

# ESTUDO DA SÍNTESE DA ZEÓLITA TIPO TON UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO DIRECIONADORES DE ESTRUTURAS

Study of the synthesis of TON type zeolite using ionic liquids as structure drivers

Anderson Parodia<sup>1</sup>; Daniel Emmerich<sup>1</sup>; Katia Bernardo Gusmão<sup>2</sup>; Marcelo Luis Mignoni<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim-RS

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS

Data do recebimento: 23/07/2014 - Data do aceite: 29/08/2014

**RESUMO:** Neste trabalho foi realizada a síntese de dois líquidos iônicos com diferentes cadeias laterais. Estes foram usados como direcionadores de estrutura para a síntese de uma peneira molecular. As amostras foram submetidas à análise de difração de raios-X (XRD) que, em comparação com padrões fornecidos pela associação internacional de zeólitas (IZA), pode ser observado que a estrutura obtida é um zeólita do tipo TON. Este material foi também analisado por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, TGA e MEV.

**Palavras-chave:** Líquidos iônicos. Zeólitas. TON.

**ABSTRACT:** The synthesis of two ionic liquids with different side-chains was performed in this study. These two ionic liquids were used as structure drivers for the synthesis of a molecular sieve. The samples were subjected to the X-ray diffraction (XRD) analysis, which compared with the patterns provided by the International Zeolites Association (IZA) it is possible to observe that the structure obtained is a TON type zeolite. This material was also analyzed through N<sub>2</sub>, TGA and SEM adsorption/desorption.

**Keywords:** Ionic Liquids. Zeolites. TON.

## Introdução

A zeólita do tipo TON foi inicialmente sintetizada por volta dos anos 1980 (VALYOCSEK, 1990; ATKINS, 1988). Após a descrição de sua síntese ter sido explicada, diversas pesquisas vêm sendo efetuadas utilizando-se dessa zeólita como catalisador e outras funções (MARTENS et al., 2013; LI et al., 2011; CUI et al., 2008). Os canais característicos desse material são lineares sem direcionamento, sem interconexão com outros canais. O tamanho dos poros da zeólita ZSM-22 (topologia TON) possuem dimensões aproximadas de 5,5 x 4,5 Å (MARLER, 1987; KOKOTAILO; SCHLENKER; DWYER, 1985). O tempo de síntese desta zeólita, descrito pelo método tradicional apresentado pela IZA (International Zeolite Association), requer um tempo de envelhecimento de 24 horas em temperatura ambiente, temperatura de síntese de 160 °C, e o tempo de formação da estrutura cristalina é de, no mínimo, 2 a 3 dias de síntese, utilizando-se de 1,8-diaminooctano como templates e vigorosa agitação (400 rpm), e que, em estático, é obtido a fase MEL ou uma mistura da fase MEL + TON ([www.iza-online.org](http://www.iza-online.org)).

De maneira geral, a cristalização de uma estrutura zeolítica específica deve ser induzida pela presença de algum componente direcionador de estrutura, sem o qual ela não poderia ser formada (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Assim sendo, este componente pode ser considerado essencial ao sistema reacional. Ele controla, por um efeito de modelo, a construção da estrutura, aumenta os limites do espaço de futuros poros, contribui através de ligações que são criadas para a estabilidade do material e torna sua cristalização termodinamicamente possível (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Uma vez conseguida a cristalização, eliminam-se as moléculas

orgânicas através da calcinação, persistindo a porosidade do esqueleto, composto de tetraedros de silício e alumínio (estrutura zeolítica), organizados graças à ação do agente direcionador utilizado. A síntese é realizada em autoclaves com aquecimento e a cristalização da fase zeolítica é um processo lento que costuma levar de horas a semanas. Entre os mais variados tipos de direcionadores de estruturas utilizados na síntese de materiais zeolíticos podemos citar os líquidos iônicos (LI's) (COMIN, 2010).

Os LI's têm como características principais a baixa pressão de vapor e ser líquido a temperaturas baixas (CONSORTI et al., 2011). De uma forma simples, líquidos iônicos podem ser chamados de sais fundidos, por apresentarem características similares a de outros compostos considerados sais, porém estes apresentam um ponto de fusão mais baixo (DUPONT et al., 2001).

Os LI's começaram a ser sintetizados por volta de 1914 (WELTON, 1999). Porém, foi a partir da década de setenta, que estes passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solvente para diferentes reações (YUE et al., 2011; ABDULKHANI et al., 2013; SHATERIAN; AGHAKHANIZADEH, 2013).

Hoje em dia, uma das áreas que mais tem crescido em estudo e número de artigos é a utilização de LI's como direcionadores de estrutura e solvente em síntese de zeólitas. Tais reagentes vêm sendo utilizados pelas suas características ambientais (GUSMÃO; MIGNONI; SOUZA, 2010).

Como direcionador de estrutura, o líquido iônico, por meio do anel imidazol e de suas cadeias laterais, pode direcionar o tamanho dos poros e a estrutura zeolítica que se deseja obter. Líquidos iônicos diferentes apresentam características diferentes, resultando em materiais que podem apresentar, por exemplo,

diferentes porosidades e diferentes tipos de canais. Como exemplos de síntese de zeólita descritos na literatura, a utilização do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, (C4MI.Cl), foi reportado como agente direcionador na obtenção da zeólita ZSM-5 quando utilizado uma relação Si/Al = 50 e na obtenção da zeólita Beta com uma relação Si/Al=20. Assim como a utilização do líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio, (C16MI.Cl) como sendo o direcionador de estrutura da zeólita ZSM-5 utilizando-se de uma relação Si/Al=50 (MIGNONI, 2012).

Este trabalho teve como objetivo estudar a utilização de diferentes líquidos iônicos (LI's), C4MI.Cl e C16MI.Cl, agindo concomitantemente como agentes direcionadores de estrutura, e também, uma síntese de um material pura sílica. Após, por meio de métodos de caracterização, em especial a difração de raios X. Assim, observou-se que o material formado foi uma zeólita tipo TON.

Também, teve como objetivo a síntese de zeólitas do tipo TON, utilizando-se de dois líquidos iônicos como direcionadores de estrutura, bem como, avaliar quais os melhores parâmetros para a obtenção deste tipo de morfologia.

## Material e métodos

Para a síntese do material zeolítico, utilizou-se os seguintes líquidos iônicos: cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, (C4MI.Cl), e o cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio, (C16MI.Cl). A síntese de ambos os líquidos iônicos foram realizadas seguindo metodologias clássicas descritas na literatura. (MIGNONI, 2012; DUPONT; CONSORTI; SUAREZ, 2004; LANGAT et al., 2006). A síntese do material zeolítico contendo Si/Al foi realizada através do seguinte procedimento: i) inicialmente solubilizou-se o hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich) em água e, em

seguida, adicionou-se o aluminato de sódio (Riedel-de-Haën), obtendo-se a solução A. ii), posteriormente, adicionou-se a solução A na sílica (Aerosil), formando-se a solução B, iii) a esta solução foram adicionados os líquidos iônicos, obtendo-se a solução C. Na síntese do material de pura sílica, a diferença foi a não utilização do aluminato de sódio, de modo que o restante procedeu-se da mesma maneira. Como resultado obteve-se uma solução gel, a qual foi mantida sob agitação mecânica durante 30 minutos para homogeneização total dos reagentes.

Ao término do processo de homogeneização, colocou-se o gel obtido, uniformemente em autoclaves de aço-inox, revestidas internamente de teflon. Após, foram levadas as mesmas a uma estufa, onde ficaram submetidas em meio estático ou em agitação mecânica; manteve-se a estufa a uma temperatura de 180 ° C, por tempos de 1, 3 e 6 dias de síntese. Após este período, os sólidos obtidos foram lavados com água, álcool etílico e acetona respectivamente (5 x 10 mL), e posteriormente, o material resultante foi seco em estufa a 100 ° C durante 24 horas. Foram obtidos aproximadamente 3 g de produto em cada reação. Para todas as reações, seguiram-se as relações molares de : Si/Al=50; Si/OH=3; Si/Na=5; C4MI.Cl/Si=0,14; C16MI.Cl/Si=0,073; H2O/Si=40.

Para melhor identificar as reações e as amostras, criou-se uma nomenclatura para descrever as reações.



Onde X= reação 1, 2, 3,4; Y=1,3,6 dias, Z = Agitação ou Estático(A ou E).

Assim sendo, realizaram-se três reações. A primeira reação, a qual as amostras serão descritas como R<sub>1</sub> foram sintetizadas, usando o processo descrito anteriormente, utilizando

os dois líquidos iônicos concomitantemente, com as mesmas quantidades como direcionadores de estrutura.

A seguir, efetuou-se a segunda reação ( $R_2$ ), a qual utilizou-se inicialmente do líquido iônico C4MI.Cl e, após 24 horas, adicionou-se o segundo LI, C16MI.Cl.

A terceira reação ( $R_3$ ) seguiu os mesmos procedimentos da  $R_1$ , exceto o fato de que não foi utilizada uma fonte de alumínio, obtendo-se um material considerado pura sílica.

## Caracterização dos materiais

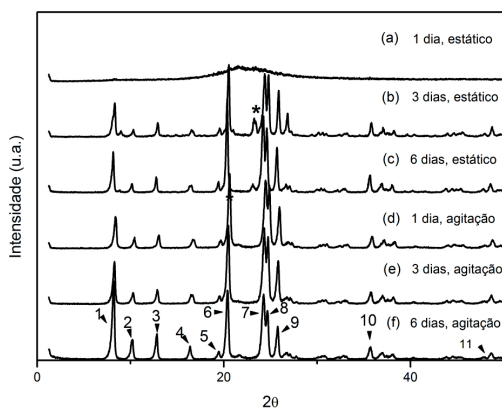
Os sólidos obtidos das diferentes reações foram submetidos a diferentes técnicas de caracterização. A difração de raios X, a qual foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo miniflex II, utilizando filtro de Ni e radiação Cu –  $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), com velocidade de leitura de 10 graus (ângulo  $2\theta$ ) por minuto. As amostras foram submetidas a análises; previamente passaram pelo processo de calcinação em forno de mufla, por 5 h, com temperatura inicial de  $30^\circ \text{C}$  e aquecimento com taxa de  $5^\circ \text{C}/\text{min}$  até  $600^\circ \text{C}$ . Para a análise de área específica, utilizou-se um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 2200e (amostras calcinadas), onde a amostra foi submetida um tratamento a  $300^\circ \text{C}$  por 12 horas, sob pressão reduzida. As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento TA instruments modelo TGA Q50, com temperatura inicial de  $30^\circ \text{C}$  e aquecimento com taxa de  $20^\circ \text{C}/\text{min}$  até  $700^\circ \text{C}$  sob fluxo de nitrogênio (amostras não calcinadas).

## Resultados e discussão

Inicialmente, foram realizadas as análises de difração de raios X dos sólidos obtidos nas diferentes reações. Os resultados demonstram

que foi possível a obtenção de sólidos que apresentam alguma cristalinidade. A Figura 1 representa o grupo de amostras que compõe a primeira reação ( $R_1$ ).

**Figura 1** - Difratomogramas de raios X das amostras da reação 1 (C4MI.Cl e C16MI.Cl): (a)  $R_1D_1M_{E^*}$ , (b)  $R_1D_3M_{E^*}$ , (c)  $R_1D_6M_{E^*}$ , (d)  $R_1D_1M_A$ , (e)  $R_1D_3M_A$ , (f)  $R_1D_6M_A$  amostra calcinada



\*Fase MFI

Observa-se na Figura 1, que a amostra  $R_1D_1M_{E^*}$ , apresenta-se com morfologia amorfa devido à ausência de reflexões características de materiais cristalinos. Para as amostras  $R_1D_3M_{E^*}$  e  $R_1D_6M_{E^*}$  (em estático), é possível verificar a formação de um material cristalino, com mistura de fases (reflexão em  $23^\circ 2\theta$ ). Ao analisar as amostras submetidas à agitação ( $R_1D_1M_A$ ;  $R_1D_3M_A$  e  $R_1D_6M_A$ ), é possível observar que os sólidos obtidos apresentam-se de forma pura e cristalina, em comparação com um padrão fornecido pela IZA (BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2001; TREACY; HIGGINS, 2001). Assim, verifica-se que a fase zeolítica obtida é de topologia TON.

A Tabela I traz uma comparação, entre as principais reflexões da amostra sintetizada, correlacionando a mesma com as reflexões do difratograma padrão IZA.

Com os dados da Tabela I, foi possível calcular a cristalinidade da amostra  $R_1D_6M_A$ ,

**Tabela I** - Comparações de intensidade relativa entre amostra  $R_1D_6M_A$  calcinada e padrão IZA<sup>23</sup>

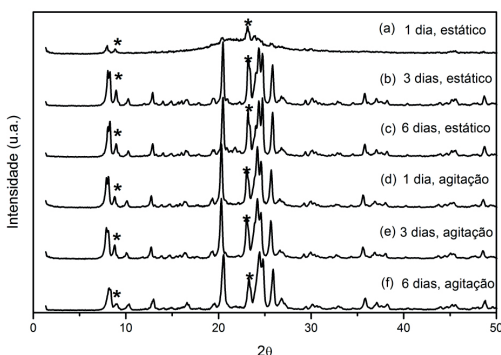
Posição*	Material sintetizado ( $R_1D_6M_A$ calcinada)		Padrão IZA		Índices de Miller (h,k,l)
	Reflexões (2 teta, °)	Intensidade <i>Rel</i>	reflexões (2 teta, °)	Intensidade <i>rel</i>	
1	8,1	100	8,1	100	1, 1, 0
2	10,1	26	10,1	19,1	0, 2, 0
3	12,7	33,68	12,7	22,3	2, 0, 0
4	16,3	18,13	16,3	7,3	2, 2, 0
5	19,4	11,62	19,4	9,0	1, 1, 1
6	20,3	88,51	20,3	69,6	0, 2, 1
7	24,2	84,03	24,2	49,5	1, 3, 1
8	24,6	63,31	24,6	50,0	3, 3, 0
9	25,7	43,55	25,7	33,5	4, 0, 0
10	35,6	17,17	35,6	13,8	0, 0, 2
11	48,6	9,58	48,5	8,6	7, 3, 0

\*reflexões relacionados na Figura 1.

calcinada, obtida através de métodos já descritos na literatura (PACE et al., 2000), sendo que a mesma apresentou uma cristalinidade de 100%.

Para a reação 2, os resultados obtidos pela análise de DRX estão apresentados na Figura 2.

**Figura 2** - Difratogramas de raios X da reação 2 (inicialmente adicionado  $C4M1Cl$  e após 24 horas adicionado  $C16M1Cl$ ): (a)  $R_2D_1M_E$ , (b)  $R_2D_3M_E$ , (c)  $R_2D_6M_E$ , (d)  $R_2D_1M_A$ , (e)  $R_2D_3M_A$ , (f)  $R_2D_6M_A$ .



\*fase MFI.<sup>23</sup>

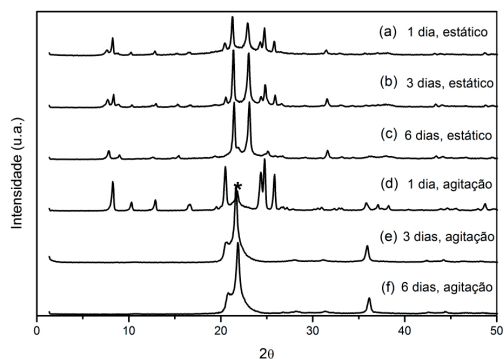
Observando-se a Figura 2, é possível verificar que, indiferentemente do tempo de síntese e modo (agitação ou estático), há o surgimento de uma estrutura cristalina já no primeiro dia. Observando a amostra  $R_2D_1M_E$ , nota-se o aparecimento de algumas reflexões, indicando o início do processo de cristalização, e no terceiro dia de síntese, amostra  $R_2D_3M_E$ , evidencia-se a cristalização total do gel de síntese. Observa-se, ainda, que essa fase inicial permanece presente nos demais tempos de síntese, conferindo a esta reação uma mistura das fases MFI+TON (<http://www.iza-online.org/>; TREACY; HIGGINS, 2001).

Este fato pode ser explicado, possivelmente, pela influência do envelhecimento do gel de síntese, em que a adição inicial do LI  $C4MI.Cl$  auxilia o direcionamento de formação da estrutura da zeólita do tipo MFI, como indicado na literatura (GUSMÃO; MIGNONI; SOUZA, 2010; MIGNONI, 2012)

A seguir, observam-se na Figura 3, os difratogramas da reação R3.

Ao analisar a Figura 3, é possível observar que, nas amostras  $R_3D_1M_E$  e  $R_3D_3M_E$ , há a formação de uma fase TON, com mistura de fase, como já evidenciado em reações anteriores, sendo esta fase a MFI. Já na amostra  $R_3D_6M_E$  nota-se o desaparecimento de uma reflexão característica da fase TON ( $20,5^\circ 2\theta$ ) e o surgimento de uma fase BEA (KOKOTAILO; SCHLENKER; DWYER, 1985; BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2001; TREACY; HIGGINS, 2001). Analisando a amostra  $R_3D_1M_A$ , observa-se que o material cristalino obtido é a fase TON, desta vez contaminada com a fase quartzo, (pico em  $21,8^\circ 2\theta$ ). As amostras  $R_3D_3M_A$  e  $R_3D_6M_A$  demonstram o surgimento de uma fase de quartzo, tridimita e cristobalita que ocorrem em equilíbrio metaestável.

**Figura 3** - Difratogramas de raios X obtidos na reação 3 (pura sílica): (a)  $R_3D_1M_E$ , (b)  $R_3D_3M_E$ , (c)  $R_3D_6M_E$ , (d)  $R_3D_1M_A$ , (e)  $R_3D_3M_A$ , (f)  $R_3D_6M_A$ .



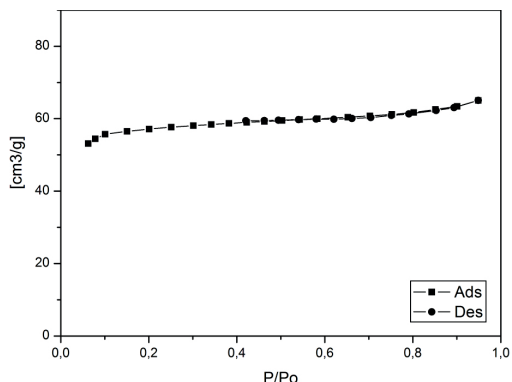
A análise de adsorção e dessorção de  $N_2$  da amostra  $R_1D_6M_A$ , são apresentadas na Figura 4.

É possível observar na Figura 4 que a isoterma obtida para a zeólita TON sintetizada é do tipo I (conforme IUPAC), não apresentando histerese, sendo esta característica de materiais microporosos (ALVES et al., 2012). Através da análise de área específica (utilizando o método BET), verificou-se que

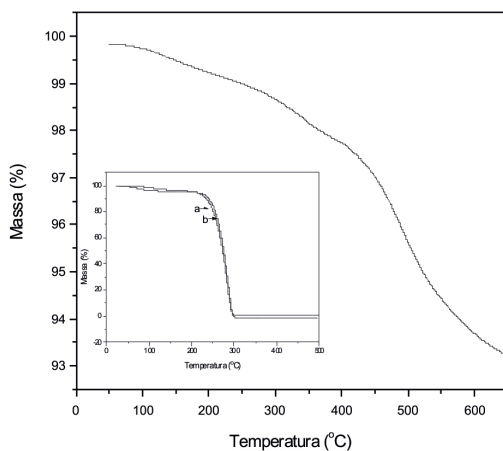
a zeólita apresenta uma área superficial de  $174 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

A análise de TGA da amostra  $R_1D_6M_A$  está representada na Figura 5. É possível observar que a maior perda de massa está diretamente ligada aos líquidos iônicos utilizados como direcionadores de estrutura e que estão alocados no interior dos poros da zeólita.

**Figura 4** - Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  da amostra  $R_1D_6M_A$  calcinada.



**Figura 5** - Análise de TGA, onde a ( $C_4MI.Cl$ ) e b ( $C_{16}MI.Cl$ ) são curvas de perda de massa dos líquidos iônicos e a curva remanescente representa a amostra  $R_1D_6M_A$  calcinada.

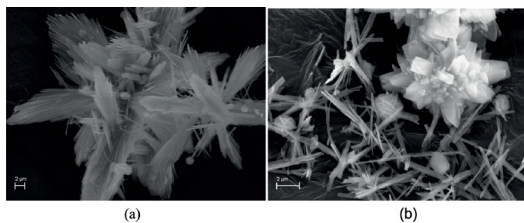


Quando puros, os líquidos iônicos apresentam suas temperaturas de decomposição onde ocorre a máxima perda de massa, de aproximadamente  $280^\circ C$  (caixa baixa) e

quando estes estão presentes na estrutura da zeólita, suas temperaturas máximas de decomposição estão na faixa de 490 °C. Este aumento de temperatura indica que a estrutura da zeólita serve como capa protetora dos líquidos iônicos, aumentando sua resistência térmica de degradação. A perda de massa observada, referente aos LI's presentes na estrutura da zeólita, foi de aproximadamente 6 %.

A morfologia de algumas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados obtidos podem ser visualizado na Figura 6.

**Figura 6** - Análise morfológica obtida por MEV das amostras (a) R1D6MA não calcinada e (b) amostra R2D6MA.



Observando a Figura 6, é possível verificar que a amostra R1D6MA apresenta uma morfologia de conglomerados em forma semelhante a um grão de arroz, enquanto que a amostra R2D6MA apresenta-se na forma de bastonetes e juntamente se verifica a morfologia da zeólita do tipo MFI.

## Considerações finais

Ao analisar os resultados, foi possível identificar a estrutura cristalina obtida. Com isso, podemos concluir inicialmente que este trabalho alcançou grande sucesso devido ao fato da obtenção de uma peneira molecular do tipo TON, utilizando dois líquidos iônicos como direcionador de estrutura. O uso dos LI's demonstrou-se eficiente para a síntese deste material, o que abre vasta possibilidade para serem utilizados na obtenção de uma enorme gama de estruturas zeolíticas. A justificativa de se utilizar os dois LI's concomitantemente se dá pela análise dos resultados de literatura que, como descrito, com a utilização apenas do C4 e relação Si/Al=50 se obtém a zeólita ZSM-5, ou a zeólita Beta quando Si/Al = 20. Assim, também, quando utilizado somente o LI C16, o resultado é um material do tipo MFI. Porém vimos que quando os dois LI's atuam juntos, o resultado é uma fase do tipo TON sem a presença de outras fases, diferente de quando se aplica o processo de envelhecimento do gel de síntese com somente um dos LI's, quando o resultado é uma mistura das fases TON+MFI. Novos testes deverão ser conduzidos para avaliar a potencialidade da utilização de líquidos iônicos concomitantemente na preparação de materiais com diferentes porosidades.

## AGRADECIMENTOS

URI-ERECHIM – FAPERGS – CNPq

## REFERÊNCIAS

- ABDULKHANI, A. MARVAST, E.H. ASHORI, A. Et al. Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. **Carbohydr. Poly.**, n. 95, p. 57-63, 2013.
- ALVES, I.C. NASCIMENTO, T.L.P.M. VELOSO, C.O. Geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. **Quim. Nova**, v.35, n.8, p. 1554-1559, 2012.
- AUERBACH, S.M. CARRADO, K.A. DUTTA, P.K **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- ATKINS, M.P.; *US pat.* 4,783,555 1988.
- BAERLOCHER, C.; MEIER, W.M.; OLSON, D.H.; **Atlas of zeolite framework types**, 5<sup>th</sup> ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- COMIN, E. **Emprego de zeólitas contendo líquidos iônicos na fixação química de CO<sub>2</sub> em carbonatos cíclicos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- CONSORTI, C.S. SOUZA, R.F. DUPONT, J. Et al. Líquidos iônicos contendo cátions dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Quim. Nov.**, v.24, n.6, p. 830-837, 2001.
- CUI Z. LIU, Q. MA, Z. BIAN, S. Et al. Direct observation of olefin homologations on zeolite ZSM-22 and its implications to methanol to olefin conversion. **Journal of Catalysis**, v. 258, p. 83–86, 2008.
- DUPONT, J. CONSORTI, C.S. Spencer, J. Room Temperature Molten Salts: Neoteric “Green” Solvents for Chemical Reactions and Processes. **J. Braz. Chem. Soc**, v.11, p. 337-344, 2000.
- DUPONT, J. CONSORTI, C.S. SUAREZ, P.A.Z. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. **Org. Synth.**, v.10,p. 184, 2004.
- GRECCO, S.T.F.; RANGEL, M.C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Quim. Nova**, v.36, n.1, p.131-142, 2013.
- GUSMÃO, K.B. MIGNONI, M.L.; SOUZA, M.O. *Br P11001211-7 A2*, 2010.  
<http://www.iza-online.org/>, acessada em Abril de 2014.
- KOKOTAILO, G.T. SCHLENKER, J.L. DWYER, F.G. The framework topology of ZSM-22: A high silica zeolite. **Zeolites**, v.5, p. 349-351, 1985.
- LANGAT, J. BELLAYER, S.; HUDRLIK, P. Et al. Synthesis of imidazolium salts and their application in epoxy montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v.47, p. 6698-6709, 2006.
- LI, J. WEI, Y. QI, Y. Et al. Conversion of methanol over H-ZSM-22: The reaction mechanism and deactivation. **Catalysis Today**, v.164, p. 288–292, 2011.
- MARLER, B. Silica-ZSM-22: synthesis and single crystal structure refinement. **Zeolites**, v.7, p. 393-397, 1987.
- MARTENS, J.A. VERBOEKEND, D. THOMAS, K. VANBUTSELE, G. Et al Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranchelong model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite. **Catalysis Today**, v.218– 219, p. 135– 142, 2013.



MIGNONI, M.L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade.** 2012. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

PACE, G.G.; RENDÓN, A.M.; FUENTES, G.R.; **Zeolitas Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, 2<sup>nd</sup> ed. Caracas, 2000.

SHATERIAN, H.R. AGHAKHANIZADEH, M. Ionic-liquid-catalyzed green synthesis of coumarin derivatives under solvent-free conditions. **Chin. J. Catal.**, v.34, p. 1690-1696, 2013.

TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B., **Collection of Simulated XRD Powder patterns for Zeolites.** Amsterdam: Elsevier, 2001.

VALYOCSIK, E.W.; *US pat.* 4,902,406 1990.

WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chem. Rev.**, v.99, p. 2071-2084, 1999.

YUE C. FANG, D. LIU, L. Et al. Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. **J. Mol. Liq.**, v.163, p. 99-121, 2011.

