

O papel da ordem local em precursores embrionários da zeólita CHA na sua cristalização assistida por vapor d'água.

Iago W. Zapelini^{1,2}, Elen M. F. Pereira¹, Leandro Martins¹

¹Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp), Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, 14800-900, SP, Brasil.

²Faculdade de Engenharia e Ciências (FEC), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp), Rosana, 19274-000, SP, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO – Zeólitas como a SSZ-13 (topologia CHA), são amplamente utilizadas em processos catalíticos devido à presença de sítios ácidos de Brønsted confinados em suas redes microporosas, o que possibilita reações químicas específicas, como a conversão de metanol em olefinas (MTO). No entanto, ainda existem desafios na síntese de catalisadores baseados em chabazita, como os altos custos relacionados aos agentes orgânicos direcionadores de estrutura e os longos períodos necessários para a cristalização hidrotérmica. Neste estudo, utilizamos um precursor de gel seco, que permitiu a formação rápida da zeólita por meio da rota de cristalização assistida por vapor (SAC). Investigamos os principais fatores que favorecem uma cristalização mais ágil dos precursores da zeólita CHA. Nossos resultados mostram que a preparação de um gel seco contendo uma estrutura microporosa formada por unidades embrionárias da chabazita é essencial para a obtenção eficiente dessa zeólita. Esta pesquisa aprofunda a compreensão sobre a cinética de cristalização de zeólitas no método SAC e abre caminho para futuros estudos voltados à otimização do uso de OSDA ou à exploração de rotas de síntese sem moldes orgânicos, com base no *design* racional de precursores embrionários da zeólita CHA.

Palavras-chave: cavidades, gel seco, microporos, nucleação, SSZ-13, unidades de construção.

ABSTRACT - Zeolites such as SSZ-13 (CHA topology) are widely used in catalytic processes due to the presence of Brønsted acid sites confined within their microporous networks, which enables specific chemical reactions, such as the methanol-to-olefins (MTO) conversion. However, there are still challenges in the synthesis of chabazite-based catalysts, such as the high costs associated with organic structure-directing agents (OSDAs) and the long periods required for hydrothermal crystallization. In this study, we employed a dry gel precursor that enabled the rapid formation of zeolite through the steam-assisted crystallization (SAC) route. We investigated the key factors that promote faster crystallization of CHA zeolite precursors. Our results show that the preparation of a dry gel containing a microporous structure formed by embryonic chabazite units is essential for the efficient synthesis of this zeolite. This research deepens the understanding of zeolite crystallization kinetics via the SAC method and paves the way for future studies focused on optimizing OSDA use or exploring template-free synthesis routes, based on the rational design of embryonic CHA zeolite precursors.

Keywords: building units, cavities, dry-gel, micropores, nucleation, SSZ-13.

Introdução

As zeólitas são catalisadores amplamente utilizados na indústria devido à sua estrutura microporosa, formada por tetraedros TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al), que proporcionam sítios ácidos de Brønsted (BAS) confinados em uma rede porosa altamente estável e seletiva¹. Esse confinamento permite ativar moléculas muito estáveis, como metano (1) e metanol (2), e alcançar estados de transição que não ocorrem em catalisadores líquidos ou sólidos não porosos. Um exemplo disso é a conversão de metanol em olefinas leves (MTO) usando a zeólita SAPO-34 (topologia CHA), cuja estrutura favorece a formação de uma piscina de hidrocarbonetos ativos em ambiente confinado (3). A zeólita SSZ-13, com a mesma topologia, também tem demonstrado eficiência nessa reação.

Entretanto, o uso industrial da SSZ-13 enfrenta desafios, principalmente pelo alto custo de produção, já que depende do direcionador orgânico estrutural TMAda⁺ e de longos tempos de cristalização (até 4 dias a 160 °C) (4). Embora existam alternativas sem o uso de OSDA para preparar a zeólita CHA com baixa razão Si/Al (5), razões moderadas (~20), ideais para MTO, ainda são difíceis de alcançar sem o emprego do direcionador.

Uma abordagem promissora para reduzir o consumo de energia e reagentes na síntese de zeólitas é o método de conversão de gel seco (DGC), e sua variação assistida por vapor (SAC), que utiliza apenas vapor d'água para cristalizar o material, reduzindo significativamente o uso de solventes e OSDAs (6). Na SAC, a secagem do gel precursor (normalmente a 90 °C) é um passo crucial, pois influências estruturais ocorrem logo nas fases iniciais da nucleação^{22–26}.

Apesar da eficácia do método SAC na aceleração da cristalização, poucos estudos abordam os mecanismos cinéticos por trás desse benefício, especialmente para zeólitas CHA. Nesse contexto, este trabalho investiga detalhadamente a cinética de formação da estrutura CHA via SAC, acompanhando mudanças estruturais, texturais e morfológicas durante o processo. Mostra-se que a preparação racional do gel precursor, com alta ordem local e microporosidade desenvolvida, é determinante para uma síntese mais eficiente e rápida, abrindo caminho para reduzir o uso de OSDAs na produção de zeólitas como a SSZ-13.

Experimental

Estudo cinético da cristalização da CHA pelo método SAC

A composição da mistura reacional usada para a preparação do precursor de zeólita CHA foi 1 SiO₂ : 0,025 Al₂O₃ : 0,05 NH₄Cl : 0,35 TMAOH : 16,45 H₂O. Para preparar 100 g dessa mistura, 0,45 g de cloreto de amônio (Synth, 99,5%) foi dissolvido em 62,54 g de hidróxido de N,N,N trimetil 1 adamantilamônio (ZeoGen™ SDA 2820 Sachem Inc, 20% em água). 1,73 g de isopropóxido de alumínio (Sigma-Aldrich, 98%) foi incorporado e a mistura foi mantida durante 30 min em agitação para a dissolução completa da fonte de alumínio. Em seguida, 35,23 g de ortossilicato de tetraetila (Sigma-Aldrich, 98%) foi gotejado, e a mistura permaneceu mais 30 min em agitação, resultando numa suspensão transparente do precursor (nomeada a partir de agora como P).

A água foi evaporada da suspensão P em um banho de glicerol a 90 °C por 4 h, resultando num gel seco nomeado de E, onde E significa que a água foi removida por um processo de evaporação. Para o estudo cinético da cristalização da CHA, 1 g da amostra E foi colocada em suportes de Teflon com 1 mL de água na parte externa inferior do copo. O sistema foi fechado em uma autoclave de aço inoxidável e aquecido em uma estufa a 160 °C por períodos de 4, 8, 10 e 12 h. Os sólidos obtidos após essa etapa foram lavados com água deionizada em 4 ciclos de centrifugação a 6000 rpm e secos em estufa a 80 °C. Esses materiais foram nomeados E-x (x = 4, 8, 10 ou 12, correspondendo ao tempo de SAC na estufa). Essa rota, onde a água foi removida do precursor P por evaporação, foi denominada Rota 1 (Figura 1), designada como rota principal uma vez que se trata do método clássico relatado na literatura. As amostras foram calcinadas em uma mufla a 550 °C por 20 h, usando uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ para remover o OSDA. Neste caso, as amostras obtidas foram nomeadas E-xC, onde C indica uma amostra calcinada.

Uma rota diferente foi utilizada para remover água do precursor P e obter o gel seco. Como a evaporação na Rota 1 combina o processo de remoção da água com uma etapa de tratamento térmico, isto é, secagem e envelhecimento simultâneos, a rota alternativa consistiu tão somente em

remover a água da suspensão P utilizando liofilização (Rota 2 na Figura 1), resultando no gel seco FD (*freeze-dried*). Essa amostra foi utilizada como precursora para o método SAC nas mesmas condições que a amostra E (160 °C e 12 h), resultando em outras duas amostras tratadas termicamente (FD-12 e FD-12C).

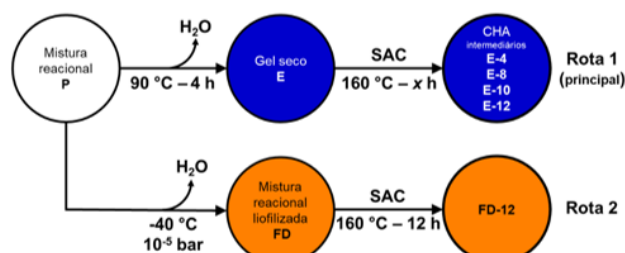


Figura 1. Rotas empregadas para remoção de água e SAC dos diferentes precursores.

Caracterização dos sólidos sintetizados

Difratogramas de raios-X foram obtidos com um difratômetro Rigaku Miniflex 600 equipado com filtro de Ni, usando radiação K_αCu (λ = 0,1542 nm), velocidade do goniômetro igual a 10°.min⁻¹ e varredura 2θ de 5° a 45° com passo de 0,02°.

Os materiais foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Bruker Vertex 70 usando um acessório de reflexão total atenuada (ATR) e um detector DLaTGS com janela de KBr. Os espectros foram coletados de 370 a 1250 cm⁻¹ e são compostos de 128 varreduras para cada amostra, com resolução espectral de 2 cm⁻¹.

Espectros de ressonância magnética de (NMR) de ²⁷Al foram coletados em um espectrômetro Bruker Avance III HD de 9,4 T usando um rotor de 4 mm para rotação da amostra no ângulo mágico (MAS) com velocidade de 14 kHz. Os experimentos foram realizados com largura de pulso de 1 μs e tempo de reciclo de 3 s. Os deslocamentos químicos são apresentados com relação a uma solução padrão de Al(NO₃)₃ 1 mol.L⁻¹.

Isotermas de fisissorção de N₂ a 77K foram obtidas em um equipamento ASAP 2420. As amostras foram desidratadas a 350 °C por 4 h em vácuo secundário. Os volumes de microporos e mesoporos foram estimados por meio de um modelo NLDFT (*non-local density functional theory*). A área externa dos sólidos foi calculada pelo método t-plot²⁷. As distribuições de tamanho de poros na faixa de mesoporos foi obtida pela aplicação do método de BJH às isotermas.

A termogravimetria das amostras não calcinadas foi realizada em uma termobalança TA Instruments SDT-Q600 sob vazão de ar sintético de 100 mL.min⁻¹.

Resultados e Discussão

A cristalização da estrutura CHA foi monitorada por

difratometria de raios-X (Figura 2a). O precursor de gel seco preparado pela evaporação de água (E-C) apresenta um difratograma típico de aluminossilicatos amorfos, com um sinal bastante largo ao redor de $2\theta \approx 25^\circ$, que resulta do espalhamento do feixe de raios-X na amostra sem ordenamento de longo alcance. O mesmo perfil é observado para amostra E-4C. A cristalização do sólido é detectável após 8 h de SAC, quando os primeiros picos de difração associados à estrutura CHA aparecem, tornando-se consolidados após 12 h, sem a presença de fases contaminantes.

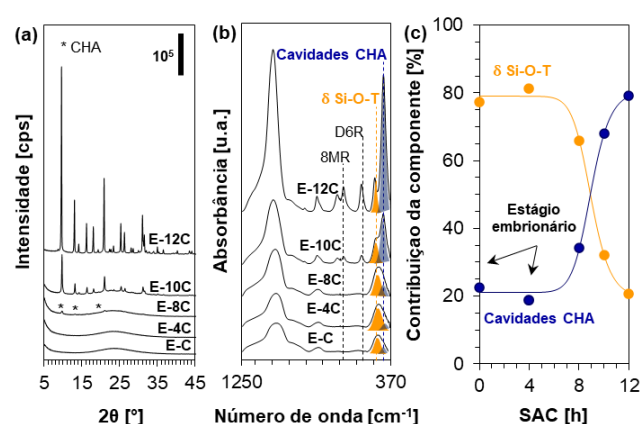


Figura 2. Evolução estrutural da zeólita CHA durante o método SAC: difratogramas de raios-X (a), espectros de FTIR (b) e contribuições dos modos δ Si-O-T e cavidades CHA (c) nesses espectros.

Os espectros de FTIR confirmaram a evolução da CHA nos sólidos coletados após diferentes tempos de SAC. O precursor E-C apresenta três principais sinais de absorção no infravermelho com uma ampla faixa de frequências (Figura 2b), todos atribuídos a modos de vibrações das ligações Si-O-T (T = Si ou Al), sendo o estiramento simétrico (de 950 a 1250 cm^{-1}), o estiramento assimétrico (em torno de 800 cm^{-1}) e a deformação angular (em 460 cm^{-1})^{29,30}. Esses sinais revelam a formação de uma cadeia polimérica de aluminossilicato amorfa com ordem de curto alcance, que evolui para um aluminossilicato com ordem de longo alcance, conforme evidenciado pela redução da largura dessas bandas. Isso é reforçado pelo aparecimento de sinais novos e intensos nos espectros das amostras E-10C e E-12C, atribuídos às vibrações dos anéis de 8 membros (*eight-membered rings*, 8MR) em 640 cm^{-1} e dos anéis duplos de 6 membros (*double six-membered rings*, D6R) em 545 cm^{-1} presentes nas cavidades CHA e na abertura dos poros em 460 cm^{-1} (7), sendo esses sinais uma impressão digital da formação das unidades CHA. É interessante notar que, mesmo as amostras amorfas E-C e E-4C apresentam banda de absorção nessa faixa de frequências. De fato, a deconvolução do sinal em torno de 450 cm^{-1} mostra que ele é formado por uma contribuição de cerca de 20% da sua área

total correspondente à vibração da abertura dos poros das cavidades CHA (Figura 2c). A contribuição dessas unidades à área total dessa banda aumenta progressivamente até a amostra E-12C. Isso demonstra que o precursor E é formado por unidades CHA, aqui denominadas de precursor embrionário da zeólita CHA (8,9).

Isotermas de fisissorção de N_2 obtidas a 77K foram utilizadas para acompanhar as modificações texturais que ocorrem nos sólidos durante a formação da zeólita CHA. As isotermas apresentadas em escala linear de pressões relativas (Figura 3a) mostram que todas as amostras, incluindo aquelas que se apresentam amorfas pela difração de raios-X, possuem grande capacidade de adsorção de N_2 em pressões relativas baixas ($p/p^0 \rightarrow 0$), o que é uma característica típica de sólidos microporosos. As maiores diferenças, neste caso, são observadas em pressões relativas mais elevadas, onde a adsorção de N_2 é relacionada à formação de mesoporosidade devido ao empacotamento de nanopartículas. A amostra E-C possui uma isoterma do tipo I, sem nenhuma mesoporosidade textural. Com o aumento do tempo da etapa térmica (SAC), a capacidade de adsorção se eleva em $p/p^0 \rightarrow 1$, atingindo seu máximo vapor na amostra E-8C (Figura 3b, c), paralelamente a um aumento da área externa até 4 h de tratamento térmico (Figura 3c).

As isotermas apresentadas com eixo das pressões relativas em escala logarítmica (Figura 3d) permitem observar minuciosamente as mudanças que ocorrem na rede microporosa das amostras. Embora as isotermas dos sólidos E-C, E-4D e E-8C apresentem grande adsorção em baixos valores de p/p^0 , com perfil semelhante às demais (E-10C e E-12C) quando vistas na escala linear (Figura 3a), é possível detectar diferenças significativas entre as amostras com microporosidade diferenciada na escala log. A inclinação das isotermas nessa região fornece informações sobre a interação das moléculas de adsorvato com a superfície adsorvente (10). As amostras E-C, E-4C e E-8C apresentam perfis semelhantes (inclinações), que se tornam maiores nas amostras E-10C e E-12C, indicando que as moléculas de N_2 interagem mais intensamente com esses últimos materiais mais cristalinos. A distribuição de tamanhos de microporos obtida por NLDFT (Figura 3e) mostra que a amostra E-C apresenta máxima adsorção em poros de tamanho central igual a 0,67 nm (designados da família I, menores que 0,7 nm), os quais podem ser atribuídos às cavidades CHA. Essa amostra também apresenta poros extragrandes, com diâmetros entre 0,7 nm, e 1,4 nm (família II) e ainda maiores, entre 1,4 nm e 2 nm (família III), sendo a primeira família correspondente a 54% do volume total de microporos contidos nessa amostra (Figura 3f). Além disso, as contribuições das famílias II e III no valor total de V_{micro} reduz sistematicamente com o progresso do SAC, tornando-se apenas 3,5% na amostra E-12C. Portanto, o aumento da inclinação observado em baixas pressões relativas nas isotermas em escala mono-log (Figura 3d) é devido à

formação progressiva de cavidades CHA (família I), que interagem fortemente com as moléculas de N_2 . Uma tendência similar foi descrita por Alonso-Doncel e colaboradores quando monitoraram a cristalização da zeólita TPA⁺-MFI embrionária, onde os autores atribuíram a grande faixa de tamanhos de microporos à formação de aglomerados coloidais de nanopartículas e de OSDA (11).

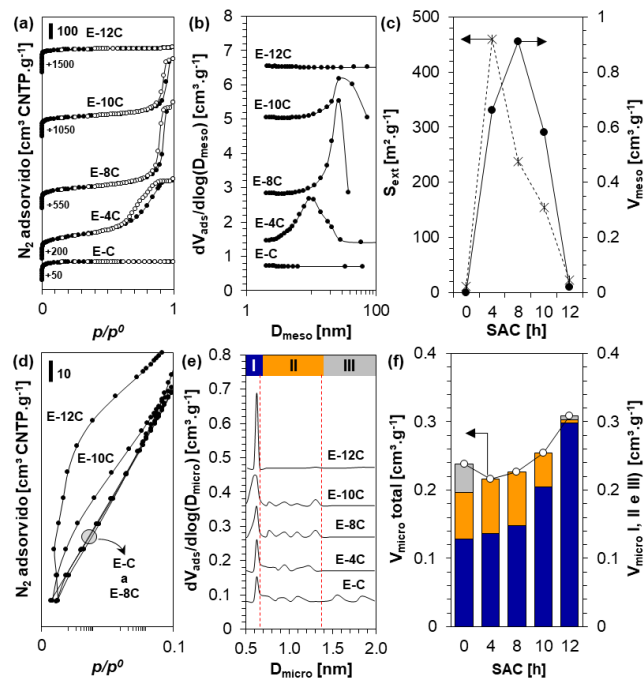


Figura 3. Evolução da textura durante a cristalização assistida por vapor da zeólita CHA: isotermas em escala linear (a), distribuição de tamanhos de mesoporos por BJH (b), áreas externas e volumes de mesoporos (c), isotermas em escala mono-log (d), distribuição de tamanhos de microporos por NLDFT (e) e distribuição do volume de microporos em diferentes famílias (f).

Como os cátions TMAda⁺ atuam como OSDA da zeólita CHA, a análise da incorporação desses cátions durante o processo de cristalização permite obter uma compreensão dos mecanismos envolvidos nesse processo. A termogravimetria (TG na Figura 4a) e a suas curvas diferenciais (DTG na Figura 4b) das amostras tal como sintetizadas (TMAda⁺-CHA) descrevem um evento de perda de massa na faixa de 400 °C a 700 °C (devido à combustão do direcionador orgânico confinado na estrutura⁴¹). Portanto, a massa total perdida nessa faixa de temperaturas é associada à decomposição do OSDA ocluído nas cavidades CHA, ou seja, a evolução desse evento descreve a cinética de formação da zeólita. De fato, as mudanças observadas nessas curvas vão de encontro com o processo de cristalização uma vez que a perda de massa na faixa de 400 °C a 700 °C aumenta com o tempo de SAC.

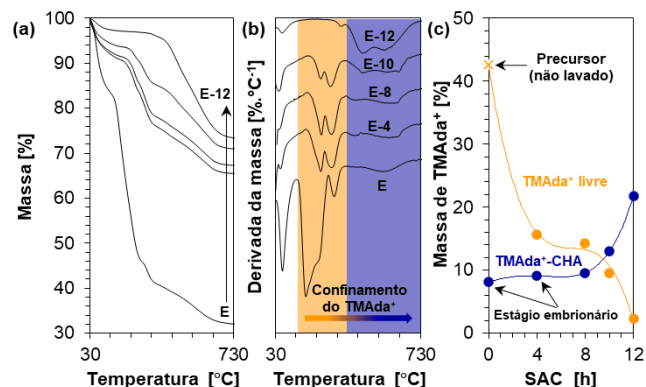


Figura 4. Termogramas das amostras contendo OSDA (não calcinadas) obtidas pelo SAC aplicado ao precursor evaporado (E): curvas TG (a), curvas DTG (b) e evolução da quantidade cátions TMAda⁺ incorporados em diferentes ambientes em função do tempo de SAC (c).

Enquanto o sólido ainda é amorfo (amostra E por exemplo), a decomposição dos cátions TMAda⁺ em um ambiente não confinado é evidente em temperaturas menores e se torna menos expressiva com o progresso da cristalização (Figura 4c). Assim, atribui-se a decomposição observada em temperaturas abaixo dos 400 °C à combustão de cátions TMAda⁺ com menor interação com o sólido, ou seja, aqueles inseridos em mesoporos, microporos extragrandes ou ainda interagindo com a superfície externa do precursor amorfo (11). Considerando essas constatações, baseado nos resultados anteriores, apesar de ainda se apresentar como amorfo pela difratometria de raios-X, a amostra E é uma zeólita chabazita embrionária, pois apresenta uma pequena quantidade de TMAda⁺ ocluída em microporos da família I.

O precursor E é um sólido com alta ordem local que contém unidades embrionárias da zeólita CHA, o qual pode ser convertido em uma zeólita completamente cristalizada após 12 h de tratamento térmico com vapor d'água. Apesar da crescente cristalinidade e microporosidade durante o processo de SAC, os resultados de ²⁷Al NMR mostraram que a ordem local nas unidades T está presente antes dessa etapa (conforme mostrado para a amostra E-c na Figura 5c). Isso mostra que a preparação do precursor zeolítico é crucial no desenvolvimento desse ordenamento local. A evaporação de água da mistura reacional líquida P combina processos simultâneos de envelhecimento e secagem, promovendo a nucleação das unidades primárias e secundárias de construção, como as unidades TO₄ e anéis isolados.

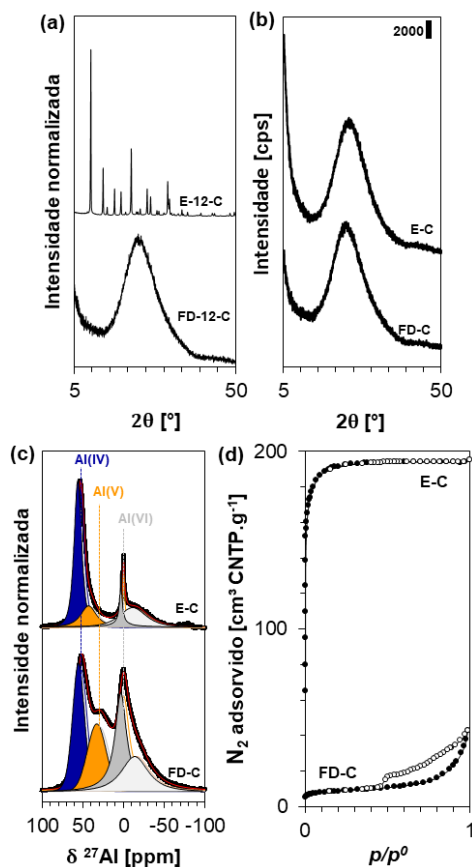


Figura 5. Difratogramas de raios-X dos sólidos coletados após 12h de SAC com os precursores E e FD (a), espectros de ^{27}Al NMR (b) e isotermas de fisissorção de N_2 (c) dos precursores E-C e FD-C.

Através da rota secundária (Rota 2 na Figura 1), a água foi removida da mistura reacional pelo processo de liofilização, que consiste em congelar a água presente e removê-la por sublimação. Isso resultou no precursor liofilizado FD que foi submetido a um processo SAC nas mesmas condições descritas anteriormente. Após as 12 h de tratamento com vapor d'água, o sólido formado (FD-12C) estava ainda completamente amorfo, conforme mostrado pelo seu difratograma de raios-X (Figura 5a). Isso confirma que, apesar de por essa técnica ambos precursores (E e FD) terem a mesma característica (Figura 5b), esses precursores tem diferentes capacidades de serem transformados em uma estrutura perfeitamente cristalina. Conforme enunciado anteriormente, isso deriva da ordem local das unidades TO_4 , o que de fato se confirma ao se comparar os espectros de ^{27}Al NMR dos precursores E-C e FD-C (Figura 5c). A amostra liofilizada apresenta um espectro com três sinais bastante largos atribuídos a 3 diferentes espécies de alumínio: Al(VI) em 0 ppm, Al(V) em 28 ppm e Al(IV) em 50 ppm, sendo a contribuição das espécies de alumínio tetraédrico 26% da área total do espectro. Adicionalmente, considerando a posição do sinal relativo ao Al(IV), o ângulo das ligações T-O-T podem ser estimados em $160,2^\circ$ (Tabela 2) (12).

Tabela 1. Parâmetros estruturais obtidos pelos espectros de ^{27}Al NMR.

Amostra	FD-C	E-C
Al de rede [%]	26	43
Posição do sinal dos Al(IV) [ppm]	51,9	52,7
ângulo T-O-T [°]	160,2	158,6

Finalmente, fica comprovado que o aquecimento durante a remoção de água para preparação do precursor seco na síntese da CHA por SAC é uma etapa determinante na formação de uma zeólita chabazita embrionária que pode ser rapidamente convertida numa estrutura completamente crescida, o que se deve ao ordenamento local gerado por esse processo. Esses resultados demonstram que as condições de preparação do precursor devem ser racionalizadas da mesma maneira que as condições de cristalização do precursor.

Conclusões

A cinética de cristalização de um precursor seco de zeólita CHA contendo o direcionador de estrutura TMAda^+ assistida por vapor d'água foi monitorada a 160°C . Foi constatado que uma CHA completamente cristalizada pode ser obtida através desse precursor de gel seco no período de 12 h. Análises espectroscópicas e texturais revelaram que a rápida formação da zeólita se dá devido à presença de unidades de CHA embrionária no precursor, as quais são formadas somente quando a água é removida da mistura reacional por uma etapa de evaporação. Ao contrário, quando a preparação do precursor seco se dá por liofilização, há baixo ordenamento local e a formação de unidades de CHA embrionária não é possível, impedindo a cristalização da zeólita. Essas descobertas enfatizam a necessidade de se racionalizar a preparação de precursores zeolíticos, sendo a obtenção de um precursor de gel seco contendo uma zeólita embrionária etapa fundamental para reduzir o tempo e a energia necessária na etapa de cristalização da zeólita, o que produz novas diretrizes para a preparação de outras estruturas de maneira barata, rápida e eficiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio financeiro concedido pela bolsa do processo 2022/10732-8.

Referências

- Pereira, T. C. P.; Vieira, J. V. R.; da Cunha, C. H. F.; Mizuno, S. C. M.; Carvalho, Y. O.; Faheina, T.; Picinini, M.; Blanco, A. L.; Tello, A. C. M.; Urquieta-Gonzalez, E. A.; Lopez-Castillo, A.; de Lima, A. M.; Santos, J. B. O.; Bueno, J. M. C. Conversion of Methane to Methanol over Cu-MAZ (Zeolite Omega): An Oxygen-Free Process Using

H₂O and CO₂ as Oxidants. *Appl. Catal. B* **2024**, *342*, 123370.

2. Silva, L. L.; Florindo, B. R.; Catuzo, G. L.; Zapelini, I. W.; Cardoso, J. V. S.; Luna, F. M. T.; Cavalcante, C. L.; Martins, L. Investigation of the Secondary Porosity in Ill-Crystallized or Desilicated ZSM-5 Zeolites and Its Performance on MTH Reaction. *Mol. Catal.* **2022**, *529*, 112557.

3. Olsbye, U.; Svelle, S.; Bjørgen, M.; Beato, P.; Janssens, T. V. W.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5810–5831.

4. Zones, S. I.; Van Nordstrand, R. A. Novel Zeolite Transformations: The Template-Mediated Conversion of Cubic P Zeolite to SSZ-13. *Zeolites* **1988**, *8*, 166–174.

5. Debost, M.; Klar, P. B.; Barrier, N.; Clatworthy, E. B.; Grand, J.; Laine, F.; Brázda, P.; Palatinus, L.; Nesterenko, N.; Boullay, P.; Mintova, S. Synthesis of Discrete CHA Zeolite Nanocrystals without Organic Templates for Selective CO₂ Capture. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 23697–23701.

6. Xu, W.; Dong, J.; Li, J.; Li, J.; Wu, F. A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *10*, 755.

7. Guo, X.; Deng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Facile Synthesis of Hierarchically Mesoporous Silica Particles with Controllable Cavity in Their Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26*, 702–708.

8. Mozgawa, W.; Jastrzębski, W.; Handke, M. Vibrational Spectra of D4R and D6R Structural Units. *J. Mol. Struct.* **2005**, *663–664*, 670.

9. Flanigen, E. M.; Khatami, H.; Szymanski, H. A. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. In *Advances in Chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, **1974**; Vol. *101*, pp 201–229.

10. Lippmaa, E.; Samoson, A.; Mägi, M. High-Resolution ²⁷Al NMR of Aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1730–1735.

11. Wang, L.; Zhu, D.; Wang, J.; Cui, W.; Han, J.; Li, B.; Fan, D.; Tian, P.; Liu, Z. Embryonic Zeolite-Assisted Synthesis of SSZ-13 with Superior Efficiency and Their Excellent Catalytic Performance. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 15238–15245.

12. Haw, K. G.; Goupil, J. M.; Gilson, J. P.; Nesterenko, N.; Minoux, D.; Dath, J. P.; Valtchev, V. Embryonic ZSM-5 Zeolites: Zeolitic Materials with Superior Catalytic Activity in 1,3,5-Triisopropylbenzene Dealkylation. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4307–4313.