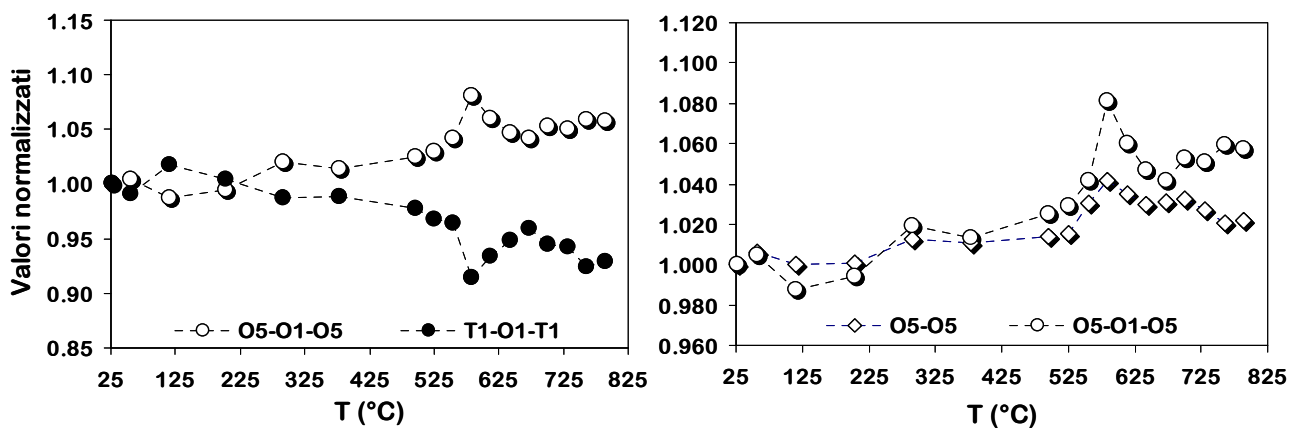


Fig. 7.23. Variazioni in funzione della temperatura degli angoli T1-O1-T1 e O5-O1-O5 e della distanza O5-O5 lungo  $c$  del D6R che giustificano il meccanismo di tilting.

Questo meccanismo di deformazione (*tetrahedral tilting*) è già stato osservato da Gatta et al. (2005) in un campione di levina naturale sottoposto ad elevate pressioni. Esso si associa inoltre ad una torsione dei tetraedri attorno all'asse  $c$  (fig. 7.21 B). Quest'ultimo processo è illustrato in figura 7.24 che mostra come ad una rotazione del tetraedro T1 intorno ad O3 si associa un'antirrotazione intorno all'ossigeno O2, facendo cambiare le distanze O5-O5 dei tetraedri corrispondenti.

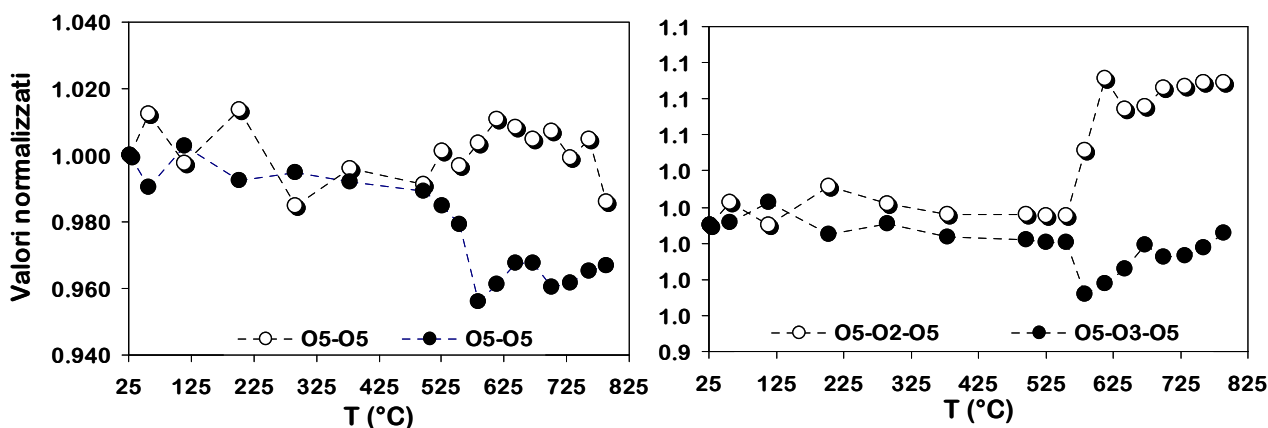


Fig. 7.24. Variazioni in funzione della temperatura delle distanze O5-O5 comprese fra l'ossigeno O2 (pallini bianchi) e fra O3 (pallini neri) e degli angoli intertetraedrici O5-O2-O5 e O5-O3-O5 del D6R che giustificano il meccanismo di torsione.

Il meccanismo di *tetrahedral tilting* intorno all'ossigeno O1 e la torsione dei tetraedri T1 attorno all'asse  $c$  invertono la loro direzione al di sopra dei 585°C come mostrato in figura (fig. 7.21 C e D).

Al di sopra dei 670°C, quando tutto il template è stato espulso queste modificazioni indotte dalla degradazione del template non sono energeticamente favorite perché aumenterebbero l'energia elastica del sistema. A questa temperatura il framework della levina raggiunge una deformazione massima, dopodichè segue un rilassamento nel quale l'anello a 8 tetraedri torna a restringersi, la torsione dei tetraedri T1 rispetto agli ossigeni O2 ed O3 inverte nuovamente la sua direzione.

Le deformazioni continuano in questa direzione a temperature più elevate fino a che al di sopra degli 800°C si osserva una progressiva perdita di cristallinità.

## CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro di tesi era quello di studiare le variazioni strutturali indotte dal trattamento termico in zeoliti boro-sostituite (B-ZSM-5, B-SOD e B-LEV) sintetizzate in presenza di templanti organici da Eni S.p.A. (Millini et al., 1999) nell'intervallo di temperatura compreso fra 25 e 900°C. Sfruttando le potenzialità della radiazione di sincrotrone e registrando i profili di diffrazione durante il riscaldamento, è stato possibile registrare in modo continuo ogni cambiamento nelle posizioni e nelle intensità di picchi di diffrazione, conseguenti alle trasformazioni in atto per effetto del riscaldamento.

I principali risultati possono essere riassunti così come segue:

1) **B-ZSM-5**. Dall'analisi dei patterns di diffrazione in funzione della temperatura si è potuto osservare che il campione mantiene inalterata la sua cristallinità e la sua simmetria fino a circa 730°C. Al di sopra di questa temperatura la B-ZSM-5 collassa e a circa 800°C ricristallizza sotto forma di cristobalite- $\beta$ , come già riportato in letteratura da Howden (1985). Il processo di riscaldamento non comporta nessuna variazione importante della geometria dei singoli tetraedri e dell'impalcatura tetraedrica nel suo complesso. Questo è probabilmente legato al fatto che la molecola che diffonde, l'etilendiammina, è molto piccola ed ha una geometria lineare, inoltre decomponendo porta alla formazione di prodotti ad ingombro sterico ancora minore. Dagli andamenti delle distanze T-O e degli angoli O-T-O non si ha alcuna evidenza della formazione di boro tricoordinato in funzione della temperatura. Questo si spiega con la presenza del Na che stabilizza il B in coordinazione tetraedrica come riportato in letteratura (Fild et al., 2000). Il comportamento termico della B-ZSM-5 è caratterizzato da un continuo aumento del volume di cella in funzione della temperatura, aumento che si verifica sia durante la degradazione del templante fra i 230 e i 500°C sia dopo che la degradazione è terminata. Esso differisce completamente da quello assunto dai materiali della stessa topologia ma privi di boro sia nelle loro forme così come sintetizzate sia in quelle calcinate. La B-ZSM-5 rappresenta quindi il *primo esempio di espansione termica positiva in un materiale con topologia di tipo MFI e ciò è legato proprio alla presenza del boro*.

2) **B-SOD**. La struttura mantiene inalterata la sua cristallinità e la sua simmetria fino a 850°C risultando, perciò, la più stabile fra i campioni studiati. Questo probabilmente è dovuto sia al fatto che è la zeolite più compatta sia alla bassa incorporazione di boro. I parametri di cella aumentano costantemente all'aumentare della temperatura fino a 200°C come atteso sulla base dei lavori di letteratura. L'aumento del volume di cella in questo intervallo si associa ad una diminuzione dell'interazione del templante col framework e ad una regolarizzazione degli anelli a 6 tetraedri, i quali da fortemente ditrigonali diventano pseudoesagonali. A 200°C l'espansione del volume si

arresta per poi diventare negativa al di sopra dei 380°C quando comincia la degradazione e l'espulsione del templante. Quest'ultimo svolge un ruolo di "spacer" e, nel momento in cui viene espulso, la pressione negativa verso l'interno determina una contrazione di volume, ed una conseguente contrazione e regolarizzazione del framework.

3) B-LEV. Dall'analisi dei patterns di diffrazione in funzione della temperatura si è potuto osservare che il campione mantiene inalterata la sua cristallinità fino a circa 585°C, quando avviene la degradazione ed espulsione del templante. Questo processo si accompagna ad un brusco cambiamento nell'evoluzione dei parametri di cella, in particolare del volume di cella, che dapprima aumenta fino a circa 600°C e poi diminuisce fino alla più alta temperatura raffinata. Questo comportamento è stato spiegato considerando che il processo di decomposizione ed espulsione delle molecole di quinuclidina all'interno delle gabbie di tipo levina (molecole Q1 e Q1b) avviene in due step distinti. La prima molecola (Q1b) viene infatti espulsa rapidamente a 600°C e ciò si accompagna ad un' espansione positiva del volume. La seconda molecola (Q1) è persa a temperature più elevate con un'espansione termica negativa del volume. Questi processi modificano fortemente l'impalcatura tetraedrica instaurando un meccanismo di tilting (*tetrahedral tilting*) dei tetraedri e provocando nel contempo forti variazioni della geometria dei tetraedri. Gli andamenti delle distanze T-O e degli angoli O-T-O suggeriscono infatti la formazione di boro trigonale, in accordo con dati NMR e IR di letteratura (Millini et al., 1992). E' importante sottolineare che si tratta del *primo caso di evidenza emersa attraverso diffrattometria a RX della conversione di coordinazione del boro da tetraedrica a trigonale*.

Le deformazioni continuano in questa direzione fino a circa 800°C: al di sopra di questa temperatura si assiste ad una progressiva perdita di intensità e un progressivo allargamento dei picchi nella regione ad alto angolo, indicando così una destabilizzazione del sistema.

## BIBLIOGRAFIA

- Alberti A., Vezzalini G. (1984), *Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference*, Butterworths (1984), 834.
- Aldridge, H. K., Liu, X., Lin, M. C. (1991), *International Journal of Chemical Kinetics*, 23, 947.
- Antao, S. M., Hassan, I., Parise, J. B. (2003), *The Canadian Mineralogist*, 41, 1413.
- Antao, S.M., Hassan, I. & Parise, J.B. (2004), *American Mineralogist*, 89, 492.
- Antao, S.M., Hassan, I. & Parise, J.B. (2004), *The Canadian Mineralogist*, 42,1047.
- Armbruster T. (1993), *American Mineralogist*, 78, 1872.
- Armbruster T., Gunter M. E. (2001), *Reviews in mineralogy, Natural zeolites: occurrence, properties and applications*, 45, 203.
- Artioli, G., Lamberti, C., Marra, G. L. (2000), *Acta Crystallographica*, B56, 2.
- Awate, S.V., Joshi, P.N., Shiralkar, V.P., Kotasthane, A.N. (1992), *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 13, 207.
- Baerlocher Ch., Meier W. M., Olson D. H. (2007), *ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES*, 6<sup>th</sup> revised edition, Elsevier, London ([www.iza-structure.org/database](http://www.iza-structure.org/database))
- Barrer, R.M. (1978), *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, New York.
- Barrer, R.M. and Kerr, I.S. (1959), *Transactions of the Faraday Society*, 55, 1915.
- Barrera, G. D., Bruno J. A. O., Barron T. H. K., Allan N. L. (2005), *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 17, 217.
- Barrett, P. A., and Jones, R. H. (2000), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 407.
- Baur, W. H. (1992), *Journal of Solid State Chemistry*, 97, 243.
- Baur, W. H., Fischer, R. X. (2008), *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 1.
- Baur, W. H., Joswig, W. (1996), *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 4, 171.
- Bellussi, G., Carati, A., Millini, M. (1988), Ital. Patent Appl. 22899A, assigned to Enichem.
- Bhange, D.S., Ramaswamy, V. (2007), *Microporous and Mesoporous Materials*, 103, 235.
- Bhange, D.S., Ramaswamy, V. (2010), *Microporous and Mesoporous Materials*, 130, 322.
- Bhaumik, A., Kumar, R. (1995), *Chemical Communications.*, 869.
- Bish D. L., Carey J. W. (2001), *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, 45, 403.
- Braunbarth, C., M., Behrens, P., Felsche, J., van de Goor, G., Wildermuth, G. (1996), *Zeolites*, 16, 207.
- Bubnova, R. S., Krzhizhanovskaya, M. G., Filatov, S. K., Ugolkov, U. L., Paufler, P. (2007), *Zeitschrift für Kristallographie*, 222, 83.
- Busetti, V., Del Pra, A., Mammi, M.(1969)., *Acta Crystallographica B*, 25, 1191.

- Caullet, P., Delmotte, L., Faust, A.C., Guth, J.L. (1995), *Zeolites*, 15, 139.
- Chen, L., Zhang, M., Yue, Y., Ye, C., Deng, F. (2004), *Microporous and Mesoporous Materials*, 76, 151.
- Christensen, A. N., Hazell, R. G. (1999), *Acta Chemica Scandinavica*, 53, 403.
- Coombs D. S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Coltella C., Galli E., Grice, J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H., Passaglia E., Peacor D. R., Quartieri S., Rinaldi S., Ross M., Sheppard R. A., Tillmanns E. e Vezzalini G. (1998), *Mineralogical Magazine*, 62, 533.
- Cope, E. R., Dove, M. T. (2010), *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 22, 125401.
- Cruciani G., Martucci A., Meneghini C. (2003), *European Journal of Mineralogy*, 15, 257.
- Cruciani, G. (2006), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 1973.
- Cruciani, G., Gualtieri, A. (1999), *American Mineralogist*, 84, 112.
- Cruciani, G., Mameli, P., Tuoto, C. V., and Nastro, A. (2000), *Natural Zeolites for the Third Millennium* – C. Colella and F. A. Mumpton, eds., 61.
- Dalconi, M. C., Cruciani, G., Alberti, A., Ciambelli, P. (2006), *Microporous and Mesoporous Materials*, 94, 139.
- Datka, J., Kawalek, M. (1992), *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 57, 745.
- De Luca, P., Violante, D., Vuono, D., Catanzaro, L., Nagy, J. B., Nastro, A. (2004), *Microporous and Mesoporous Materials*, 71, 39.
- Depmeier, W. (2005), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 57, 203.
- Dhingra, S. S., Weston, S. C. (2003), *U. S. Patent* 6,656,268.
- Di Renzo, F., Derewinski, M., Chiari, G., Plèvert, J., Driole, M. F., Fajula, F., Schulz, P. (1996), *Microporous Materials*, 6, 151.
- Downs, R. T., Gibbs, G. V., Bartelmehs, K. L., Boisen, M. B. Jr. (1992), *American Mineralogist*, 77, 751.
- Felsche, J., Luger, S. (1986), *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 90, 731.
- Felsche, J., Luger, S., Baerlocher, Ch. (1986), *Zeolites*, 6, 367.
- Fild, C., Shantz, D. F., Lobo R. F. and Koller, H. (2000), *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 3091.
- Fischer, R. X., Baur, W. H. (2009), *Zeitschrift für Kristallographie.*, 224, 185.
- Flanigen, E. M. (2001), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137, 11.
- Flanigen, E.M., Lok, B.M., Patton, R.L., Wilson, S.T. (1986), *Pure and Applied Chemistry*, 58, 1351.
- Fütterer, K., Depmeier, W., Altorfer, F., Behrens, P., Felsche, J. (1994), *Zeitschrift für Kristallographie*, 209, 517.

- Galli, E., Rinaldi, R., Modena, C. (1981), *Zeolites*, 1, 157.
- Gatta, G. D., Comodi, P., Zanazzi, P. F., Ballaran, T.B. (2005), *American Mineralogist* 90, 645.
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985), *Natural zeolites*, Springer-Verlag, 18, 192.
- Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. (1984), *Chemistry of the elements*, Pergamon Press.
- Grew, E. S. & Anovitz, L. M. (1996), *Reviews in mineralogy*, 33.
- Grunewald-Luke, A., Gies, H. (1994), *Microporous Materials*, 3, 159.
- Grünewald-Lüke, A., Marler, B., Hochgräfe, M. and Gies, H. (1999), *Journal of Materials Chemistry*, 9, 2529.
- Gualtieri, A. F., Aprea, P. (2006), *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 276.
- Gualtieri, M. L., Gualtieri, A. F., Hedlund, J. (2006), *Microporous and Mesoporous Materials*, 89, 1.
- Hassan, I., Antao, S. M., Parise J. B. (2004), *American Mineralogist*, 89, 359.
- Hassan, I., Antao, S.M. & Parise, J.B. (2004), *Mineralogical Magazine*, 68, 499.
- Hay, R.L. (1978), in: *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. L.B. Sand, F.A. Mumpton (eds.), Pergamon Press, Elmsford, New York, p. 135.
- Henderson, C.M.B., Taylor, D. (1978), *Physics and Chemistry of Minerals*, 2, 337.
- Hölderich, W. (1986), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 28, 827.
- Homeyer, J., Bode, O., Rüscher, CH., Buhl, J-Ch. (2001), *Zeitschrift für Kristallographie Suppl*, 18, 110.
- Howden, M. G. (1985), *Zeolites*, 5, 334.
- Hwang, S. J., Chen, C. Y. and Zones, S. I. (2004), *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 18535.
- Jacob, K.T., S. Raj, L. Rannesh, (2007), *International Journal of Materials Research*, 9, 776.
- Keijsper, J., Den Ouden, C. J. J., Post, M. F. M. (1989), In: *Zeolites: Facts, Figures, Future* (edited by Jacobs, P. A. and van Santen, R., A.), Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 237.
- Kerr, G. T. (1969), *U. S. Patent* 3459 676, assigned to Mobil Oil Corporation.
- Kokotailo G. T., Lawton S. L., Olson D. H., Meier, W. M. (1978), *Nature*, 272, 437.
- Koller, H., Fild, C., Lobo, R. F. (2005), *Microporous and Mesoporous Materials*, 79, 215.
- Koyama K., Takeuchi Y. (1977), *Zeitschrift für Kristallographie*, 145, 216.
- Krzhizhanovskaya, M. G., Bubnova R. S., Depmeier, W., Filatov, S. K., Ugolkov, V. L. (2008), *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 569.
- Larson A.C., von Dreele R.B. (1994), Report LAUR, 86.
- Liebau, F. (2003), *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, 15.

- Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R., Flanigen, E.M. (1984), *US Patent* 4,440,871 assigned to Union Carbide.
- Lopez, A., Soulard, M., Guth, J.L. (1990), *Zeolites*, 10, 134.
- Lowenstein, W. (1954), *American Mineralogist*, 39, 92.
- Martucci, A., Sacerdoti, M., Cruciani, G., Dalconi, C. (2003), *European Journal of Mineralogy*, 15, 485.
- Maxwell, I.E., Stork, W.H.J. (2001), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137, 747.
- McCusker, L. B. (1993), *Material Science Forum*, 133-136, 423.
- McDaniel, C. V., Maher, P. K. (1976), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, 171, 1.
- McMullan, R.K., Ghose, S., Haga, N., and Schomaker, V. (1996), *Acta Crystallographica*, B52, 616.
- Mentzen, B. F. (2007), *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 18932.
- Mentzen, B. F., Bergeret, G., Emerich, H., Weber, H-P. (2006), *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 97.
- Merlino, S., Galli, E., Alberti, A. (1975), *Tschmarks Min. Petr. Mitt.*, 22, 117.
- Milanesio, M., Artioli, G., Gualtieri, A. F., Palin, L., Lamberti, C. (2003), *Journal of the American Chemical Society.*, 125, 14549.
- Millini, R., Carati, A., Bellussi, G. (1992), *Zeolites*, 12, 265-268.
- Millini, R., Montanari, L., Bellussi, G. (1993), *Mesoporous Materials*, 1, 9.
- Millini, R., Perego, G., Bellussi, G. (1999), *Topics in Catalysis*, 9, 13.
- Oberhagemann, U., Marler, B., Topalovic, I., Gies, H. (1994), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84, 435.
- Palin, L., Lamberti, C., Kvick, Å., Testa, F., Aiello, R., Milanesio, M., Viterbo, D. (2003), *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 4034.
- Park, S.-H., Liu, H., Kleinsorge, M., Grey, C. P., Toby B. H., Parise, J. B. (2004), *Chemistry of Materials*, 16, 2605.
- Pauling, L. (1930), *Z.Kristallogr*, 74, 213.
- Peacor, D. R. (1973), *Zeitschrift für Kristallographie*, 138, 274.
- Pentlinghaus, H., Göttlicher, J., Bernotat, W. (1990), *Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, KfK Larlsruhe*, 12-13.
- Perego, G., Bellussi, G., Millini, R., Alberti, A., Zanardi, S. (2003), *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, 213.
- Prakash, A. M., Hartmann, M. and Kevan, L. (1998), *Chemistry of Materials*, 10, 932.



- Reháková, M., Jesenák, K., Nagyová, S., Kubinec, R., Èuvanová, S., Fajnor, V. Š. (2004), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 139.
- Roeseler, J., Heitmann, G., Hölderich, W.F. (1997), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105, 1173.
- Rüscher, C. H., Gesing, T. (2003), J.-Chr. Buhl, *Zeitschrift für Kristallographie*, 218, 1.
- Sacerdoti, M. (1996), *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 3, 114.
- Saito, K., Kakumoto, T., Nakanishi, Y., Imamura, A. (1985), *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 3109.
- Scholle, K.F.M.G.J., Veeman, W.S. (1985), *Zeolites*, 5, 118.
- Shannon, R. D. (1976), *Acta Crystallographica*, A32, 751.
- Sokolova, E. V., Hawthorne, F. C., Khomyakov, A. P. (2001), *The Canadian Mineralogist*, 39, 159.
- Taramasso, M., Manara, G., Fattore, V. and Notari, B. *GB Patent 2,024,790* (1980)
- Taramasso, M., Perego, G., Notari B., in: *Proceedings of the Fifth International Zeolite Conference*, ed. L.V.C. Rees (Heyden, London, 1980), 40.
- Taylor, D. (1968), *Mineralogical Magazine*, 36, 761.
- Taylor, D. (1972), *Mineralogical Magazine*, 38, 593.
- Taylor, H.F.W. (1960), *International Journal of Applied Chemistry*, 10, 317.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985), *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. Blackwell, Oxford.
- Toby, B. H. (2001), *Journal of Applied Crystallography*, 34, 210.
- Tusar, N. N., Logar, N. Z., Arcon, I., Thibault-Starzyk, F., Ristic, A., Rajic, N., Kaucic, V. (2003), *Chemistry of Materials*, 15, 4745.
- Tschaufeser, P., Parker, S. C., *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 10609.
- Tuoto, C. V., Regina, A., Nagy, J. B., Nastro, A. (1998), *Journal of thermal analysis*, 54, 891.
- Venkatathri, N., Santharaj, D., Shanthi, K. (2008), *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 7, 97.
- Vezzalini, G., Quartieri, S., Galli, E., Alberti, A., Cruciani, G., Kvick, A. (1997), *Zeolites*, 19, 323.
- Vortmann, S., Marler, B., Gies, H., Daniels, P. (1995), *Microporous Materials*, 4, 111.
- Weitkamp, J. (2000), *Zeolites and catalysis*, *Solid State Ionics*, 131, 175.
- Woo, S.I., Lee, J.K., Hong, S.B., Park Y.K., Uh, Y.S. (1989), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 49, 1095.
- Wu, E. L., Lawton, S. L., Olson, D. H., Rohrman, A. C. Jr., Kokotailo, G. T. (1979), *The Journal of Physical Chemistry*, 83, 2777.
- Wyckoff, R.W.G. (1925), *American Journal of Science*, 209, 448.

- Zanardi, S., Alberti, A., Millini, R., Bellussi, G., Perego, G. (2002), *Studies in Surface and Catalysis*, 142, 1923.
- Zheng, Z., Gulians, V.V., Misture, S. (2009), *Journal of Porous Materials*, 16, 343.
- Zhu, G.S., Xiao, F.S., Qiu, S.L., Hun, P.C., Xu, R.R., Ma, S.J. and Terasaki, O. (1997), *Microporous Materials*, 11, 269.
- Zhu, Q., Hinode, M., Yokoi, T., Yoshioka, M., Kondo, J. N., Tatsumi, T. (2009), *Catalysis Communications*, 10, 447.
- Zones, S. I., Hwang, S. J. (2003), *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, 263.