

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP



Instituto de Química



UNICAMP

Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas - GPMMM



1150059497



IQ

T/UNICAMP M873s

200413409

Dissertação de Mestrado

**Síntese e Caracterização de
Titanoaluminofosfatos Mesoporosos,
*meso-TAPO***

Silvia Fernanda Moya

Orientação: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Campinas, SP

Julho/ 2003



UNIDADE	<u>1 Or</u>
Nº CHAMADA	<u>11/11</u>
V	EX
TOMBO BC/	<u>59407</u>
PROC.	<u>16.117-04</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>11,00</u>
DATA	<u>13.9.04</u>
Nº CPD	

Bib. 11 2017-24

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

M873s

Moya, Silvia Fernanda

Síntese e caracterização de titanoaluminofos-
fatos mesoporosos. meso-Tapo / Silvia Fernanda
Moya. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Heloise de Oliveira Pastore.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Química.

1. Peneiras moleculares. 2. Titânio.
3. Aluminofosfatos. 4. Estrutura mesoporosa.
I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Universidade
Estadual de Campinas. III. Título

Dedico esta Dissertação a

Pedro Ricchini Villalobos, meu companheiro e meu amor, por estar sempre ao meu lado e nunca me deixar abater;

aos meus pais, **Maria Elisabete** e **Sérgio** sem os quais a realização desta dissertação jamais seria possível;

e aos meus irmãos **Sarah** e **Gabriel**.

Agradecimentos

O desenvolvimento deste Trabalho não teria sido possível sem a colaboração de inúmeras pessoas, a quem eu gostaria de agradecer:

À **FAPESP**, pelo financiamento deste trabalho.

À **Professora Heloíse de Oliveira Pastore**, por sua orientação e pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Prof. Leonardo Marchese**, da Università del Piemonte Orientale "Amedeo Avogadro" - Itália, e à doutora **Enrica Gianotti**, Università degli Studi di Torino - Itália, pelas medidas de espectroscopia por reflectância difusa sob vácuo;

Ao **Prof. Fred Yukio Fujiwara**, do IQ – UNICAMP, pelo apoio na realização das medidas de ressonância magnética nuclear de ^{31}P e ^{13}C no estado sólido e na interpretação dos resultados;

À **Prof. Rosane A. S. San Gil**, IQ – UFRJ, pelas medidas de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al no estado sólido.

Aos **amigos do Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPMMM)**: Ângela, Artur, Elen, Erica, Guilherme, Gustavo, Juan, Silviane, Valquírio e Maurício pelo ótimo ambiente de trabalho, por toda a ajuda, pelas discussões e idéias relacionadas com o trabalho (ou não!) e, principalmente pela amizade.

Aos **técnicos e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP**, que auxiliaram direta e indiretamente na realização deste trabalho, em especial a André e Isabel (CPG), Cláudio, Fontana e Marco (Vidraria), Raquel (Difratometria de raios X), Sônia (Ressonância), Cássia, Gustavo e Fabiana (Análises Térmicas), Cláudia (UV-Vis), Helena (ICP), Ledenice, Neusa, Toninho, Nelson, Rosemary, Elaine, Cláudio, Lúcia e Dara (Biblioteca) e Paula (Xerox).

Aos mais que amigos **Saulo, Nara, Ivan, Thiago, Chang, Magoo, Virgu, Perfil, Pinguim, Pipoca, Júlio, Isabel e Túlio** e a todos que a falta de espaço, no papel e não na memória, me limita o registro;

À **família Villalobos** pelo apoio e carinho;

Ao **Instituto de Química da UNICAMP** pelas oportunidades...

Silvia Fernanda Moya

Formação

Pós-Graduação

2001 - Presente data - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP -
Campinas - SP - Mestrado em Química de Materiais com enfoque em
materiais nanoestruturados aplicados à catálise, cujo título é Síntese e
Caracterização de titanoaluminofosfatos mesoporosos, *meso*-TAPO.

Superior

1995 - 2000 Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas
SP - Bacharelado Pleno em Química.

Secundário

1992 - 1994 Fundação Educacional de Primeiro e Segundo Grau
Dr.Raul Bauab - Jaú. (Qualificada como auxiliar técnico em química)

Pesquisa Acadêmica

Mestrado no Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas,
sob orientação da Prof^a. Dra Heloise Pastore enfocando a obtenção de
materiais nanoestruturados aplicados à catálise.

Iniciação científica no grupo do Profa. Dr. Lúcia H. B. Baptisttela entre
março de 1997 e agosto de 1998 em projeto de estudo de rota sintética
de intermediários com esqueletos tetraidrofurânicos com atividade
citotóxica e anti-viral.

Cursos e Congressos

XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais CBECIMAT, Novembro 2002 – Painel - “Síntese e Caracterização de Titanioaluminofosfatos Mesoporosos, *meso*-TAPO, a influência do pH”.

25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de caldas, Maio 2002 - Painel - “Síntese e Caracterização de Titanioaluminofosfatos Mesoporosos”.

21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de caldas, Maio 1998 - Painel - “Utilização de PCC suportado em reações de epoxidação seletiva”.

Curso “Relação Estrutura - Atividade Biológica”. Ministrado pelo Prof. Dr. Elieser J. Barreiro (UFRJ) - 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de caldas, Maio 1997

Atividades

Extracurriculares

Representante discente junto à Congregação do Instituto de Química - UNICAMP, 1998

Vice-Presidente do Centro Acadêmicos de Estudos da Química - CAEQ, Instituto de química - UNICAMP, 1996.

Representante discente junto a Comissão de Segurança do Instituto de Química - Unicamp, 1995.

Atividades

Profissionais

Docente das disciplinas de Química – ensino médio – e profissional responsável pelos Laboratórios de ensino do Curso e Colégio “Academia Horácio Berlinck” – Jau, 1999 – 2000.

Síntese e Caracterização de Titanoaluminofosfatos Mesoporosos, *meso*-TAPO.

Resumo

Palavras-chave: titânio, aluminofosfatos, estrutura mesoporosa

O objeto desta Dissertação é a síntese e caracterização de peneiras moleculares de titanoaluminofosfatos com estrutura hexagonal mesoporosa, *meso*-TAPO. Visando a obtenção destes materiais, duas rotas experimentais foram investigadas, obtidas a partir de testes experimentais que pré-determinaram as condições iniciais de hidrólise da fonte de titânio utilizada, o isopropóxido de titânio.

Em ambas as rotas de síntese, utilizou-se como agente direcionador de estrutura o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em presença de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). O agente direcionador orgânico da estrutura dos compósitos obtidos nas duas rotas foi removido através de extração Soxhlet com solução diluída de isopropilamina em etanol, seguida de calcinação.

A primeira rota utilizou isopropóxido de alumínio como fonte deste elemento. Dois parâmetros experimentais foram estudados: o pH, que adquiriu valores entre 10,5 e 11,5, e a razão molar TiO_2/Al_2O_3 , cujos valores variaram na faixa entre 0,03 e 0,14.

A segunda rota investigou a síntese de titanoaluminofosfatos de estrutura análoga, porém utilizando uma fonte inorgânica para os íons alumínio, o sulfato de alumínio. Os mesmos parâmetros experimentais explorados na primeira rota foram avaliados neste sistema.

A caracterização dos sólidos obtidos foi realizada pelas técnicas de difratometria de raios X, análise elementar, espectroscopia por reflectância difusa na região do UV-Vis, espectroscopia de absorção no infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{27}Al , ^{31}P e ^{13}C e microscopia eletrônica de transmissão.

A mesoestrutura hexagonal foi evidenciada nos sólidos recém sintetizados, em ambos os sistemas estudados, pela presença de dois sinais de difração na região de ângulos pequenos, característica de canais em empacotamento hexagonal. Testes de estabilidade estrutural a altas temperaturas mostram que os materiais obtidos com fonte inorgânica de alumínio são mais estáveis em relação aos preparados a partir de alcóxidos metálicos.

O método de inserção dos íons titânio (IV) na estrutura explorado nesta Dissertação, a adição de ácido peroxítânico ao gel de síntese, resulta em sítios isolados deste íon na estrutura inorgânica, como evidenciado pela técnica de espectroscopia na região UV-Vis.

Esta característica, aliada à maior facilidade e menor custo de síntese introduzido pelo uso de precursores inorgânicos de alumínio, potencializam as possibilidades de uso deste material como catalisador em reações redox.

Synthesis and Characterization of Mesoporous Titaniumaluminumphosphates, *meso*-TAPO

Abstract

Key words: titanium, aluminumphosphates, mesoporous structure

The aim of this Dissertation is the synthesis and characterization of molecular sieves with an inorganic titaniumaluminumphosphates framework and a mesoporous structure. For the synthesis of such materials, two experimental approaches were investigated, based on previous experiments that determined the initial parameters for the hydrolysis of the titanium source, titanium isopropoxide.

For both synthetic routes the templating agent of choice was cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAOH). The organic templating agent for the composites obtained in both synthetic routes was removed through Soxhlet extraction from diluted isopropylamine-ethanol solution, followed by calcining.

The first synthetic route studied used aluminum isopropoxyde as the source for such element. Two experimental parameters were investigated: the pH, acquiring values in the range between 10.5 and 11.5, and the $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio, varying between 0.03 and 0.14.

The second experimental strategy investigated the synthesis of analogous titaniumaluminumphosphates utilizing an inorganic source for the aluminum ions, namely aluminum sulfate.

The characterization of the solids obtained in this work was performed by X ray diffractometry, elemental analysis, diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, infrared absorption spectroscopy, ^{27}Al , ^{31}P and ^{13}C solid state nuclear magnetic resonance and transmission electron microscopy.

The hexagonal mesostructure was characterized in the as-synthesized solids, for both synthetic strategies, by the presence of two diffraction signal in the small angle region characteristic of a hexagonal packed channel structure.

The method of insertion for titanium (IV) in the inorganic framework was investigated in this Dissertation. The addition of peroxytitanic acid to the synthesis gel results in incorporation of titanium in isolated sites in the inorganic framework, as suggested by UV-Vis spectroscopy data.

Such features, in association with a simpler experimental procedure and low cost introduced by the use of inorganic aluminum precursors, set these materials as a potential catalyst for redox reactions.

Índice

Resumo	xi
Abstract	xiii
Índice	xv
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxiii
1. Introdução	1
1.1 Peneiras Moleculares	1
1.1.1 Os Zeólitos	2
1.1.2 As Peneiras Moleculares de Aluminofosfatos	4
1.2 Peneiras Moleculares Mesoporosas	6
1.2.1 A Síntese de Aluminofosfatos Mesoporosos	9
1.2.2 Peneiras Moleculares de Titânio	12
1.2.3 A incorporação de titânio (IV) na síntese de aluminofosfatos.	16
2. Objetivos	18
3. Procedimento Experimental	19
3.1 Síntese de Titanoaluminofosfatos	19
3.1.1 Série I	19
3.1.1.1 Hidrólise Ácida do Isopropóxido de Titânio	19
3.1.1.2 Hidrólise Básica do Isopropóxido de Titânio	21
3.1.2 Série II	21
3.1.3 Série III	22
3.1.3.1 Na Presença de isopropanol	22
3.1.3.2 Ausência de isopropanol como solvente	23
3.1.4 Série IV	24
3.2 Tratamentos pós-síntese	27
3.2.1 Extração do agente direcionador	27
3.2.2 Calcinação	27
3.3 Caracterização	28

3.3.1	Análise Elementar (AE)	28
3.3.2	Difratometria de Raios X (DRX)	28
3.3.3	Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) na região do UV-Vis	28
3.3.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	29
3.3.5	Análise Termogravimétrica	29
3.3.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de sólidos de ^{27}Al , ^{31}P e ^{13}C	29
3.3.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão	30
3.3.8	Adsorção de Nitrogênio	30
4.	Resultados e Discussão	31
4.1	Aspectos Importantes na Obtenção de Aluminofosfatos	31
4.1.1	Hidrólise e Condensação dos precursores	31
4.1.1.1	Alcóxidos de alumínio	31
4.1.1.2	Precursores inorgânicos de alumínio	32
4.1.1.3	Alcóxidos de Titânio (IV)	33
4.2	Aspectos Gerais da Síntese de meso-TAPO	33
4.3	Série I	37
4.3.1	Hidrólise Alcalina do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$	37
4.3.2	Hidrólise Ácida do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$	42
4.3.3	Remoção do agente direcionador de síntese	45
4.4	Série II	51
4.5	Série III	54
4.5.1	Sínteses realizadas utilizando-se isopropanol como solvente	55
4.5.1.1	Conclusões Parciais	59
4.5.2	Sínteses realizadas na ausência de isopropanol como solvente	60
4.6	Série IV	67
4.7	Análise Elementar por Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-AES)	75
4.8	Análise Termogravimétrica	80
4.9	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido	84
4.9.1	Ordem a Curta Distância em Aluminofosfatos	84
4.9.1.1	Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al – MAS RMN ^{27}Al	85
4.9.1.2	Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P - MAS RMN	86
4.9.2	Ressonância Magnética Nuclear – CP-MAS RMN ^{13}C	90

4.10 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – Modos Reticulares	91
4.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão	92
4.12 Adsorção de Nitrogênio	94
5. Conclusões	97
6. Bibliografia	99

Lista de Figuras

Figura 1: A família das peneiras moleculares.	1
Figura 2: a. silicatos, b. aluminossilicatos e c. aluminofosfatos. A acidez dos zeólitos aparece quando C^+ na estrutura 2b é o próton.	5
Figura 3: Família M41S: a. hexagonal, b. cúbica e c. lamelar.	6
Figura 4: Representação dos mecanismos de formação do MCM-41.	8
Figura 5: Perfis de difração de raios X característicos das mesoestruturas dos materiais da família M41S.	35
Figura 6: Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma de raios X: I) mesoestrutura hexagonal (H) e II) estrutura de poros não paralelos (P).	36
Figura 7: Comparação entre os padrões de difração de raios X das amostras obtidas pela da Série I de experimentos, com a hidrólise alcalina do $Ti(OPr^i)_4$. O gráfico em barras corresponde aos sinais de difração referentes a bohemita.	38
Figura 8: Comparação entre os espectro de reflectância difusa das amostras da Série I de síntese, obtidas com a hidrólise alcalina do $Ti(OPr^i)_4$. A linha pontilhada corresponde ao espectro de reflectância da fase anatase de óxido de titânio.	40
Figura 9: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos obtidos a partir da Série I de experimentos com a hidrólise ácida do $Ti(O-Pr^i)_4$. O gráfico em barras corresponde aos sinais de difração referentes a bohemita.	42
Figura 10: Comparação entre os espectro de reflectância difusa das amostras da Série I de síntese, obtidas com a hidrólise ácida do $Ti(OPr^i)_4$.	43
Figura 11: Comparação entre os difratogramas dos sólidos obtidos através da Série I de experimentos, após a extração Soxhlet.	47
Figura 12: Espectros de DRS-UV-Vis das amostras obtidas pela Série I, após extração Soxhlet.	48
Figura 13: Espectros FTIR do sólido 101: (A) recém sintetizado; (B) extraído.	48
Figura 14: Espectro FTIR do sólido 101 após processo de extração Soxhlet seguido de calcinação.	49
Figura 15: Difratogramas de raios X dos sólidos 101 e 107 após processo de extração Soxhlet seguido de calcinação.	50
Figura 16: Espectro DRS-UV-Vis do sólido 101 após processo de extração Soxhlet seguido de calcinação.	51

Figura 17: Estrutura molecular do $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3\text{acac}]$.	52
Figura 18: Comparação entre os padrões de difração dos sólidos 201 e 202, recém sintetizados.	53
Figura 19: Comparação entre os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos sólidos 201 e 202, recém sintetizados.	54
Figura 20: Comparação entre os padrões de difração dos sólidos 301, 302 e 303, recém sintetizados.	55
Figura 21: Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos 301, 302 e 303, recém preparados.	56
Figura 22: Espécie do tipo peroxo formada por metais de transição dos grupos IV – VI.	57
Figura 23: Comparação entre os padrões de difração de raios X do sólido 303: (A) após extração Soxhlet em solução de isopropilamina; (B) após calcinação.	58
Figura 24: Comparação entre os espectros de reflectância difusa, obtidos na região do UV-Vis do sólido denominado 303: (A) após processo de extração Soxhlet em solução de isopropilamina; (B) após calcinação.	59
Figura 25: Comparação entre os padrões de difração dos sólidos recém sintetizados obtidos pela Série III de experimentos modificada.	61
Figura 26: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 10,50.	62
Figura 27: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 11,50.	62
Figura 28: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos materiais submetidos à extração Soxhlet em solução de isopropilamina.	63
Figura 29: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos materiais submetidos à extração Soxhlet em solução de isopropilamina e posterior processo de calcinação.	64
Figura 30: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 10,50, após processo de extração Soxhlet.	65
Figura 31: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 11,50, após processo de extração Soxhlet.	66

- Figura 32:** Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 10,50, após processo de extração Soxhlet, seguido de calcinação. 66
- Figura 33:** Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 11,50, após processo de extração Soxhlet, seguido de calcinação. 66
- Figura 34:** Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos recém sintetizados obtidos pela Série IV de experimentos. 68
- Figura 35:** Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos submetidos ao processo de extração Soxhlet. 69
- Figura 36:** Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos calcinados. 69
- Figura 37:** Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos recém sintetizados obtidos pela Série IV de experimentos. 70
- Figura 38:** Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos submetidos à extração Soxhlet. 71
- Figura 39:** Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos extraídos e calcinados. 72
- Figura 40:** Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos obtidos pela Série IV submetidos a tratamento térmico a 973 K. 73
- Figura 41:** Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos obtidos pela Série IV de experimentos, após tratamento térmico a 973 K. 73
- Figura 42:** Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos recém sintetizados obtidos pela Série IV de experimentos, degaseadas a 423 K por uma hora, sob vácuo. 75
- Figura 43:** Comportamento da incorporação de titânio nas amostras preparadas em função da fonte de alumínio e do pH. A linha reta indica a situação onde $X_{Ti}(\text{sólido}) = X_{Ti}(\text{gel})$, isto é, todos os elementos são incorporados ao sólido. 80
- Figura 44:** Curvas termogravimétricas de materiais recém sintetizados: (A) amostra 312 e (B) amostra 403. 81
- Figura 45:** Curvas termogravimétricas de materiais submetidos à extração Soxhlet: (A) amostra 312 e (B) amostra 403. 83

- Figura 46:** Espectros de MAS-RMN ^{27}Al dos sólidos 402, 403 e 404, após extração Soxhlet e calcinação. 85
- Figura 47:** Espectros de MAS-RMN ^{31}P para os sólidos: (A) 312, 314 e 315 recém sintetizados; (B) 402. * correspondem a bandas laterais. 87
- Figura 48:** Espectros de MAS-RMN ^{31}P dos sólidos: (A) sólido 402 tratado termicamente a 973 K; (B) sólido 402 calcinado a 833 K; (C) sólido 403 calcinado a 833 K. 89
- Figura 49:** Espectros de MAS-RMN ^{31}P dos materiais obtidos pela Série III de experimentos, extraídos e calcinados 773 K. 89
- Figura 50:** Espectro de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada, MAS-RMN ^{13}C , para a amostra 402, recém preparada. Os números presentes acima de cada pico no espectro é correspondente à numeração dos átomos de carbono marcados na representação do cátion CTA⁺. 90
- Figura 51:** Espectro FTIR obtido em dispersão de KBr 1 % para o sólido 402: (A) recém sintetizado; (B) calcinado. 91
- Figura 52:** Exemplos de padrões de MET de materiais mesoestruturados: A) MCM-41, arranjo hexagonal; B) Aluminofosfato lamelar. 93
- Figura 53:** Micrografia obtida de TEM para a amostra 402 tratada a 973 K (A); e ampliação de pequena parte da micrografia mostrando o arranjo hexagonal remanescente (B). 94
- Figura 54:** Isoterma de adsorção de N_2 , amostra 402, calcinada a 560° C. Triângulos preenchidos correspondem à curva referente ao processo de adsorção. 95

Lista de Tabelas

Tabela 1: Razões molares dos óxidos e demais constituintes do sistema no gel de síntese, usando sempre $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,27$.	25
Tabela 2: Parâmetros de obtenção dos materiais obtidos nas Séries I a IV.	26
Tabela 3: Dados de organização da mesoestrutura e espaçamento interplanar obtidos dos difratogramas das amostras recém sintetizadas obtidas na Série I com hidrólise alcalina do $Ti(OPr^i)_4$.	38
Tabela 4: Dados de organização da mesoestrutura e espaçamento interplanar das amostras recém sintetizadas obtidas na Série I com hidrólise ácida do $Ti(OPr^i)_4$.	43
Tabela 5: Dados de organização da mesoestrutura e espaçamento interplanar obtidos dos difratogramas das amostras que foram submetidas à extração Soxhlet.	47
Tabela 6: Dados de organização da mesoestrutura e espaçamento interplanar das amostras recém sintetizadas obtidas na Série II.	53
Tabela 7: Dados de organização da mesoestrutura e espaçamento interplanar das amostras recém sintetizadas obtidas na Série III com hidrólise ácida do $Ti(OPr^i)_4$.	56
Tabela 8: Dados de organização da mesoestrutura e espaçamento interplanar das amostras recém sintetizadas obtidas na Série III com hidrólise ácida do $Ti(OPr^i)_4$, onde o procedimento de síntese do TAPO foi realizado na ausência de isopropanol.	61
Tabela 9: Dados de difratometria de raios X para as amostras obtidas pela Série III de experimentos: recém sintetizadas, extraídas, calcinadas a 773 K.	64
Tabela 10: Dados de difratometria de raios X para as amostras recém sintetizadas, obtidos pela Série IV de experimentos.	68
Tabela 11: Dados de difratometria de raios X para as amostras obtidas pela Série IV de experimentos: recém-sintetizadas, extraídas, calcinadas a 833 K e tratadas termicamente a 973 K e 1073 K.	70
Tabela 12: Fração molar de titânio nos titanoaluminofosfatos, da Série III, no gel de síntese e no sólido e as razões molares entre os elementos constituintes da matriz inorgânica.	75
Tabela 13: Fração molar de titânio nos titanoaluminofosfatos, da Série IV, no gel de sínteses e no sólido e as razões molares entre os elementos constituintes da matriz inorgânica.	73

Tabela 14: Dados de porcentagem de perda de massa para as amostras recém preparadas e extraídas, Série III.	82
Tabela 15: Dados de perda de massa (%) para as amostras da Série IV.	83
Tabela 11: Resultados obtidos das análise de adsorção de N ₂ da amostra 402, calcinada a 833 K.	96

1. Introdução

1.1 Peneiras Moleculares

As peneiras moleculares constituem uma família de materiais porosos que possuem estrutura rígida, formada por canais e cavidades de dimensões bem definidas. Devido às suas características estruturais, tais materiais têm como propriedades troca iônica, capacidade de adsorção reversível e difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino [1].

As peneiras moleculares podem ser obtidas em diversas composições e, geralmente, são formadas pela união dos átomos constituintes da estrutura ao redor de um agente direcionador, que pode ser um sal de amônio quaternário, um cátion hidratado, uma molécula orgânica ou um arranjo de moléculas orgânicas. A Figura 1 apresenta uma classificação para a família das peneiras moleculares segundo sua composição [2].

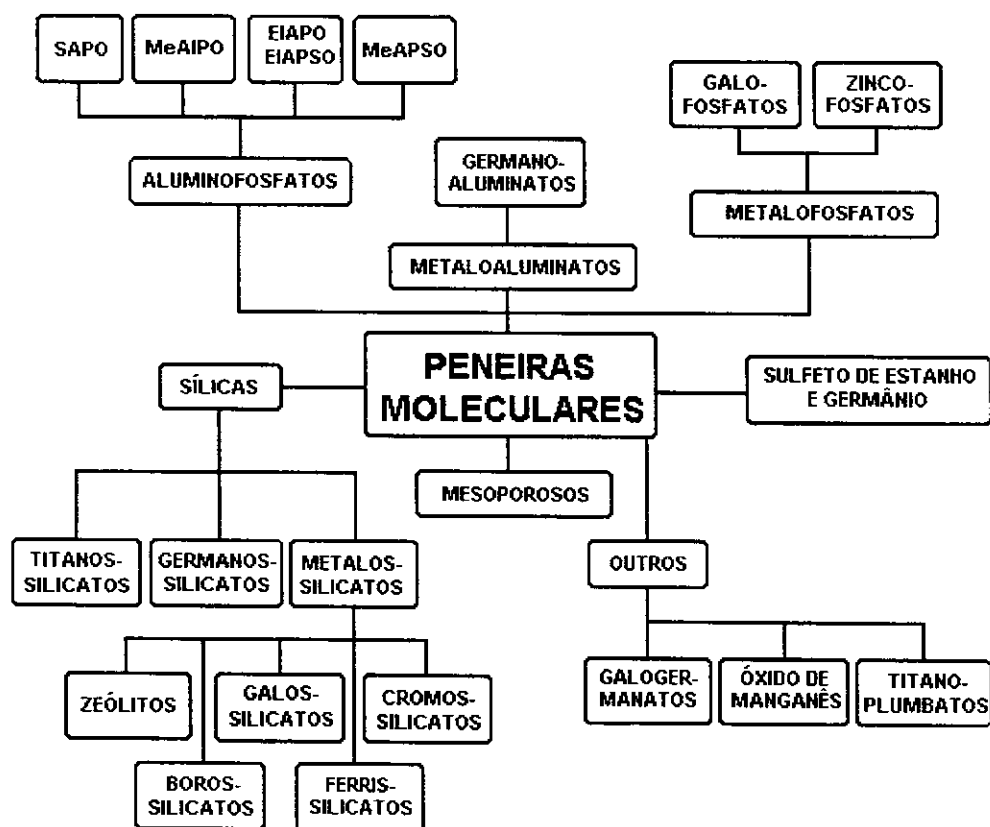


Figura 1: A família das peneiras moleculares [3].

1.1.1 Os Zeólitos

Dentre as peneiras moleculares, os mais importantes representantes são os zeólitos (do grego *zein*, que ferve; e *lithos*, rocha). Os zeólitos são uma classe de aluminossilicatos cristalinos, com fórmula estrutural $M_{2/n}O, Al_2O_3, xSiO_2, yH_2O$, onde M é um cátion de valência n e $x \geq 2$. São caracterizados por estruturas negativamente carregadas, constituídas a partir de unidades tetraédricas TO_4 (onde T indica um átomo Al ou Si em coordenação tetraédrica), que se organizam tridimensionalmente formando canais ou cavidades, definidos cristalograficamente e de dimensões moleculares. Outra característica importante desta classe de materiais é a grande área superficial interna [1, 2].

Muitas estruturas pertencentes a esta classe ocorrem como minerais naturais, entretanto, são as variedades sintéticas que possuem maior utilização em escala industrial. Sua estrutura regular criada pela presença de poros e canais pode ser preenchida por moléculas de água, cátions compensadores de carga ou outras moléculas atuando como convidadas na estrutura hospedeira do zeólito, conferindo características de peneiras moleculares a tais materiais pela capacidade de promover separação seletiva de substâncias acessíveis ao interior da estrutura. O acesso às cavidades é feito através de janelas que possuem diâmetro variando de 5 a 10 Å [2].

A presença de átomos de alumínio na estrutura gera uma carga residual que é compensada por cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou íons H^+ que atuam como contra-íons da estrutura. Além disso, a presença de moléculas de água que possuem mobilidade no interior da estrutura proporciona propriedades de troca iônica e de desidratação ao material. Ainda, o zeólito em sua forma ácida, ou seja, quando o cátion de compensação é o H^+ , possui acidez de Brønsted, que possibilita a utilização dos zeólitos como catalisadores heterogêneos ácidos.

Devido à sua estrutura de poros bem definida e das características citadas, materiais zeolíticos apresentam três principais aplicações: como adsorventes, catalisadores e trapeadores de íons. Para ilustrá-las, podemos citar adsorção seletiva de poluentes, de água em secagem de gases, como aditivos de detergentes livres de fosfatos e como catalisadores em processos petroquímicos (craqueamento catalítico, hidrocrackeamento, aumento na octanagem de combustíveis); processos nos quais os substratos possuem diâmetro cinético inferior a 10Å [4]. Outras numerosas aplicações, como no tratamento de águas, no tratamento de efluentes nucleares, como aditivos de

comida para animais ou na melhoria de solos, também têm sido desenvolvidas [5]. O interesse na síntese desses materiais nos últimos sessenta anos advém de suas propriedades e aplicações citadas acima.

Os aluminossilicatos zeolíticos são geralmente sintetizados sob condições hidrotérmicas a temperaturas que variam de temperaturas próxima a ambiente até 300°C, a partir de géis precursores heterogêneos, que consistem de uma fase líquida alcalina, como fonte de íons OH⁻ que favorecem a dissolução das espécies reativas precursoras, e uma fase sólida [6].

Há um grande número de variáveis que podem influenciar a síntese dos zeólitos. Dentre tais fatores, podemos citar os mais importantes como sendo:

- i. a natureza dos precursores dos átomos formadores da estrutura;
- ii. pH de síntese;
- iii. fonte de cátions de compensação de carga;
- iv. grau de diluição;
- v. presença de aditivos;
- vi. composição da mistura reacional;
- vii. presença de etapa de envelhecimento;
- viii. temperatura e tempo de cristalização.

As primeiras sínteses foram realizadas na presença de bases minerais, porém a introdução de bases contendo nitrogênio, como cátions alquilamônio na mistura reacional, foi um marco na síntese de materiais porosos. Novas estruturas tipicamente zeolíticas ("zeotypes") foram obtidas, sem, no entanto, qualquer análogo estrutural aos aluminossilicatos conhecidos até então. A partir daí, e também da utilização de novos agentes mineralizantes, como o íon fluoreto, F⁻, no lugar do íon hidróxido, puderam ser desenvolvidas novas famílias de materiais como os aluminofosfatos microporosos ou materiais derivados, obtidos a partir da introdução de diferentes elementos químicos na rede cristalina [5]; o que torna estes sistemas especialmente interessantes, pois tais substituições podem gerar centros ativos com diferentes forças ácidas, podendo ocasionar variações na atividade e seletividade do catalisador.

A busca por novos catalisadores zeolíticos objetiva o uso da cavidade de forma a imobilizar cada molécula de um substrato na posição apropriada para romper somente a

ligação química necessária para formar o produto esperado, originando assim, materiais com altíssimas atividade e seletividade em reações específicas [7].

Além da preocupação com o desenvolvimento de materiais com diferentes composições, procura-se também, desde a década de 50, materiais com maiores janelas de acesso a o interior das estruturas, o que permitiria a extensão do uso das peneiras moleculares em processos que utilizam moléculas mais volumosas. Segundo a IUPAC, há três grupos de materiais porosos de acordo com seu diâmetro de poro (d) [8, 9].

- (i) materiais microporosos ($d < 2,0$ nm)
- (ii) mesoporosos ($2,0$ nm $< d < 50,0$ nm)
- (iii) macroporosos ($d > 50,0$ nm)

Muitos esforços têm sido envidados no desenvolvimento de materiais que combinem poros uniformes na faixa da mesoporosidade com as propriedades estruturais específicas, o que permitiria o desenvolvimento de novos processos envolvendo moléculas maiores que não são processadas em peneiras moleculares convencionais.

1.1.2 As Peneiras Moleculares de Aluminofosfatos

A divulgação da síntese das primeiras peneiras moleculares baseadas em aluminofosfatos, denominadas $ALPO_4$, ocorreu em 1982. Desde então essas peneiras ficaram conhecidas por existirem em uma grande variedade de estruturas e posteriormente diversidade de composições devido a incorporação de metais na estrutura. Os aluminofosfatos possuem estruturas formadas pelo encadeamento de tetraedros $[AlO_4]^-$ e $[PO_4]^+$ de forma alternada. No tetraedro $[AlO_4]^-$ o átomo de alumínio, trivalente, está ligado a quatro átomos de oxigênio, originando uma carga residual negativa na estrutura. Por outro lado, o tetraedro $[PO_4]^+$ possui um átomo de fósforo pentavalente, ligado a quatro átomos de oxigênio, resultando novamente numa carga residual positiva. Com a ligação dos tetraedros para a formação da rede inorgânica, geram-se estruturas de aluminofosfatos eletricamente neutras (Figura 2c). Em virtude desta eletroneutralidade do esqueleto inorgânico, os aluminofosfatos não apresentam as propriedades de troca iônica e acidez de Brønsted característica dos zeólitos, Figura 2b, mas apresentam boa capacidade de adsorção e fraca acidez, de Lewis, resultante de defeitos na rede cristalina.

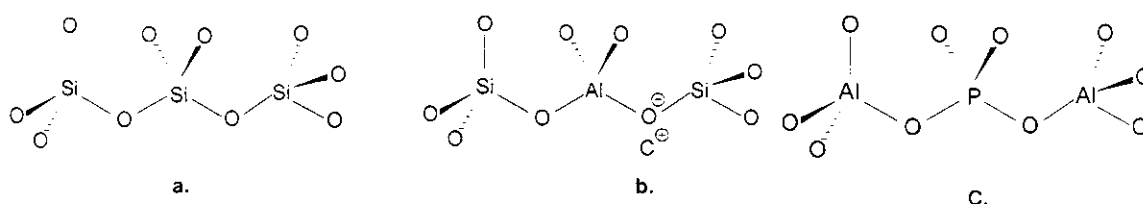


Figura 2: a. silicatos, b. aluminossilicatos e c. aluminofosfatos. A acidez dos zeólitos aparece quando C^+ na estrutura 2b é o próton [10].

Assim, as aplicações dos aluminofosfatos estariam limitadas ao uso como suportes de catalisadores ou como adsorventes, em virtude da sua alta área superficial, ou em reações que exigissem sítios catalíticos de baixa acidez.

Em vista de tais limitações, grandes esforços têm sido empreendidos na tentativa de melhorar a acidez dos AIPO. As rotas mais bem sucedidas foram aquelas que se valeram da introdução de heteroelementos na rede dos aluminofosfatos, via substituição isomórfica (substituição de um elemento da rede por outro elemento no mesmo sítio, com a mesma geometria), dando origem aos aluminofosfatos substituídos.

A incorporação de silício na estrutura dos aluminofosfatos originou os silicoaluminofosfatos (SAPO) e entre 1986 e 1987, foi divulgada a síntese dos metaloaluminofosfatos (MeAPO), com estruturas que continham Al, P e cátions metálicos (Me = Mg, Mn, Fe, Co e Zn). Flaningen e colaboradores [11] descreveram, no período entre 1986 e 1988, a incorporação dos elementos As, Be, B, Ga, Li, Ti (normalmente representados por EI) originando as peneiras moleculares do tipo EIAPO. As peneiras moleculares do tipo MeAPO e EIAPSO, resultam da presença de cátions metálicos (Me) e dos elementos (EI) em adição aos átomos de Al e P na estrutura, podendo ter até seis elementos diferentes formando a estrutura cristalina.

Os esforços no desenvolvimento da acidez nos AIPO, através da substituição isomórfica de heteroelementos na rede cristalina, acabaram levando à obtenção de seis novas estruturas zeolíticas, sem análogos nos AIPO ou nos zeólitos, demonstrando que a introdução do elemento alterou significativamente a natureza química da rede inorgânica bem como sua interação com o direcionador, permitindo a formação de novas estruturas [12].

Novos materiais tipo AIPO, SAPO, MeAPO MeAPSO, etc., têm sido relatados constantemente na literatura [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

Aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos cristalinos, análogos de zeólitos, têm extrema importância em catálise heterogênea. Como exemplo, aluminofosfatos contendo metais de transição na rede (V, Cr, Mn, Co) podem ser usados para várias reações de oxidação de alcanos, cicloalcanos ou fenóis; silicoaluminofosfatos substituídos com metais de transição são eficientes catalisadores para a conversão do metanol [22].

1.2 Peneiras Moleculares Mesoporosas – Aspectos Gerais

Até a década de 1990, conheciam-se materiais com diversas composições, com forças ácidas moduláveis de acordo com os diferentes elementos inseridos na matriz inorgânica, via substituição isomórfica, e com diâmetros de poros na região de microporosidade.

A rigor, o diâmetro de poros máximo que se conhecia até então era o do zeólito Y, natural ou sintético, cujas janelas de acesso às cavidades possuem diâmetro de 0,8 nm. Desde 1950, quando esse zeólito foi sintetizado pela primeira vez, foi reconhecida a necessidade de que os processos intrazeolíticos, altamente seletivos, se tornassem acessíveis para moléculas de dimensões maiores do que a dos poros do zeólito Y.

Foi somente em 1992 que as primeiras peneiras moleculares mesoporosas foram descritas na literatura por Beck e colaboradores [23, 24].

A família M41S (Mobil 41 Synthesis) é composta por três únicos membros, cujas estruturas estão representadas na Figura 3. O diâmetro dos poros destes materiais, que podem ser ajustados de 1,8 a 20,0 nm, tem uma distribuição de tamanho tão estreita quanto a dos zeólitos.

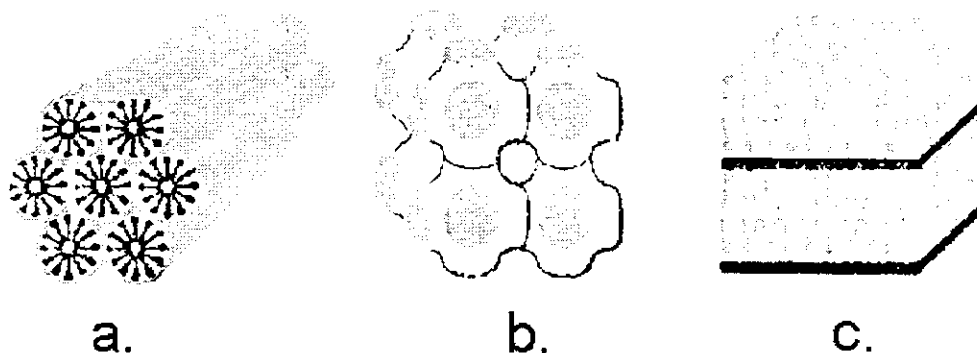


Figura 3: Família M41S: **a.** hexagonal, **b.** cúbica e **c.** lamelar [25].

O MCM-41 (Figura 3a) apresenta um arranjo hexagonal de tubos monodimensionais, o MCM-48 (Figura 3b) possui uma estrutura tridimensional cúbica e a fase lamelar (Figura 3c) tem estrutura bidimensional.

A família original M41S é constituída de materiais silícicos, que foram sintetizados pela combinação apropriada das quantidades de sílica, um haleto de alquilamônio quaternário, uma base e água, sob condições hidrotérmicas. Aluminossilicatos foram obtidos pela adição de fonte de íons alumínio à mistura reacional. Desta forma, originaram-se materiais mesoporosos com empacotamento hexagonal de canais monodimensionais, híbridos organo-inorgânicos que após processo de calcinação, que proporciona a queima do direcionador orgânico, deixando os cilindros inorgânicos desobstruídos em um arranjo hexagonal [26, 27].

Para a obtenção de cada uma dessas mesofases existe uma importante relação entre a concentração relativa do direcionador orgânico e da fonte de átomos formadores da estrutura, no caso dos materiais da família M41S, sílica. Esta relação determinará o arranjo micelar formado pela organização das moléculas de surfactante e, portanto a estrutura do material obtido [28, 29].

Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar a formação das diferentes mesofases. A fase hexagonal, é, sem dúvida, a mais estudada. Os principais mecanismos de formação dessa mesofase são o mecanismo de formação via cristal líquido conhecido como LCT (*Liquid Crystal Template*), desenvolvido pelos pesquisadores da Mobil que primeiramente reportaram essa classe de materiais e o mecanismo cooperativo, proposto por Firouzi e colaboradores [30].

Os pesquisadores da Mobil propuseram o mecanismo LCT, baseados na similaridade entre as organizações líquido-cristalinas, isto é, fases liotrópicas de surfactantes e os materiais da família M41S [26, 27]. Desta forma, os aluminossilicatos precursores ocupariam o espaço entre a fase liotrópica de cristal líquido previamente existente e depositados sobre este arranjo micelar, como pode ser observado pela representação da Figura 4. Os componentes inorgânicos, que são negativamente carregados nos altos valores de pH em que se processa a síntese, interagem preferencialmente com os grupos amônio da cabeça polar do surfactante e acabam condensando-se em uma fase contínua sólida. No entanto, tal mecanismo não convenceu a comunidade científica uma vez que as concentrações de surfactante usadas nas sínteses encontram-se muito abaixo da concentração micelar crítica para a formação da

fase hexagonal e os valores de pH onde as sínteses são realizadas não eram próprios para a condensação dos silicatos [31].

Firouzi e colaboradores mostraram que a solução micelar de surfactante é transformada na fase hexagonal em presença de ânions silicato. Os íons silicato são trocados com os ânions haleto, contraíons do surfactante, para formar uma fase de silicato ao redor das micelas cilíndricas. Esta fase exibe comportamento muito semelhante aos sistemas liotrópicos típicos, exceto pela concentração de surfactante que é muito menor nos géis de reação para a formação do MCM-41 e os contraíons silicato que são reativos [32]. No aquecimento da fase constituída entre as micelas cilíndricas e os íons silicato ocorre a formação irreversível de MCM-41. A representação deste mecanismo pode ser observada na Figura 4.

Trabalhos recentes em nosso grupo de pesquisa [29, 33] mostram que os dois mecanismos discutidos podem ocorrer de acordo com as concentrações de surfactante e silicato presentes no sistema e que a natureza da composição da mistura reacional também pode alterar o produto formado, mesmo em uma composição relativamente constante [34].

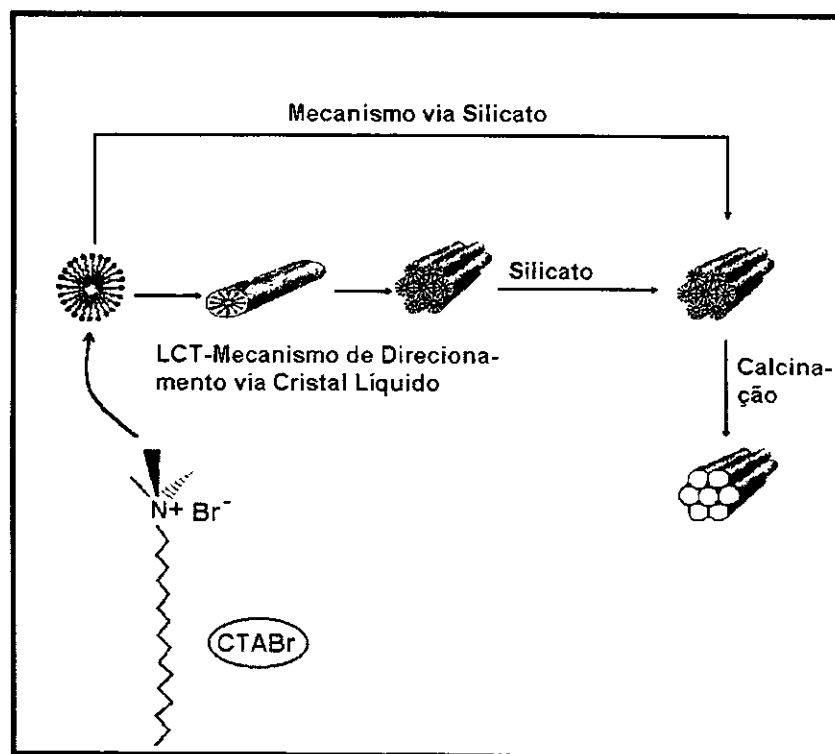


Figura 4: Representação dos mecanismos de formação do MCM-41.

Devido ao grande interesse em materiais com maior tamanho de poros, a maioria dos pesquisadores tem dado atenção ao preparo de materiais porosos com composições variadas de óxidos, mas não existem muitos estudos a respeito de materiais à base de aluminofosfatos [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43].

1.2.1 A Síntese de Aluminofosfatos Mesoporosos

A maior parte das rotas sintéticas investigadas até o momento para obtenção de aluminofosfatos mesoporosos levou à obtenção de materiais lamelares, cuja estrutura sofre colapso frente aos tratamentos para a remoção do agente direcionador orgânico. As poucas estruturas com arranjo hexagonal de mesoporos obtidas também não apresentam boa estabilidade perante os tratamentos pós síntese [38, 39, 42, 43, 44].

Diferentemente dos aluminofosfatos microporosos, que possuem uma estrutura regular de AlPO_4 , constituída de tetraedros $[\text{AlO}_4]^-$ e $[\text{PO}_4]^+$ perfeitamente alternados, os aluminofosfatos mesoporosos não-cristalinos não apresentam essa regularidade a curta distância. Nestes sólidos a razão molar P/Al pode ser maior ou menor que 1, e o elemento alumínio pode ser freqüentemente encontrado em coordenação maior que 4. Uma razão para este fato pode ser resultado de uma estrutura inorgânica que não está totalmente condensada, na qual átomos de fósforo e alumínio estão coordenados a espécies terminais OH, OH_2 ; fornecendo materiais instáveis termicamente.

Sayari e colaboradores [35] foram os primeiros a descrever aluminofosfatos mesoporosos na literatura, com estrutura lamelar. O material foi obtido a partir de alumina, ácido fosfórico e dodecilamina (como direcionador).

O procedimento desenvolvido por Feng e colaboradores [40] descreveu a obtenção de aluminofosfatos com estrutura hexagonal em presença de íons fluoreto, isopropóxido de alumínio e ácido fosfórico. O tratamento pós-síntese empregado consiste extração do direcionador em meio alcóolico após tratamento em água deionizada. Este trabalho foi o primeiro a descrever um tratamento de remoção do direcionador de aluminofosfato diferente da calcinação.

Zhao e colaboradores [41, 42] realizaram suas sínteses a partir de hidróxido de alumínio, ácido fosfórico e cloreto de cetiltrimetilamônio, como direcionador. Este grupo também confirmou a presença de estrutura hexagonal. O agente direcionador da estrutura

foi removido por calcinação sob fluxo de oxigênio. Foi o primeiro grupo a introduzir um heteroelemento na síntese, no caso o silício.

O procedimento proposto por Kimura e colaboradores [37] foi o primeiro procedimento de síntese descrito que não parte de um gel. Este grupo também identificou a fase hexagonal. O direcionador orgânico, no caso o cloreto de cetiltrimetilamônio, CTAC, também foi removido por calcinação.

Outra rota sintética foi proposta por Perez e colaboradores [45] que partiram de uma solução preparada a partir da dissolução de fosfato de alumínio hidratado ($\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em ácido fluorídrico, seguida da adição de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e TMAOH. Obtiveram materiais com estrutura cúbica e lamelar. Este trabalho propõe a remoção do agente direcionador por calcinação o por troca iônica com cloreto de amônio sob refluxo.

Kapoor e colaboradores [46] descreveram a síntese de aluminofosfatos e titanoaluminofosfatos através de uma pequena modificação do método de síntese proposto por Feng [40], baseada na inversão da ordem de adição dos ácidos. Obtiveram materiais com estrutura hexagonal. A fonte de átomos de titânio utilizada foi o isopropóxido de titânio. A remoção do agente direcionador é feita por calcinação que promove o colapso do arranjo hexagonal dos canais da estrutura.

Descrições de sínteses de aluminofosfatos mesoporosos também foram recentemente realizadas por Fröba e colaboradores [47, 48]. No trabalho publicado no ano de 2001 [47] o grupo reporta a síntese em meio não aquoso. O isopropóxido de alumínio é dispersado em solução de ácido fosfórico onde o solvente é o etanol, e a água está presente em pequenas quantidades. Em seguida, uma solução do direcionador em etanol é adicionada ao gel. Este foi o primeiro trabalho que utilizou-se de alquilaminas primárias de cadeia longa como direcionadores para a obtenção de mesofases. Os materiais obtidos apresentam estrutura de poros não paralelos mesmo antes de submetidos aos tratamentos pós-síntese, que constituem-se de repetidas extrações em meio ácido utilizando-se metanol como solvente. O relato mais recente, publicado no ano de 2002 [48] apresenta a utilização de um único precursor de síntese para os elementos fósforo e alumínio, um complexo de fórmula $[\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{HCl})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4]_4$, pouco estável em meio aquoso, sendo novamente utilizado como solvente o etanol. Esta rota de obtenção de aluminofosfatos também não fornece materiais com organização hexagonal dos mesoporos após o tratamento hidrotérmico.

Também no de 2001, nosso Grupo de Pesquisa relatou a síntese de aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos mesoporosos com arranjo hexagonal de canais [49]. Tais materiais foram obtidos a partir de géis reacionais compostos de isopropóxido de alumínio e ácido fosfórico como fontes dos elementos alumínio e fósforo, respectivamente. No caso dos magnesoaluminofosfatos utilizou-se como fonte desse metal alcalino terroso o acetato de magnésio. Em ambos os casos, o brometo de cetiltrimetilamônio foi o agente direcionador da estrutura. Os materiais apresentados neste trabalho foram obtidos em condições de tratamento hidrotérmico e a temperatura ambiente, numa faixa de concentrações de íons magnésio que variou entre 0 e 0,015 (razão molar MgO/Al_2O_3) e com diferentes quantidades de direcionador de estrutura no gel de síntese, quantidades essas que adquiriram valores de 0,11, 0,50 e 1,02 (razão molar CTAB/Al), cujo valor de 0,50 é o limite mínimo de concentração de CTAB necessário para formação da estrutura hexagonal no sistema estudado.

No entanto, como mencionado anteriormente, os aluminofosfatos não mostraram-se estáveis frente à maioria dos tratamentos pós síntese comumente utilizados para a remoção do agente direcionador orgânico do interior dos canais.

A utilização da calcinação direta, método eficiente para a remoção da parte orgânica de materiais silícicos, não pode ser utilizado como método para remoção do agente direcionador no caso de materiais com estrutura de aluminofosfatos, pois resulta no completo colapso estrutural ocasionado pela forte interação da estrutura inorgânica pouco polimerizada dos AIPO com cátion CTA^+ do agente direcionador [50]. No trabalho desenvolvido por Pastore e colaboradores [49], foi proposto um procedimento de remoção do direcionador orgânico que envolve extração alcalina em solução de *n*-butilamina/etanol, que faz a troca iônica de parte do material orgânico ocluído nos poros da estrutura. Apesar de ser menos eficiente e não retirar totalmente o direcionador ocluído nos poros, o método de extração com solvente tem a vantagem da preservação da mesoporosidade, impedindo a degradação da estrutura [49]. Para eliminação completa do direcionador, procedeu-se ao processo de calcinação.

Aluminofosfatos mesoporosos substituídos têm sido constantemente relatados na literatura, sendo que o primeiro material foi obtido por Zhao e colaboradores [42], que introduziu o silício como heteroelemento. Desde então vários outros grupos de pesquisa têm descrito procedimentos de síntese para obtenção de *meso*-SAPO [51, 52]. Da mesma forma que os materiais descritos nas várias publicações do pesquisador Zhao, o grupo de Yuan [51] sintetizou *meso*-SAPO a partir de misturas reacionais constituídas de hidróxido

de alumínio, ácido fosfórico e tetraetilortossilicato, como fonte dos elementos alumínio, fósforo e silício, respectivamente, utilizando brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador da estrutura. Este último grupo citado também obteve cobaltoaluminofosfatos substituindo a fonte de silício pela fonte de íons cobalto, cloreto de cobalto. Os materiais obtidos neste trabalho apresentaram estrutura de poros não paralelos.

As sínteses de *meso*-SAPO relatadas por Pastore e colaboradores diferem das demais pela fonte de alumínio utilizada na composição do gel de síntese, neste caso o sulfato de alumínio. Também a fonte de silício foi variada entre sílica pirolisada e tetraetilortossilicato. Foi observado que materiais obtidos a partir de tetraetilortossilicato apresentam estruturas de empacotamento hexagonal de canais melhor organizados que os preparados a partir de sílica pirolisada.

Foram reportados também procedimentos de obtenção de materiais com estruturas de vanadoaluminofosfato [53] e manganoaluminofosfato [54]. Ambos os materiais foram preparados a partir de hidróxido de alumínio, ácido fosfórico e como fonte de vanádio e manganês foram utilizados sulfato de vanádio triidratado e cloreto de manganês, respectivamente.

Assim, existe grande interesse na obtenção de aluminofosfatos mesoporosos que combinem o potencial catalítico apresentado acima com poros maiores, possibilitando a conversão catalítica de moléculas de maior diâmetro cinético. Durante a última década vários materiais tem sido sintetizados (análogos aos materiais da família M41S [55]) com estrutura lamelar, hexagonal e de poros aleatoriamente arranjados. No entanto, nas fases não lamelares, que são as mais promissoras do ponto de vista do potencial catalítico, o grau de ordenamento da estrutura é menor quando comparado aos silicatos mesoporosos sendo também são materiais mais difíceis de serem obtidos [47].

1.2.2 Peneiras Moleculares de Titânio

Dentre a grande diversidade estrutural e de composição química que pode ser encontrada nas estruturas tipicamente zeolíticas, podemos citar a titanossilicalita-1 (TS-1), um material altamente rico em sílica com estrutura análoga à do zeólito ZSM-5, cujo código de estrutura é MFI. Desde que sua síntese foi reportada pela primeira vez, pelos laboratórios Enichen [56] em 1981, cresceu o interesse da comunidade científica mundial em catalisadores zeolíticos redox para oxidações seletivas em condições suaves. A TS-1

apresenta ótimas propriedades de seletividade e atividade catalítica em processos de oxidação de fenol [57], olefinas a epóxidos [58] e alcanos a álcool e cetonas [59, 60, 61], usando peróxidos, a temperaturas relativamente baixas.

Os sítios redox ativos, presentes neste material situam-se no interior da cavidade zeolítica e sua acessibilidade às moléculas do reagente, conseqüentemente sua atividade catalítica e seletividade, depende do diâmetro do poro de entrada do canal zeolítico. Para a TS-1 foi relatado que somente moléculas com diâmetro cinético menor ou igual a 5,5 Å podem efetivamente reagir [62].

O TS-1 pode ser sintetizado por três diferentes métodos [63]: o primeiro procedimento emprega alcóxidos de silício e titânio como fonte destes elementos; o segundo envolve um passo adicional de formação de peroxititanatos pela reação do alcóxido de titânio com peróxido de hidrogênio; o terceiro método envolve a coprecipitação de TiO_2 - SiO_2 em solução aquosa de tetrapropilamônio.

Titanossilicalita-2 (TS-2), um material de composição e comportamento catalítico similares aos do TS-1 foi sintetizada por Kumar e colaboradores [64, 65]. TS-2 é um análogo estrutural do zeólito ZSM-11, que possui topologia MEL, cujo agente direcionador é o hidróxido de tetrabutílamônio, é preparada por métodos semelhantes aos do titanossilicalita-1. Essa estrutura é constituída por canais monodimensionais cujas janelas de acesso são circundadas por dez átomos T (10 MR, de T = Si ou Ti), de mesma magnitude que as janelas do TS-1.

Outro titanossilicato da família dos sólidos desordenados é o Ti-ZSM-48, com topologia análoga ao zeólito ZSM-48. Sua preparação envolve a coprecipitação de óxidos de titânio e silício em presença de 1,8-octanodiamina, como agente direcionador da estrutura [66]. Este foi o primeiro titanossilicato de estrutura diferente às dos zeólitos ZSM-5 e ZSM-11.

Um outro titanossilicato, Ti-BEA, de propriedades catalíticas interessantes, foi primeiramente reportado por Corma e colaboradores em 1996 [67]. Este material, de estrutura análoga à do zeólito beta (BEA), e constituído de um sistema de poros tridimensionais contendo poros com aberturas compostas por anéis de doze átomos T (12 MR), é altamente rico em sílica. O tamanho do poro é da ordem de 7 Å. Devido a este sistema de poros maiores que os apresentados pelos TS-1 e TS-2, o Ti-BEA é mais ativo em processos de oxidação que envolvam alquenos cíclicos e alcanos ramificados em presença de peróxido de hidrogênio aquoso. Também são observadas maiores seletividade e atividade catalítica na presença de hidroperóxidos orgânicos. No caso de

Ti-Al-BEA, isto é, titanossilicato-beta com alumínio também incorporado na rede, existem sítios ácidos de Brönsted, tornando este material um catalisador bifuncional de propriedades ácidas e redox [68], que promovem efeito de diminuição na atividade e seletividade deste catalisador, levando à formação de produtos laterais na oxidação de alcenos. Devido a este fato, foram grandes os esforços que resultaram no desenvolvimento do análogo zeolítico Ti-BEA, livre de alumínio estrutural.

A necessidade de catalisadores com poros de variadas dimensões e ambientes de coordenação dos centros cataliticamente ativos com geometria diferente à tetraédrica levou ao desenvolvimento de uma nova família de titanossilicatos, conhecidos com ETS (Engelhard Titanium Silicate) [69, 70]. O ETS-10, membro mais conhecido desta família, possui íons Ti (IV) em coordenação octaédrica que são ligados a tetraedros SiO₄ através de pontes de oxigênio. A carga negativa gerada na estrutura é compensada por cátions Na⁺ e K⁺ que atuam como contraíons. É considerado um material com poros grandes (ainda na faixa de microporosidade), cuja estrutura contém sistema janelas constituídas por doze átomos T (12 MR) com octaedros TiO₆ que não ficam expostos às superfícies dos canais [70, 71] é constituída por dois polimorfos, denominados polimorfo tetragonal **A** e polimorfo monoclinico **B**.

O ETS-4, patenteado em 1990 [72], é um material de poros considerados pequenos, com cerca de 4 Å de diâmetro possui estrutura similar à do mineral zorita [73]. Este material contém cadeias de ligações O – Ti (IV) – O nas quais o titânio está coordenado à cinco ou seis átomos de oxigênio, onde dois tipos de canais foram identificados: um com uma abertura de 12 MR e o outro com abertura de menor tamanho, constituído de 8 MR. Porém este material apresenta baixa estabilidade térmica, devido às ligações do tipo de hidrogênio que ocorrem no interior dos poros, fazendo com que a água faça parte da estrutura ao longo de todo o sistema de canais [74].

Existem ainda mais três estruturas de titanossilicatos constituídas de silício tetraédrico e titânio pentacoordenado, cujas denominações são: AM-1 (Aveiro-Manchester estrutura número 1), AM-18 [73] e JDF-L1 (Jilin Davy Faraday Layered Solid Number 1) [75]. Este último contém átomos de titânio pentacoordenados em uma única estrutura lamelar tetragonal com um centro não simétrico, cujos íons Ti (IV) formam uma pirâmide de base quadrada, onde os vértices da sua base são ligados a tetraedros SiO₄, formando a lamela. Esta estrutura, compartilha juntamente com o material denominado AM-1 uma composição que pode ser escrita como Na₄Ti₂Si₈O₂₂.4H₂O [73].

Ainda no âmbito dos materiais microporosos encontram-se importantes representantes de peneiras moleculares com titânio incorporado na estrutura nas famílias dos aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos.

Krishnasamy e colaboradores reportaram em 1995 [76], a síntese de dois titanoaluminofosfatos microporosos de estruturas análogas ao AIPO-5 e AIPO-11. Tais materiais foram preparados a partir de um gel de composição R: $x\text{TiO}_2$: Al_2O_3 : P_2O_5 : $40\text{H}_2\text{O}$, onde R é trietilamina ou tripropilamina para a topologia AFI (aluminofosfato five) e dibutilamina ou dipropilamina para a AEL (aluminofosfato eleven); o valor de x variou de 0,02 a 0,125. Para obtenção de ambos os materiais utilizou-se como fonte dos elementos constituintes da rede isopropóxido de alumínio, ácido fosfórico e tetrabutóxido de titânio. Esses materiais foram testados em reações de hidroxilação de fenol, as quais apresentaram boa seletividade na obtenção do catecol.

No mesmo ano, Tuel [77] relatou a síntese de um silicoaluminofosfato de topologia AFI, denominado TiAPSO-5. O material foi obtido a partir de um gel de composição semelhante aquela descrita anteriormente com a incorporação de sílica Ludox AS-40 na mistura reacional. Neste estudo, mostrou-se que o TiAPSO-5 é um catalisador ativo na oxidação do cicloexeno e que sua atividade está diretamente correlacionada com a natureza do peróxido utilizado.

Cheng e colaboradores [78], também reportaram a síntese de TAPO-5. No mesmo artigo este grupo descreve a síntese de um titanossilicoaluminofosfato com estrutura análoga a da peneira conhecida como VPI-5 (Virginia Polytechnic Institute). Para a síntese de ambos os materiais utilizou-se como fonte de alumínio, fósforo, titânio e silício, respectivamente pseudoboemita, ácido fosfórico, isopropóxido de titânio e tetraetilortossilicato.

Um titanossilicoaluminofosfato com estrutura da peneira molecular faujasita, TiAPSO-37 foi obtido sob condições hidrotérmicas pelo grupo de Tatsumi [79]. Este procedimento partiu de sílica Aerosil 200, bohemita Catapal B, ácido fosfórico e butóxido de titânio como fonte de silício, alumínio, fósforo e titânio, respectivamente.

São poucos os relatos na literatura que tratam sobre titanoaluminofosfatos mesoporosos.

O primeiro grupo a publicar a síntese desse material foi o de Kapoor e colaboradores [46]. A síntese relatada, adaptada de Feng e colaboradores [40], utilizou como materiais de partida isopropóxido de alumínio, ácido fosfórico e isopropóxido de

titânio como fontes de alumínio, fósforo e titânio, respectivamente, em presença de ácido fluorídrico. O direcionador orgânico utilizado foi o CTAB. A remoção do direcionador foi feita por calcinação direta. Nesse trabalho também são apresentados alguns testes catalíticos em reações de epoxidação, nos quais os titanoaluminofosfatos mostraram boa atividade.

Zhao e colaboradores [80] obtiveram em seu trabalho as três mesofases de titanolauminofosfatos: hexagonal, cúbica e lamelar. Tanto os reagentes como o agente direcionador utilizados foram os mesmos que na síntese de Kapoor [46]. A diferença entre os dois processos é a ausência de ácido fluorídrico na síntese descrita por Zhao. A remoção do direcionador foi realizada por calcinação direta e alternativamente por extração com solvente seguida de calcinação.

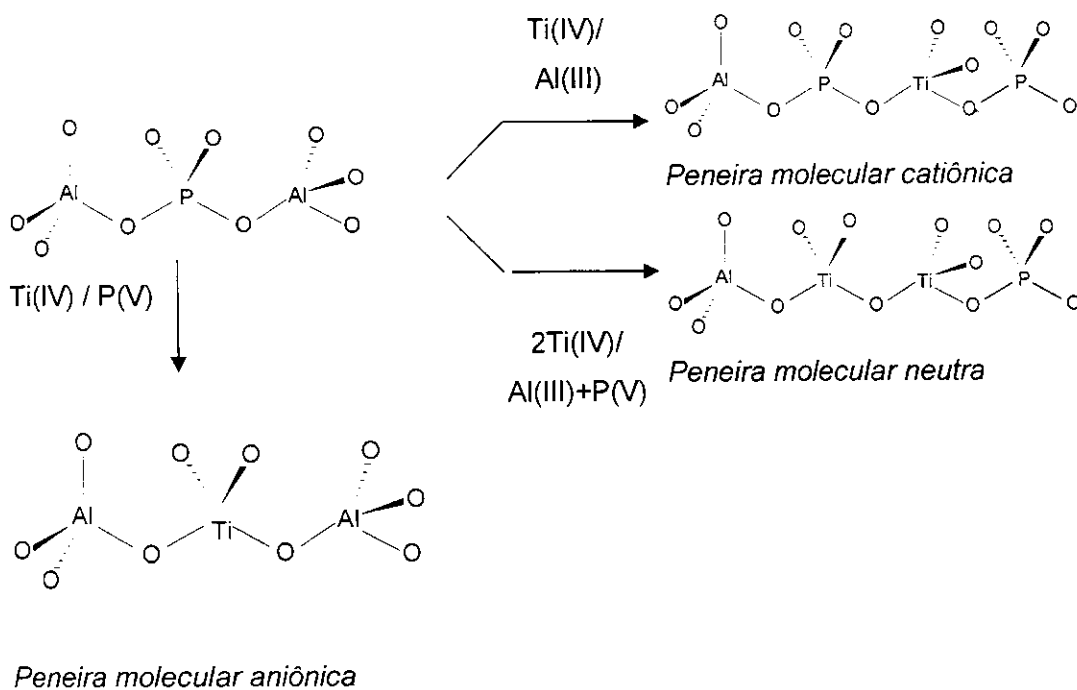
O trabalho aqui descrito foi iniciado após a primeira descrição de *meso*-TAPO na literatura, porém os materiais obtidos por aquele grupo não apresentavam boa estabilidade térmica, tendo sua estrutura parcialmente colapsada após o tratamento de remoção do agente direcionador, além de apresentarem pequena contaminação do sólido com fases indesejadas de óxido de titânio extra estruturais.

1.2.3 A incorporação de titânio (IV) na síntese de aluminofosfatos.

O titânio pode ser incorporado no esqueleto de aluminofosfatos em substituição isomórfica, isto é, em mesma geometria, a átomos de fósforo ou fósforo e alumínio simultaneamente, como ilustrado no Esquema 1. No entanto a substituição em sítios de alumínio, que originaria uma peneira molecular catiônica, também representada no Esquema 1, nunca foi observada.

A introdução de heteroelementos na rede dos ALPO, via substituição isomórfica, não é um processo trivial. A presença de dois átomos que podem ser substituídos e a possibilidade de expansão na coordenação tetraédrica do titânio, facilita a incorporação de átomos na estrutura porém dificulta o controle do processo. O principal problema a ser superado está relacionado com a facilidade de hidrólise do isopropóxido de titânio a seu óxido hidratado na presença de pequena quantidade de água [81]. A formação de óxido ou a formação de oligômeros com ligações Ti–O–Ti diminui a quantidade de Ti incorporado à rede inorgânica de ALPO e, conseqüentemente, a concentração de sítios ativos isolados no material.

Esquema 1



2. Objetivos

Este trabalho teve por objetivo a determinação de procedimentos reprodutíveis para a síntese de titanoaluminofosfatos com quantidades variadas de titânio e estrutural, somente em coordenação tetraédrica, sem a formação de fases espúrias de óxidos de titânio. Dados os problemas de estabilidade térmica dos materiais já preparados e descritos na literatura, interessava-nos preparar sólidos que pudessem ser calcinados para eliminação de quaisquer resíduos orgânicos sem completo colapso estrutural.

3. Procedimento Experimental

3.1 Síntese de Titanoaluminofosfatos

3.1.1 Série I

A **Série I** de sínteses, apresenta duas formas de hidrólise do alcóxido de titânio $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$; uma delas em meio ácido e a outra em meio alcalino. Estas duas formas de hidrólise foram estudadas a fim de determina-se as condições mais adequadas para obtenção de sólidos que não apresentassem espécies oligoméricas de óxido de titânio na rede inorgânica, ou mesmo espécies extra estruturais.

3.1.1.1 Hidrólise Ácida do Isopropóxido de Titânio

A uma massa de 26,0 g isopropóxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$, (Alfa Aesar, 98 %), pesada em balão de fundo redondo, em balança analítica (AE 200 Metler), adicionou-se isopropanol seco com peneira molecular tipo 4A ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Merck, p. a.), numa proporção de $2,0 \text{ cm}^3$ por g de isopropóxido de alumínio. Obteve-se assim uma suspensão que foi mantida sob atmosfera de argônio e agitação, à temperatura ambiente, durante 1 h. Após esse período, adicionou-se lentamente $69,0 \text{ cm}^3$ de uma solução $2,3 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido fosfórico (H_3PO_4 , Merck, 85 %), em água destilada, sendo a mistura resultante mantida sob agitação durante 2 h. Essa mistura foi denominada Suspensão 1.

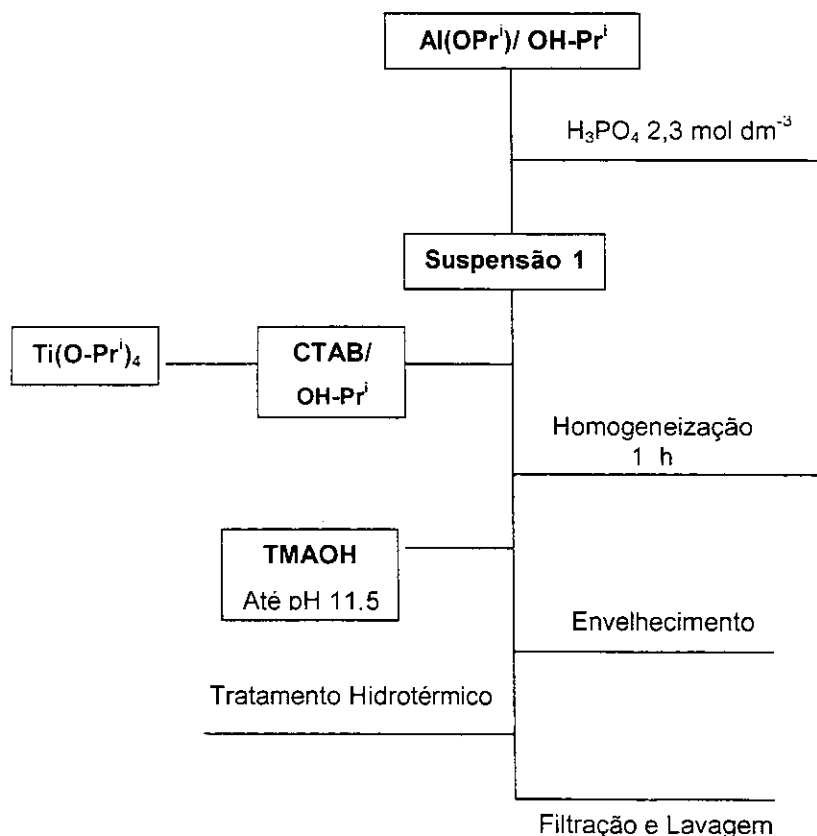
Em outro balão, sob atmosfera de argônio, foram adicionados a $10,0 \text{ cm}^3$ de isopropanol seco, 12,0 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, Alfa Aesar, 99 %), mantendo-se a suspensão resultante sob agitação, por um período de 1 h, para garantir-se a homogeneidade do sistema. Em seguida, adicionou-se lentamente $0,6 \text{ cm}^3$ de isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, Avocado, 97 %). A mistura obtida, Suspensão 2, foi lentamente adicionada à Suspensão 1. Após homogeneização do meio reacional resultante por aproximadamente uma hora, iniciou-se a adição de uma solução 25% m/m de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH, Alfa Aesar, 99,999 %) lentamente, até a obtenção de pH de 11,5 (aferido com Analyser pH300 e eletrodo de vidro comercial de dupla junção).

A mistura reacional sofreu tratamento de envelhecimento à temperatura ambiente por 48 h, sob agitação. Findo este período, a amostra foi dividida em três partes aproximadamente equivalentes:

- ⇒ A primeira parte foi transferida para um copo de Teflon[®], sendo este colocado em uma autoclave de aço inoxidável para tratamento hidrotérmico a 343 K, em estufa com circulação forçada de ar (Fanem 315SE) por um período de 48 h.
- ⇒ A segunda parte sofreu tratamento hidrotérmico por procedimento análogo a 423 K por um período de 48 h.
- ⇒ A terceira parte permaneceu à temperatura ambiente, sob agitação, também por 48h.

Ao final do tratamento hidrotérmico, resfriou-se a autoclave em banho de água corrente, sendo então aberta e o material obtido foi suspenso em 500 cm³ de água destilada. Em seguida, procedeu-se a filtração do sólido em funil de Büchner e à lavagem com água destilada para que o excesso do agente direcionador fosse retirado (o volume de água utilizado nunca foi menor que 5,0. 10³ cm³). O material foi seco ao ar.

O fluxograma a seguir traz a representação do procedimento experimental realizado para a hidrólise alcalina da fonte de titânio na Série I de experimentos.

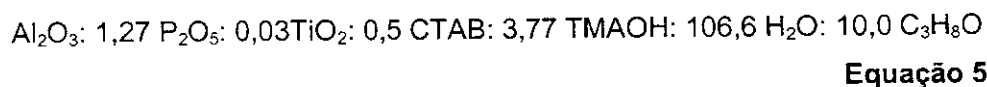


Fluxograma 1

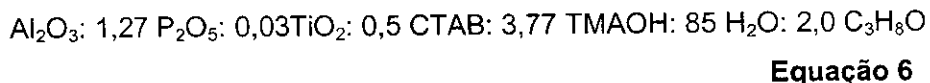
3.1.1.2 Hidrólise Básica do Isopropóxido de Titânio

O procedimento de síntese para a hidrólise básica do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, segue o procedimento descrito acima, diferenciando-se apenas pela obtenção de um meio alcalino através da adição de $5,0 \text{ cm}^3$ de TMAOH à suspensão de CTAB em isopropanol, na formação da Suspensão 2.

A composição geral das misturas reacionais obtidas na primeira Série de experimentos que resultaram nos materiais 102 a 108, é representada na Equação 5.



Para o material denominado 101, cujo procedimento experimental foi adaptado de Zhao e colaboradores [80], a composição do gel de síntese é dada pela Equação 6, abaixo.



Os detalhes das condições de cristalização de cada amostra sintetizada pela Série I podem ser observados nas Tabelas 1 e 2, no final da parte experimental.

3.1.2 Série II

Nesta Série de sínteses, a suspensão de isopropóxido de alumínio em isopropanol, Suspensão 1, foi preparada de acordo com o procedimento descrito no item 3.1.1.2.

A Suspensão 2, consistiu de uma dispersão de CTAB em isopropanol (1 cm^3 por g de surfactante) à qual adicionou-se acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, Planta Piloto – IQ-UNICAMP) até a obtenção de uma razão $\text{acacH}/\text{TiO}_2$ igual a 1,0. Em seguida, adicionou-se a essa suspensão $0,6 \text{ cm}^3$ de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ e $8,0 \text{ cm}^3$ de solução de TMAOH 25 %.

A mistura permaneceu sob agitação, em atmosfera de argônio, durante trinta minutos, após os quais foi lentamente adicionada por gotejamento à Suspensão 1. O pH da mistura reacional resultante foi ajustado a 11,5 com solução de TMAOH 25 % m/m,

sendo esta submetida a tratamento de envelhecimento a temperatura ambiente por períodos que variaram de 24 a 36 h. Ao final deste tratamento, procedeu-se a lavagem das amostras como indicado na seção 3.1.1.1.

A composição geral da mistura reacional pode ser representada pela Equação 7, abaixo.



Equação 7

3.1.3 Série III

Na **Série III** de experimentos, os íons titânio foram introduzidos na mistura reacional sob a forma de ácido peroxititânico, na presença e ausência de isopropanol como solvente.

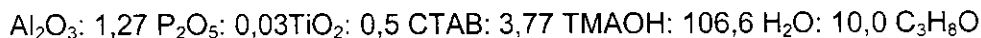
3.1.3.1 Na Presença de isopropanol

Preparou-se uma suspensão análoga à Suspensão 1 descrita no item 3.1.1.1. Em um segundo balão, a 10,0 cm³ de solução de ácido fosfórico (2,3 mol dm⁻³), adicionou-se 6,0 cm³ de isopropóxido de titânio. A seguir, adicionou-se a este balão peróxido de hidrogênio (H₂O₂, Merck, 30 %) até a obtenção de uma razão H₂O₂/TiO₂ igual a 4, resultando em uma solução vermelha de ácido peroxititânico que foi mantida sob agitação durante 2 h.

Após este período, tal solução foi adicionada lentamente à suspensão 1. À mistura resultante, adicionou-se CTAB sólido, 12,0 g, e manteve-se a mistura sob agitação durante 1 h. A mistura reacional teve seu pH ajustado a 11,5 através da adição de solução de TMAOH 25 % m/m.

O gel de síntese obtido foi dividido em três partes: a primeira parte envelhecida por 24 h a temperatura ambiente; a segunda parte foi submetida a tratamento hidrotérmico a 343 K durante 24 h e a terceira parte foi também submetida a tratamento térmico a 343 K porém, por um período de 48 h. Ao final dos tratamentos hidrotérmicos e a temperatura ambiente, procedeu-se a lavagem das amostras como indicado na seção 3.1.1.1.

A composição geral da mistura reacional pode ser representada pela Equação 8, abaixo.



Equação 8

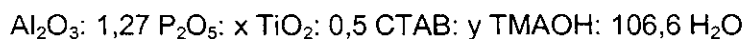
3.1.3.2 Ausência de isopropanol como solvente

A 58,0 cm³ de água destilada adicionou-se, lentamente, 26,0 g de Al(OPrⁱ)₃. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa durante 1 h. Em seguida, adicionou-se ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄, Merck, 85 %), gota a gota. Manteve-se a mistura sob agitação por mais 1 h.

Preparou-se uma solução de ácido peroxitânico análoga àquela descrita no item 3.1.3.1, que foi adicionada lentamente à suspensão 1 (isopropóxido de alumínio e ácido fosfórico). À mistura resultante, adicionou-se de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, Alfa Aesar, 99 %), sólido, 12,0 g, mantendo-se o sistema sob agitação durante 1 h. A mistura reacional teve seu pH ajustado a 10,5 (amostras 31X, onde X é par) e 11,5 (amostras 31Z, onde Z é ímpar) através da adição de solução de TMAOH 25 % m/m (TMAOH, Alfa Aesar, 99,999 %).

As misturas reacionais finais sofreram envelhecimento a temperatura ambiente durante 24 h e, subseqüentemente foram submetidas a tratamento hidrotérmico a 343 K. Ao final dos tratamentos hidrotérmicos, procedeu-se a lavagem das amostras como indicado no item 3.1.1.1.

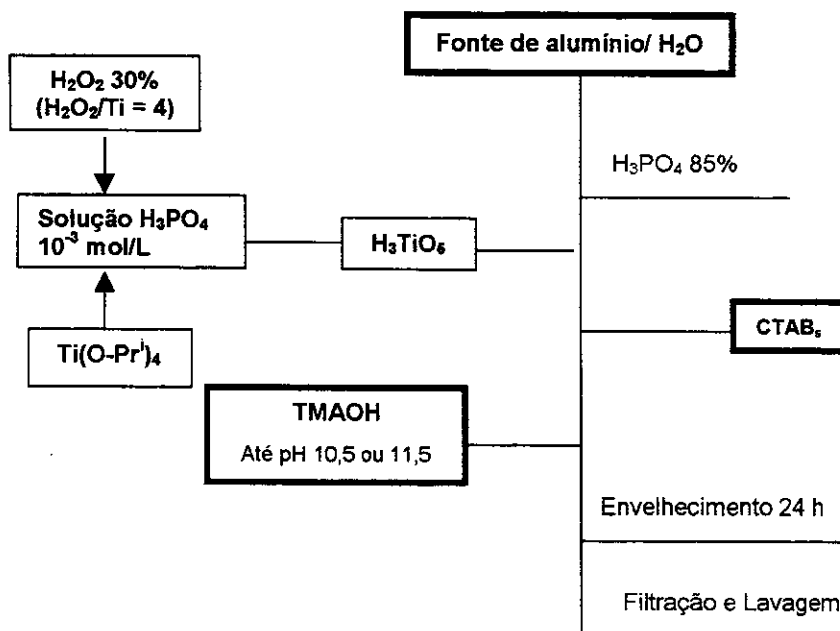
A composição geral do gel de síntese pode ser representada pela Equação 9, abaixo.



Equação 9

Onde x adquiriu valores de 0,03, 0,07 e 0,14; y teve valores de 4,1 e 4,6.

O fluxograma a seguir traz a representação do procedimento experimental realizado na obtenção dos sólidos sintetizados segundo as Séries III e IV de experimentos.

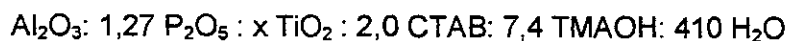


Fluxograma 2

3.1.4 Série IV

Uma solução de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Merck, p. a.) foi obtida através da adição de 18,0 g deste sal a 90,0 cm^3 de água destilada, de modo a obter-se uma razão de 5,0 cm^3 de água por g de reagente. A seguir adicionou-se a esta solução, gota a gota, 40,0 cm^3 de uma solução de ácido fosfórico 1,64 mol dm^{-3} . Sobre a solução resultante, foi lentamente adicionada por gotejamento, uma solução de ácido peroxititanico análoga à descrita na seção 3.1.3.1, Série III. A mistura reacional obtida foi mantida sob agitação durante 1 h. Após este período adicionou-se 19,0 g CTAB sólido à solução, dando origem a uma suspensão. A mistura foi mantida sob agitação durante um período de 1 h para garantir sua homogeneidade. O pH foi então ajustado para 10,5 e 11,5 com solução de TMAOH 25 % m/m, sendo toda a mistura reacional submetida a tratamento hidrotérmico a 343 K por um período de 48 h, análogo ao descrito na seção 3.1.1.1. Ao final deste tratamento, procedeu-se a lavagem do sólido obtido como indicado no seção 3.1.1.1.

A composição geral do gel de síntese pode ser representada pela Equação 10, abaixo.



Equação 10

As Tabelas 1 e 2 trazem respectivamente a composição da mistura reacional e as condições de cristalização para cada amostra obtida nas quatro séries de experimentos realizadas neste trabalho.

Tabela 1: Razões molares dos óxidos e demais constituintes do sistema no gel de síntese, usando sempre $P_2O_5/Al_2O_3 = 1,27$.

Amostra	TiO ₂ / Al ₂ O ₃	CTAB/ Al ₂ O ₃	TMAOH / Al ₂ O ₃	H ₂ O/ Al ₂ O ₃	C ₃ H ₈ O/ Al ₂ O ₃	TiO ₂ / H ₂ O ₂	pH inicial ^a	pH final ^b
101	0,03	0,5	4,10	85	2,0	-	11,52	11,33
102	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,50	11,32
103	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,50	11,11
104	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,50	9,90
105	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,48	11,42
106	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,48	11,38
107	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,49	11,65
108	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,49	11,58
109	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,49	11,14
201	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,52	11,39
202	0,03	0,5	4,10	107	10,0	-	11,52	11,38
301	0,03	0,5	4,10	107	10,0	4,0	11,47	11,47
302	0,03	0,5	4,10	107	10,0	4,0	11,49	11,30
303	0,03	0,5	4,10	107	10,0	4,0	11,47	11,37
310	0,03	0,5	4,10	107	-	4,0	10,49	10,38
311	0,03	0,5	4,60	107	-	4,0	11,48	11,28
312	0,07	0,5	4,10	107	-	4,0	10,50	10,40
313	0,07	0,5	4,60	107	-	4,0	11,49	11,28
314	0,14	0,5	4,10	107	-	4,0	10,49	10,60
315	0,14	0,5	4,60	107	-	4,0	11,51	11,50
402	0,03	2,0	7,40	410	-	4,0	10,49	10,20
403	0,07	2,0	7,40	410	-	4,0	10,49	10,30
404	0,14	2,0	7,40	410	-	4,0	10,50	10,20

^a pH após ajuste com TMAOH

^b pH após tratamento hidrotérmico

Tabela 2: Parâmetros de obtenção dos materiais obtidos nas **Séries I a IV.**

Amostra	Envelhecimento/ h	Período de Cristalização/ h		
		298 K	343 K	423 K
101	48	-	48	-
102	48	48	-	-
103	48	-	48	-
104	48	-	-	48
105	-	24	-	-
106	-	36	-	-
107	48	48	-	-
108	48	-	48	-
109	48	-	-	48
201	-	24	-	-
202	-	48	-	-
301	-	24	-	-
302	-	48	-	-
303	-	-	24	-
310	24	-	48	-
311	24	-	48	-
312	24	-	48	-
313	24	-	48	-
314	24	-	48	-
315	24	-	48	-
402	24	-	48	-
403	24	-	48	-
404	24	-	48	-

3.2 Tratamentos pós-síntese

3.2.1 Extração do agente direcionador

O procedimento utilizado para a extração do agente direcionador foi a extração Soxhlet com solução de isopropilamina $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, Avocado, 98 %, ponto de ebulição 308 K) em etanol (Merck, 99 %, ponto de ebulição 351 K), com duração de 30 h [49]. A alta pressão de vapor da isopropilamina, refletida em seu baixo ponto de ebulição, garante que esta se encontra em quantidade significativa na fase vapor que se condensa no extrator e banha a amostra.

A amostra a ser submetida à extração foi pesada em papel de filtro peneirado e, em seguida, colocada em um extrator Soxhlet. Este extrator foi acoplado a um balão de fundo redondo que continha a solução de extração ($0,1 \text{ dm}^3$ de solução por g de amostra). O sistema foi aquecido em banho de silicone a 353 K, sob agitação. Após o período de extração, a amostra foi seca ao ar.

3.2.2 Calcinação

O procedimento de calcinação foi realizado em forno tubular (EDGCON 5P), com rampa de aquecimento de 1 K min^{-1} , sob fluxo de argônio seco (Air Liquide, 99,999 %), e patamares em 473 K e 573 K, por 5 horas em cada temperatura, sob fluxo de argônio, e em 773 K (para as amostras preparadas a partir de $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$) e 833 K (para as amostras sintetizadas a partir de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) por 20 h, sob fluxo de oxigênio seco (Air Liquide, 99,999%). Durante o resfriamento do forno, o fluxo de oxigênio foi mantido.

Os materiais preparados sofreram tratamento térmico em experimentos a 973 e 1073 K. Para esta análise realizou-se um procedimento de calcinação semelhante ao descrito no item 2.2.2 e ao final do patamar de 20 h em fluxo de O_2 , reiniciou-se a rampa de aquecimento até a temperatura desejada estabelecendo-se então um patamar de duas horas sob fluxo de oxigênio seco.

3.3 Caracterização

3.3.1 Análise Elementar (AE)

A quantificação dos elementos Al, P e Ti foi realizada por espectrofotometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP - AES), com um equipamento Perkin Elmer, 300 DV. Utilizou-se as linhas de emissão do alumínio em 30,15 nm, do fósforo em 213,618 nm e do titânio em 334,941 nm.

Para a realização das análises, as amostras foram submetidas à calcinação a 1073 K, seguida de uma dissolução ácida cujo procedimento é descrito a seguir. As amostras de titanioaluminofosfatos calcinados a 1073 K foram pesadas (aproximadamente 100 mg) e transferidas para um balão volumétrico de 0,100 dm³. Aos balões, adicionou-se 4,0 cm³ de ácido clorídrico concentrado (Merck, 37 % m/m), 2,0 cm³ de peróxido de hidrogênio e 2,0 cm³ de ácido nítrico concentrado (Synth, 65% m/m). A mistura foi deixada em repouso por aproximadamente 1 h, período no qual o sólido sofreu o processo de dissolução completa. Os balões foram completados com água deionizada. As amostras foram então transferidas para frascos plásticos, armazenadas sob resfriamento até o momento da análise.

3.3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente no difratômetro Shimadzu XRD 6000, equipado com monocromador de grafite, a partir de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada à tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. O arranjo experimental contava ainda com fendas de 0,5° e 0,5° e 0,3 mm para divergência, espalhamento e coleta, respectivamente, e velocidade de aquisição em modo de varredura contínua de 2° (2θ) min⁻¹.

3.3.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) na região do UV-Vis

A técnica de DRS é adequada para o estudo de identificação das espécies de metais de transição incorporados na estrutura ou suportados. Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos com o espectrofotômetro Cary 5G, Varian, na região de 190 nm⁻¹ a

2800 nm e acessório de reflectância difusa. Como branco para as medidas utilizou-se sulfato de bário.

Os espectros de reflectância realizados sob pressão reduzida foram obtidos na Università de Torino em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 19, na mesma região de comprimentos de onda citada acima. As amostras foram aquecidas sob vácuo dinâmico a 150°C por 1 h, em uma cela de quartzo.

3.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR) foram registrados em espectrofotômetro Bomem Michelson MB-102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução e 16 varreduras, em modo de transmissão, empregando pastilhas de KBr com aproximadamente 1% m/m de concentração de amostra.

3.3.5 Análise Termogravimétrica

Os termogramas foram obtidos em balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 298 a 1223 K e velocidade de 10 K min^{-1} , sob fluxo de ar sintético (Air Liquide: 80% N_2 , 20% O_2 , 99,999%) de 0,100 $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$, e amostragem de aproximadamente 0,01g de sólido.

3.3.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de sólidos de ^{27}Al , ^{31}P e ^{13}C

As medidas de RMN de ^{31}P e ^{13}C foram realizadas em um equipamento Varian Inova 500 Spectrometer, operando em 402,4 MHz para fósforo e 125,7 MHz para o carbono, com frequência de rotação de 10 kHz e tempo de aquisição de 0,05 s para ambos os núcleos, operando com sonda Doty (DOTY Scientific). O intervalo entre os pulsos utilizado para o fósforo foi de 60 s e para carbono foi 4 s. As medidas de ressonância magnética de ^{27}Al foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Os espectros foram obtidos em equipamento Bruker modelo DRX-300, operando em 78,2 MHz, com frequência de rotação de 8 kHz, pulso de $\pi/20$ e tempo de aquisição 0,03 s, com sonda multinuclear supersônica Bruker.

Os espectros foram obtidos com rotação no ângulo mágico (MAS) e desacoplamento com alta potência, HP-DEC, para todos os núcleos; os padrões empregados foram solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, H_3PO_4 a 85% e adamantano para alumínio, fósforo e carbono, respectivamente.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A amostra foi analisada em microscópio Zeiss CEM-902, operando a 80 kV. A preparação da amostra foi realizada de acordo com a seguinte descrição: as amostras foram suspensas em álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Merck, p.a.) e dispersas em ultrassom (Ultrasonic Cleaner, Thornton T1425). A suspensão obtida foi depositada em porta - amostra de cobre recoberto com filme polimérico (acetato de celulose) e filme de carbono. Utilizou-se a Scan CCD Camera pro-Scan e o Software Analysis 3.0 para aquisição de imagens.

3.3.8 Adsorção de Nitrogênio

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010 Micrometrics, Norcross, GA, a 77 K. As amostras sofreram evacuação 298 K até atingir pressão residual de 10^{-4} Pa.

4. Resultados e Discussão

4.1 Aspectos Importantes na Obtenção de Aluminofosfatos

4.1.1 Hidrólise e Condensação dos precursores

4.1.1.1 Alcóxidos de alumínio

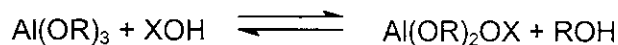
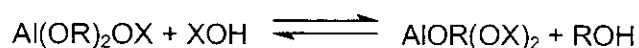
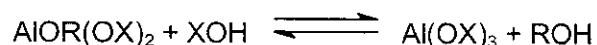
A formação da rede inorgânica dos aluminofosfatos acontece a partir da hidrólise e condensação dos precursores de síntese. Tais processos envolvem a substituição (ou adição nucleofílica) dos ligantes alcoxi por espécies hidroxiladas ou bases fortes [81], onde a precipitação não controlada do óxido ou hidróxido correspondente pode ocorrer. Portanto, faz-se necessário a realização de algumas considerações a respeito desses processos.

Alcóxidos não são solúveis em água e, nos procedimentos aqui realizados, é necessária a utilização de algum solvente para a sua dispersão, sendo os mais indicados pela literatura os álcoois com cadeia orgânica semelhante à do alcóxido utilizado [81]. Por exemplo, no caso da utilização do triisopropóxido de alumínio, é indicada uma dispersão em isopropanol.

Para assegurar a hidrólise lenta e evitar precipitação de hidróxido ou óxido metálico, já que os alcóxidos utilizados são muito reativos, as soluções contendo reagentes que sofrerão os processos de hidrólise necessitam ser lentamente adicionadas à suspensão do alcóxido no álcool. Assim, à medida em se promove o contato entre tal solução e o $\text{Al}(\text{OPr})_3$, ocorre uma hidrólise cujo produto reage imediatamente com o ácido fosfórico, formando os primeiros oligômeros de fosfato de alumínio, que irão se condensar posteriormente gerando espécies maiores.

A adição da solução ácida torna, em uma primeira etapa, o sistema gradativamente mais viscoso, sendo importante garantir sua devida agitação. Com a continuidade da adição da solução ácida, a viscosidade do sistema diminui e ao seu término, obtém-se uma mistura de aspecto leitoso. Nesta etapa, o pH do gel reacional é aproximadamente 2.

O conjunto proposto das reações envolvidas nesta etapa está representado no Esquema 2.

Esquema 2**Equação 1****Equação 2****Equação 3**

Onde X = H, H₂PO₃⁻.

As espécies formadas na Equação 3 iniciam a polimerização podendo levar à formação de oligômeros maiores, já que o alumínio pode expandir seu número de coordenação para 6 neste pH [81].

Com o aumento do pH e, especialmente, quando este atinge aproximadamente 9, ocorre a segunda dissociação do ácido fosfórico [81], havendo o favorecimento da polimerização dos oligômeros previamente formados.

4.1.1.2 Precursores inorgânicos de alumínio

O sulfato de alumínio é um sal solúvel em água, portanto a dissolução é realizada em água destilada antes da adição do ácido fosfórico. A adição deste ácido à solução favorece a dissolução do sal, originando o cátion hexaaquoalumínio, [Al(OH₂)₆]⁺³, que se forma em meio ácido.

A condensação destas espécies ocorre com o aumento do pH da solução, ou seja, com a adição de TMAOH à mistura reacional. O alumínio presente na solução como [Al(OH₂)₆]⁺³, muda sua geometria de octaédrico para tetraédrico com o aumento do pH, o que torna a ligação M–O menos polar, pois as moléculas de água coordenadas ao alumínio sofrem desprotonação. Esse processo leva a formação de tetraedros [Al(OH)₄]⁻, em valores de pH ao redor de 8 [81].

Com a adição de TMAOH deve ocorrer a segunda desprotonação do ácido fosfórico e, de forma análoga à discutida no item anterior, ocorre também o favorecimento das reações de polimerização inorgânica, levando à formação da rede de aluminofosfato.

4.1.1.3 Alcóxidos de Titânio (IV)

A hidrólise do isopropóxido de titânio (IV) ocorre de forma semelhante a hidrólise de outros alcóxidos metálicos.

Alcóxidos de metais de transição são espécies muito reativas. A forte eletronegatividade do oxigênio faz a ligação M–OR fortemente polar e torna o átomo metálico propenso a ataques nucleofílicos.

Em decorrência desta elevada reatividade química, a hidrólise desordenada do alcóxido metálico e a precipitação do metal na forma de óxido podem ocorrer imediatamente quando o alcóxido é exposto à água, sendo portanto necessário o ajuste das condições do meio reacional desta hidrólise visando prevenir a formação de espécies oxídicas.

Portanto, a hidrólise e condensação das espécies de interesse devem ocorrer simultaneamente. O isopropóxido de titânio solubilizado em isopropanol é uma espécie monomérica [82], e é preciso assegurar que assim permaneça até sua devida hidrólise e posterior condensação controlada. Dessa forma é necessário que o processo de hidrólise do alcóxido ocorra lentamente para impedir a formação de oligômeros de titânio, que, se incorporados à estrutura do material mesoporoso, acarretariam a diminuição de sua capacidade catalítica devido ao menor número de sítios catalíticos no material, originados pela presença de íons titânio (IV) isolados na matriz inorgânica.

4.2 Aspectos Gerais da Síntese de *meso*-TAPO

As várias estratégias de hidrólise do isopropóxido de titânio (IV) estudadas na primeira parte do desenvolvimento deste trabalho visaram minimizar a formação de espécies oligoméricas de óxido de titânio durante o processo de síntese. Para atingir este objetivo estudou-se quatro métodos diferentes de incorporação do alcóxido do metal de transição à mistura reacional. O estudo foi iniciado pelo controle da atmosfera de manipulação do reagente até que este fosse lentamente adicionado ao meio onde iniciaria o processo de condensação. O segundo estudo focalizou-se na utilização de agentes complexantes para prevenir a condensação das espécies deste metal e a conseqüente formação indesejada de óxido. Por fim, optou-se pelo recurso da formação de espécies intermediárias de Ti (IV) durante o processo de síntese, estáveis às condições de reação.

O procedimento de preparação do compósito organo-inorgânico CTAB-TAPO foi dividido em séries de experimentos realizados em ordem cronológica. Cada série é oriunda de modificações da anterior, após análise cuidadosa dos resultados obtidos da síntese do compósito a fim de determinar as condições mais favoráveis à obtenção de materiais estáveis e com sítios de Ti (IV) isolados na estrutura do aluminofosfato. A apresentação dos resultados segue a ordem cronológica da realização dos estudos.

A síntese dos titanioaluminofosfatos neste trabalho enfocou o estudo da influência da fonte de alumínio e da forma de incorporação do elemento titânio no gel de reação. Utilizando-se isopropóxido de alumínio como fonte deste elemento para a obtenção de titanioaluminofosfatos foram realizadas três séries de experimentos. As Séries I, II e III diferem entre si basicamente na forma de hidrólise da fonte de titânio e o modo de inserção desses íons no gel de síntese, bem como nas temperaturas de tratamento hidrotérmico e tempo de envelhecimento da mistura reacional. A quarta e última série de experimentos difere das demais pela fonte de alumínio utilizada, uma vez que esta utiliza a mesma forma de incorporação de titânio ao gel de síntese que o procedimento descrito pela Série III de experimentos.

A análise inicial dos produtos obtidos nas quatro séries de sínteses foi realizada por duas técnicas de caracterização: a difratometria de raios-X (DRX); e a espectroscopia de reflectância difusa (DRS-UV-Vis). Essas duas técnicas permitem a determinação do grau de organização da estrutura hexagonal dos materiais e geometria dos sítios de titânio (IV) na rede do aluminofosfato, observada por UV-Vis DRS. Os resultados iniciais obtidos através destas duas técnicas de caracterização serviram de orientação para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de rotas sintéticas reprodutíveis para obtenção de titanioaluminofosfatos que combinassem características de estabilidade estrutural do sistema de poros aos tratamentos para a remoção do agente direcionador orgânico e sítios de titânio (IV) de natureza tetraédrica que garantissem a presença de sítios catalíticos redox.

Os vários sólidos mesoporosos da família M41S, cujas estruturas estão representadas na Figura 5, apresentam padrões distintos de difração, com pelo menos três sinais característicos, sendo:

- ⇒ (100), tipicamente o mais intenso sinal de difração em todos os materiais desta família, associado à mesoporosidade da estrutura e a partir do qual pode-se calcular o parâmetro de cela a_0 ;
- ⇒ (110) e;
- ⇒ (200),
- ⇒ sinais de menor intensidade [25], associados ao arranjo da estrutura mesoporosa hexagonal, cúbica ou lamelar.

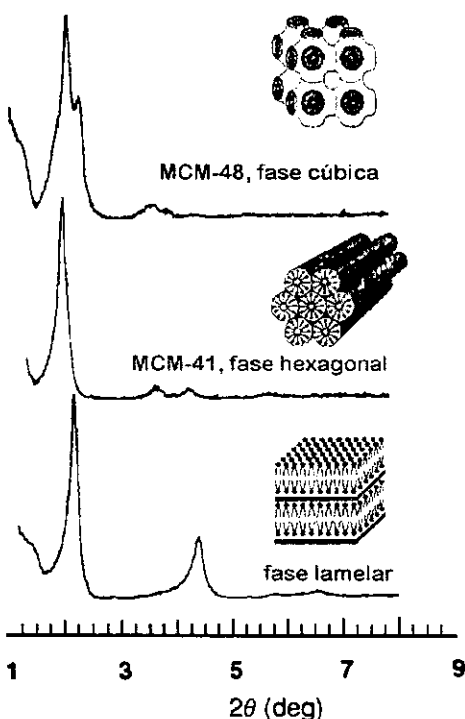


Figura 5: Perfis de difração de raios X característicos das estruturas dos materiais da família M41S [34].

Estes sólidos apresentam uma relação entre as posições das reflexões em ângulos de difração abaixo de 10° 2θ e sua supraestrutura. No caso do material com arranjo hexagonal de tubos monodimensionais a posição dos sinais guarda uma relação de $1: \sqrt{3}: 2$, respectivamente para as reflexões associadas aos planos (100), (110) e (200). Para a estrutura lamelar a posição dos sinais de (100), (200) e (300) está relacionada por 1, 2 e 3 [34]. A posição dos sinais também permite identificar o espaçamento interplanar [34], segundo descrição da Lei de Bragg com a relação:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta,$$

sendo λ = comprimento de onda do raio X utilizado (1,5418 Å),

θ = ângulo de incidência da radiação da amostra,

d = distância entre dois planos adjacentes de uma mesma família,

n = número inteiro relativo a ordem de difração dos planos

Somente são considerados sólidos com arranjo hexagonal de poros materiais que apresentem em seu difratograma de raios X pelo menos dois sinais de difração, referentes aos planos (100) e (110), caso contrário, apresentando apenas a reflexão indexada ao plano (100), este será classificado como constituído de poros não paralelos. Na Figura 6 são apresentados os difratogramas típicos dos materiais hexagonal e constituído de poros não paralelos [83, 84]. Os materiais hexagonal e de poros não paralelos são representados neste trabalho por **H** e **P**, respectivamente.

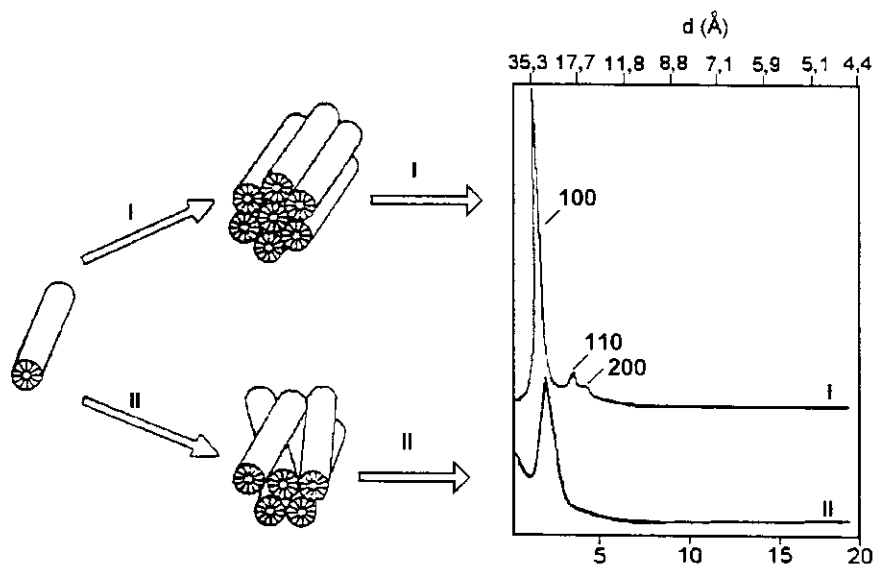


Figura 6: Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma de raios X: I) estrutura hexagonal (**H**) e II) estrutura de poros não paralelos (**P**) [85].

A espectroscopia de reflectância difusa na região no UV-Vis é uma técnica adequada para a identificação dos sítios estruturais nos quais íons de metais de transição encontram-se incorporados na estrutura ou suportados nesta, uma vez que tais átomos

apresentam comumente tanto bandas associadas à transições d-d quanto à transferência de carga, ambas diretamente relacionada ao ambiente estrutural vizinho [86].

Tal técnica requer a aplicação de um procedimento matemático denominado transformada de Kubelka-Munk, que relaciona a intensidade de absorção da radiação, $F(R)$, com a concentração das espécies absorventes no meio, para a reconstrução do espectro dos sólidos estudados [87]. Espectros obtidos através deste tratamento apresentam respostas lineares até $F(R) = 3,5$. Maiores valores de absorção causam mudanças no espectro como o seu deslocamento para menores comprimentos de onda, impedindo sua aplicação a espécies de alta absortividade molar [88]. Tal limitação da técnica não é importante neste caso, já que a quantidade de titânio incorporada no material deve situar-se em níveis inferiores a 1,5 % (m/m), situando-se, assim, dentro dos limites experimentais.

4.3 Série I

4.3.1 Hidrólise Alcalina do $Ti(OPr^i)_4$

As amostras obtidas na **Série I** de experimentos, caracterizada pela hidrólise alcalina do isopropóxido de titânio (IV), foram preparadas do modo como descrito na seção 2.1.1, sendo obedecida a ordem de adição dos reagentes, exceto para a amostra 101, na qual tal ordem foi baseada no procedimento descrito por Zhao e colaboradores [80].

Uma comparação entre os padrões de difração de raios X dos diferentes sólidos obtidos na Série I de sínteses pode ser observada na Figura 7 e na Tabela 3.

Pode-se verificar que, para todas as amostras obtidas nos vários procedimentos, as reflexões na região abaixo de $2,5^\circ$ (2θ) indicam a formação da estrutura mesoporosa. A partir desta reflexão, indexada ao plano (100) da supraestrutura organizada, podemos inferir, pela lei de Bragg [86], uma distância de repetição na faixa entre 4,2 e 5,0 nm, como descrito na literatura e ilustrado na Tabela 3. Experimentos de microscopia eletrônica de transmissão indicam que esta distância corresponde ao diâmetro de poro da estrutura somado à espessura da parede [24].

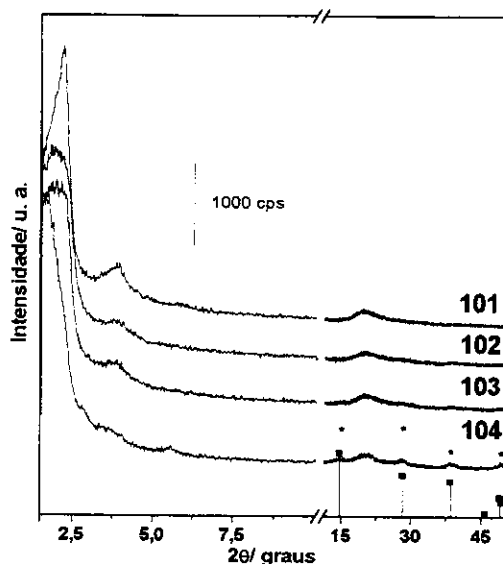


Figura 7: Comparação entre os padrões de difração de raios X das amostras obtidas pela da Série I de experimentos, com a hidrólise alcalina do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. O gráfico em barras corresponde aos sinais de difração referentes a bohemita.

Tabela 3: Dados de organização da estrutura e espaçamento interplanar obtidos dos difratogramas das amostras recém sintetizadas obtidas na Série I com hidrólise alcalina do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Amostra	$2\theta_{(100)}$ / (graus)	$2\theta_{(110)}$ / (graus)	$d_{(100)}$ / nm	$d_{(110)}$ / nm	Estrutura
101	2,22	3,83	4,8	2,3	H
102	2,05	3,77	4,4	2,3	H
103	2,10	3,84	4,4	2,3	H
104	1,75	2,95	5,0	2,8	H

A segunda reflexão de interesse pode ser observada na região próxima a $3,8^\circ$ (2θ). Este sinal de difração, indexado ao plano (110), indica um empacotamento hexagonal dos canais mesoporosos, já que guarda a proporção de $(3)^{1/2}$ em 2θ em relação ao primeiro sinal [84]. Nos sólidos denominados 101, 102 e 103, tais sinais encontram-se claramente definidos, indicando portanto que a estrutura assume tal empacotamento.

O difratograma da amostra 104, apresenta o sinal da reflexão (110) menos definido que os demais, mostrando uma estrutura de canais pobremente organizada, além de outros sinais indicativos de contaminação por bohemita (oxi-hidróxido de alumínio) com

reflexões em 2θ acima de 10° . A síntese da amostra 104 diferencia-se das demais pela mais alta temperatura de tratamento hidrotérmico, isto é, 423 K. Esses resultados indicam portanto, altas temperaturas desfavorecem empacotamento hexagonal da estrutura, além de ocasionar a contaminação do sólido com uma fase de bohemita.

Os materiais obtidos a temperatura ambiente, amostra denominada 102, bem como os obtidos com tratamento hidrotérmico a 343 K, amostras 101 e 103, não apresentaram contaminação estrutural com outras fases, segundo mostram os resultados de difratometria de raios X.

Tal comportamento corrobora a hipótese de que a temperatura moderada de tratamento hidrotérmico favorece o empacotamento hexagonal da estrutura, sem contaminação por qualquer fase.

Os dados de difratometria de raios X confirmam ainda, a natureza amorfa das paredes das estruturas mesoporosas pela ausência de sinais de difração em regiões superiores a 10° (2θ).

A investigação da coordenação dos átomos de titânio deu-se com a obtenção do espectro de absorção na região do UV-Vis dos sólidos obtidos, cujos resultados estão apresentados na Figura 8.

O espectro das amostras foi comparado tanto com o espectro de aluminofosfato mesoporoso sem titânio incorporado na estrutura [80], que não apresenta absorção na região utilizada para análise, como com o dióxido de titânio na forma de sólido estendido (fase anatase). De acordo com o espectro da anatase, ilustrado na Figura 8, observa-se uma banda larga com sinal máximo de absorção em aproximadamente 325 nm, característica de absorções referentes à transferência de carga ligante-metal, onde o metal de transição apresenta-se octaedricamente coordenado [89]. Verifica-se que nenhuma amostra sintetizada nesta etapa do trabalho apresenta sinal que indique a formação de anatase.

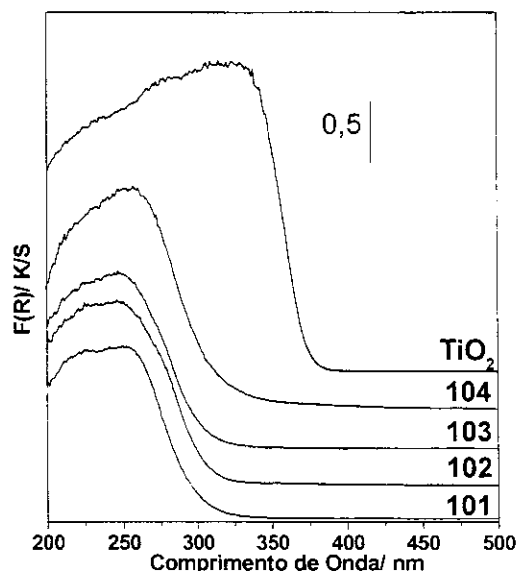


Figura 8: Comparação entre os espectro de reflectância difusa das amostras da Série I de síntese, obtidas com a hidrólise alcalina do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. A linha pontilhada corresponde ao espectro de reflectância da fase anatase de óxido de titânio.

Como pode ser verificado na Figura 8, os espectros UV-Vis das amostras da Série I, sintetizadas em condições alcalinas de hidrólise do isopropóxido de titânio, são caracterizadas por uma banda larga em 245 nm, acompanhadas por um ombro em 215 nm; exceto para a amostra 104 que possui máximo em 260 nm e absorção menos acentuada na região de 215 nm.

A banda de absorção em 215 ± 5 nm é comumente atribuída a átomos de titânio tetraedricamente coordenados [80, 90], devido a transições envolvendo transferência de carga entre o átomo de oxigênio e o de titânio. O deslocamento desta banda para a região próxima a 250 nm pode ser atribuído a sítios de titânio isolados com maior número de coordenação, penta ou hexacoordenado, em que, respectivamente, uma ou duas moléculas de água fazem parte da esfera de coordenação do metal, incorporado nas paredes dos poros [80].

Finalmente, absorções na região de 270 nm, presentes em todos os sólidos, podem ser atribuídas, de forma tentativa, a absorções provenientes de átomos de titânio hexacoordenados em pequenos *clusters*, contendo a unidade estrutural $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ [91, 92].

Dessa forma, é possível afirmar, devido à presença desta última banda, que as amostras preparadas tanto à temperatura ambiente (102) como sob condições de tratamento hidrotérmico a 343 K (101 e 103), independente da ordem de adição dos reagentes utilizada, e, principalmente, aquelas preparadas com temperatura do tratamento hidrotérmico de 423 K (104) apresentam uma pequena quantidade de *clusters* de óxido extra estruturais.

É consensual que condições alcalinas de hidrólise de alcóxidos de metais de transição promovem a reação com nucleófilos fortes, as hidroxilas, favorecendo a substituição dos ligantes –OR e resultando em espécies $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ ou $[\text{TiO}(\text{OH})_4]^-$ [93], que se condensariam. Em condições ideais, a condensação deveria ocorrer somente quando os produtos de hidrólise estivessem em contato com as espécies fosfatos (PO_4^-) e aluminatos $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. No entanto a literatura ainda é controversa no tocante à cinética de hidrólise e condensação destas espécies:

Alguns autores argumentam que as espécies citadas, $\text{Ti}(\text{OH})_5^-$ e $[\text{TiO}(\text{OH})_4]^-$, retardam a cinética de condensação devido ao fato da adição nucleofílica dos grupos OH^- diminuir a densidade de carga positiva do átomo metálico, reduzindo sua susceptibilidade a outros ataques nucleofílicos [82]. Outros, entre eles Livage e colaboradores [94], argumentam que a hidrólise alcalina favorece a formação de ligações M–OH reativas que levam à condensação e formação de espécies maiores.

A análise dos espectros de reflectância obtidos, Figura 8, suporta a hipótese de Livage e colaboradores [94] para explicar o processo de hidrólise alcalina de alcóxidos de metais de transição. Tal hipótese propõe que essas condições favoreçam o processo de condensação dos monômeros levando à formação de oligômeros. Apesar de ocorrer a incorporação do metal na estrutura, as condições de hidrólise e condensação utilizadas para esta série de experimentos não preveniram a formação de pequenas partículas de óxido metálico, que, como discutido anteriormente, não são de interesse neste sistema pois prejudica suas propriedades catalíticas.

4.3.2 Hidrólise Ácida do $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$

Pode-se observar, na Figura 9, uma comparação dos difratogramas das amostras obtidas para as sínteses realizadas em condições ácidas de hidrólise do $\text{Ti}(\text{O-Pr}^i)_4$ da Série I de experimentos.

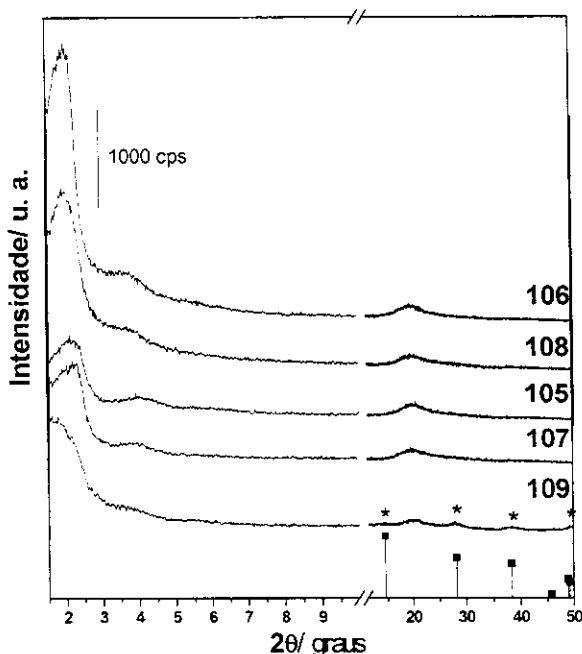


Figura 9: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos obtidos a partir da Série I de experimentos com a hidrólise ácida do $\text{Ti}(\text{O-Pr}^i)_4$. O gráfico em barras corresponde aos sinais de difração referentes a bohemita.

De forma análoga à verificada para a hidrólise alcalina, houve a formação da estrutura mesoporosa em todos os materiais, como indicado pela presença dos sinais de difração referentes aos planos (100) e (110), que guardam relação característica de $(3)^{1/2}$ entre si. Observa-se novamente que o tratamento hidrotérmico realizado a 423 K resulta num empacotamento hexagonal da estrutura desfavorecido e na presença de fases contaminantes. Assim sendo, o tratamento hidrotérmico a 423 K foi totalmente descartado para os procedimentos subsequentes.

O espaço interplanar obtido para os materiais varia de 3,5 a 4,5 nm, dentro do limite de mesoporosidade desejada, como ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4: Dados de organização da estrutura e espaçamento interplanar das amostras recém sintetizadas obtidas na **Série I** com hidrólise ácida do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Amostra	$2\theta_{(100)}$ / (graus)	$2\theta_{(110)}$ / (graus)	$d_{(100)}$ / nm	$d_{(110)}$ / nm	Estrutura
105	2,52	4,03	3,5	2,2	H
106	1,90	3,49	4,4	2,4	H
107	2,01	3,86	4,4	2,3	H
108	2,18	3,96	4,1	2,2	H
109	1,93	3,45	4,6	2,5	P

Os espectros de reflectância obtidos para as amostras sintetizadas de acordo com o procedimento descrito na Série I de experimentos sob condições de hidrólise ácida do isopropóxido de titânio (IV), encontram-se na Figura 10.

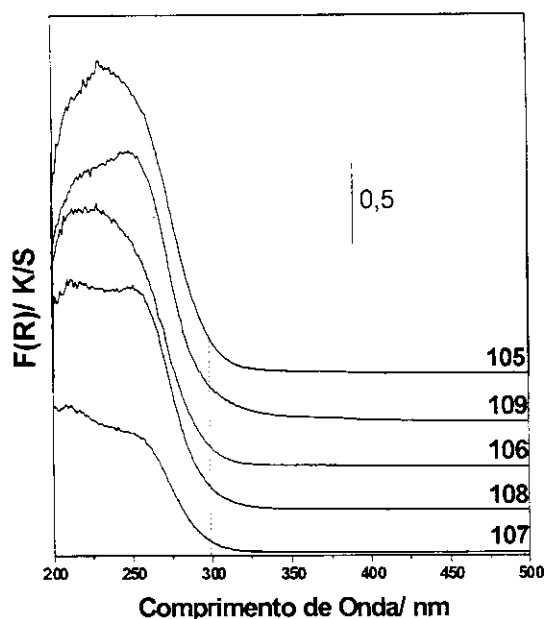


Figura 10: Comparação entre os espectro de reflectância difusa das amostras da Série I de síntese, obtidas com a hidrólise ácida do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Observam-se para os materiais 105, 106 e 107, obtidos a temperatura ambiente, com 24 h, 48 h e 96 h de envelhecimento, respectivamente, perfis da banda de absorção nas quais a intensidade diminui à medida que aumenta-se o período de envelhecimento. Essa diminuição indica menor quantidade de titânio incorporado ao sólido, já que os

espectros de reflectância difusa fornecem resultados de absorção proporcionais às concentrações das espécies, como discutido anteriormente. Isto significa que sólidos obtidos com maior tempo de envelhecimento possuem menor incorporação de titânio na rede, devido ao baixo valor de $F(R)$.

As bandas mais estreitas presentes nos espectros das amostras com hidrólise a pH ácido, em relação às da Figura 8 (pH de hidrólise alcalino), indicam ainda que não formaram-se espécies oligoméricas do metal de transição. Tal resultado sugere que o contato da fase líquida, com os precursores do titanoaluminofosfato, por longos períodos de tempo à temperatura ambiente, favorece a solubilização dos oligômeros de metais de transição previamente formados ao invés de promover sua polimerização. A maior solubilidade das espécies oligoméricas presentes no gel de síntese promove o aumento dos sítios tetraédricos isolados de titânio na matriz inorgânica.

A amostra 108, obtida sob condições de tratamento hidrotérmico a 343 K, apresentou pequena absorção na região de 270 nm, e um máximo de absorção em aproximadamente 210 nm, o que indica a incorporação de titânio em ambiente de geometria predominantemente tetraédrica, mas com pequena parcela de titânio em sítios octaédricos isolados.

O sólido denominado 109, obtido com tratamento hidrotérmico em temperatura de 423 K, possui maior absorção em 270 nm, indicando novamente a presença de *clusters* de titânio para as amostras obtidas nesta temperatura, confirmando que tais condições de tratamento hidrotérmico desfavorecem tanto a incorporação de titânio tetraedricamente coordenado na estrutura como a formação da estrutura hexagonal, como discutido anteriormente.

Condições ácidas de hidrólise do isopropóxido de titânio (IV) visam promover um processo de hidrólise e condensação simultâneos, já que ácidos protonam os grupos alcoxi com densidade de carga negativa, produzindo bons grupos de saída [82, 94]. Dessa forma, a espécie contendo o metal de transição fica extremamente susceptível a ataques nucleofílicos, podendo se condensar aos oligômeros de fosfato de alumínio que foram gerados no meio a partir da hidrólise do $\text{Al}(\text{OPr}^i)_4$ em ácido fosfórico, todavia pequenas quantidades de água presente, bem como condensação entre as espécies de titânio geradas no meio podem favorecer a formação de *clusters* de TiO_2 , observados nos espectro de reflectância difusa apresentados.

Para evitar a formação dessas partículas é preciso que haja um elevado grau de homogeneidade no sistema, porém a alta viscosidade do meio reacional dificulta a homogeneização, gerando gradientes de concentração que podem favorecer a formação de pequenas quantidades de óxido.

A partir dos resultados obtidos nesta primeira Série de experimentos foi possível avaliar quais das condições estudadas são as mais apropriadas para fornecer sólidos recém sintetizados que possuam estrutura hexagonal de canais, sem a presença de fases contaminantes e com titânio em ambiente geométrico predominantemente tetraédrico. Após a análise detalhada de todas as amostras recém preparadas obtidas pela Série I, aquelas que apresentaram tanto a estrutura desejada quanto espectros de UV que indicassem pouca segregação de titânio em *clusters*, ou seja, baixa intensidade da banda de absorção na região de 270 nm, foram submetidas aos tratamentos pós síntese para remoção do direcionador da estrutura desbloqueando, assim, os canais mesoporosos.

Portanto, associando-se os dados obtidos através das duas técnicas de caracterização utilizadas conclui-se que os melhores resultados foram conseguidos para os experimentos da Série I conduzidos em procedimentos realizados com tratamento hidrotérmico a 343 K (amostras 101, 103 e 108), já que para estes materiais não observou-se presença de fase contaminante, e os perfis de absorção das bandas relacionadas aos sítios de Ti (IV) indicam predominância tetraédrica, embora exista uma certa intensidade de absorção na região de titânio octaédrico. Ainda assim, os materiais 102 e 107, obtidos em sínteses nas quais os tratamentos para cristalização realizaram-se a temperatura ambiente, também foram submetidos aos tratamentos pós-síntese para remoção do direcionador da estrutura, juntamente com os materiais obtidos a 343 K, a fim de que suas estabilidades fossem avaliadas e comparadas frente a esses tratamentos.

4.3.3 Remoção do agente direcionador de síntese

O tratamento pós-síntese utilizado neste trabalho é dividido em duas partes. A primeira, consiste na extração prévia da fase orgânica em aparato de extração do tipo Soxhlet. O processo de extração Soxhlet é utilizado no intuito de remover parte do direcionador ocluído no interior dos canais. Além disso, a extração promove a continuidade do processo de polimerização da estrutura inorgânica, que após o

procedimento de síntese do material se constitui de oligômeros em interação iônica com o CTAB [49]. Este processo é necessário para induzir uma polimerização mais extensiva do esqueleto inorgânico e prevenir o colapso total da estrutura.

O processo de extração foi seguido de tratamento térmico dos materiais em atmosfera de argônio, para decomposição dos orgânicos, e finalização da queima de resíduos de direcionador em atmosfera de oxigênio.

As estruturas dos materiais 101, 103 e 108 após a extração Soxhlet apresentam somente um sinal de difração na região de $2,20^\circ$ (2θ), referente ao plano indexado como (100), indicando que a estrutura sofre transformação da fase hexagonal para tubos não paralelos, Figura 11, como já observado no caso de aluminofosfatos recém sintetizados em geral [49]. Apesar da perda do arranjo hexagonal, todas as amostras apresentam poros na região da mesoporosidade, como indicam os dados obtidos do espaçamento interplanar, calculados para o plano (100) a partir de sua posição em 2θ . Observa-se para os materiais obtidos a temperatura ambiente, 102 e 107, sinais de difração em região de 2θ maior que 10° , indicativo de fase contaminante, com atribuição tentativa a bohemita. Tal contaminação é provavelmente oriunda do processo de condensação da rede inorgânica durante a extração que leva à formação de óxido de alumínio extra estrutural. Os dados com as posições dos sinais de reflexão (2θ) para as amostras que não apresentaram contaminação, submetidas ao processo de extração e as distâncias interplanares associadas estão na Tabela 5.

Os materiais 105 e 106 não resistiram ao processo de extração Soxhlet e tiveram sua estrutura colapsada. Uma possível explicação para a baixa estabilidade apresentada por esses sólidos deve estar relacionada à má formação da estrutura ao redor do arranjo micelar do surfactante em virtude da baixa condensação das espécies inorgânicas, devido ao pequeno tempo de cristalização utilizado nestes experimentos.

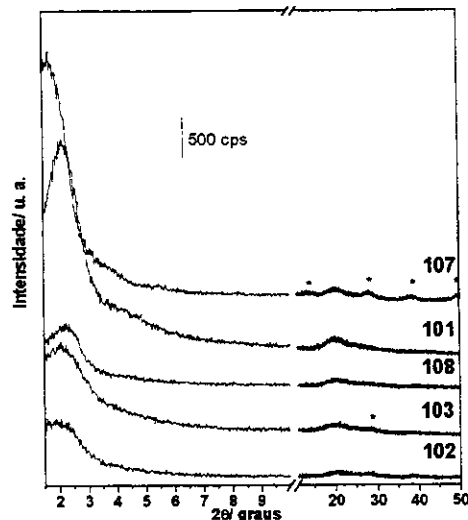


Figura 11: Comparação entre os difratogramas dos sólidos obtidos através da Série I de experimentos, após a extração Soxhlet.

Tabela 5: Dados de organização da estrutura e espaçamento interplanar obtidos dos difratogramas das amostras que foram submetidas à extração Soxhlet.

Amostra	$2\theta_{(100)}$ (graus)	$d_{(100)}$ / nm	Estrutura
101	2,91	3,04	P
102	1,88	4,67	P
103	2,26	3,91	P
107	2,10	4,07	P
108	2,28	3,89	P

Após o tratamento de extração foi analisada novamente a natureza dos sítios de titânio.

A amostra 101 apresentou um claro alargamento da banda na região de 300 nm, característico de espécies oligoméricas de óxido de titânio, indicando que o tratamento de extração alterou a natureza dos sítios, provavelmente favorecendo a polimerização das espécies de Ti (IV), devido a desorganização promovida na estrutura pelo processo de extração, como pode ser observado na Figura 12.

A amostra 108 apresentou significativa diminuição na intensidade de absorção da banda. Isto é indicativo de que a extração, nesse caso, causou a expulsão de parte das espécies de titânio da estrutura, que não se encontravam efetivamente incorporadas à matriz do aluminofosfato.

As bandas de absorção das demais amostras, 102, 103 e 107, permaneceram inalteradas após o processo de extração Soxhlet para remoção parcial do agente direcionador orgânico, indicando que este processo não alterou a natureza dos sítios do metal de transição presentes nestas estruturas.

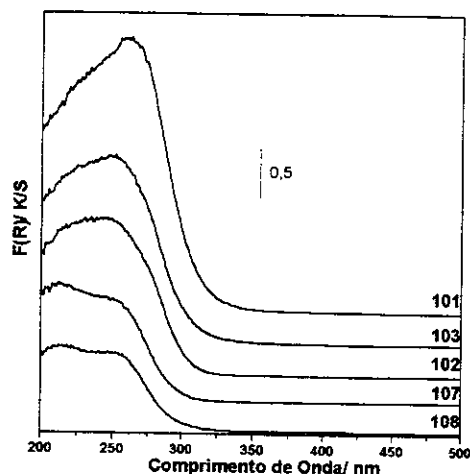


Figura 12: Espectros de DRS-UV-Vis das amostras obtidas pela Série I, após extração Soxhlet.

Os espectros de infravermelho, Figura 13, indicam que o direcionador orgânico não foi totalmente removido já que observa-se a presença dos modos de vibração característicos do CTAB, presentes nos espectros dos materiais extraídos. Por isso, é necessário que seja realizado um tratamento térmico adequado para a total remoção do agente direcionador. Foi utilizado para tal fim a calcinação por etapas [49].

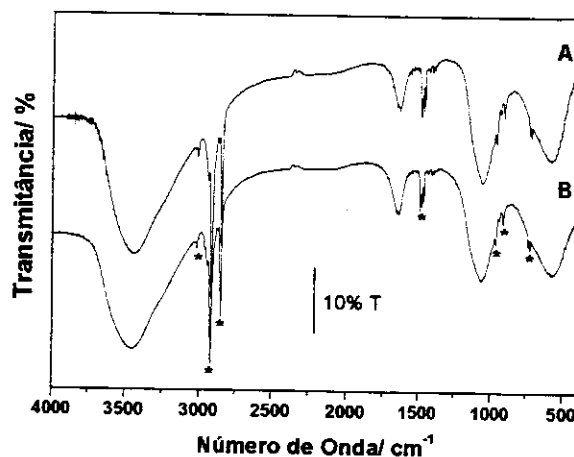


Figura 13: Espectros FTIR do sólido 101: (A) recém sintetizado; (B) extraído.

A primeira etapa do tratamento térmico, realizada com fluxo de gás inerte, com aquecimento da amostra até 773 K, visa a decomposição das moléculas orgânicas com a mínima formação de moléculas de água, pois esse fator associado a alta temperatura poderia acarretar no colapso da estrutura inorgânica. A segunda etapa do tratamento, que ocorre sob fluxo de oxigênio, é necessária para a queima dos resíduos de carbono, formados na primeira etapa da calcinação, sem a extensiva formação de água.

A decomposição de Hofmann é processo que governa a etapa de decomposição do direcionador orgânico, que ocorre sob fluxo de gás inerte, no caso, o argônio [49]. A decomposição de sais de amônio quaternário ocorre sob temperaturas elevadas com a eliminação de um alceno e formando uma amina de ordem imediatamente inferior à que originou a reação [95]. Este processo ocorre em tantas etapas quanto necessárias até que reste somente uma amina primária, que se decompõe por sua vez e origina amônia, eliminada na forma de gás, produzindo um zeólito ácido. Os alcenos resultantes da decomposição são devidamente eliminados na forma de gás e os resíduos restantes da decomposição incompleta, são submetidos a um processo de queima em atmosfera oxidante.

Como pode ser observado no espectro de infravermelho do sólido denominado 101, calcinado, Figura 14, a calcinação mostrou ser um processo eficiente na desobstrução dos poros, pois as bandas referentes aos modos de vibração característicos do CTAB não são mais observados.

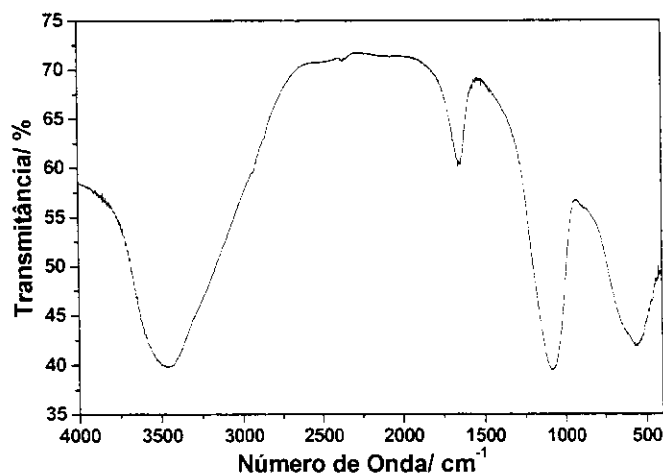


Figura 14: Espectro FTIR do sólido 101 após processo de extração Soxhlet seguido de calcinação.

As amostras 102 e 108 tiveram a estrutura colapsada após a calcinação. A perda da estrutura pode estar relacionada ao fato de que ambos os géis de reação permaneceram sob tratamento a temperatura ambiente durante 96 h. É sabe-se que aluminofosfatos em geral não apresentam alta estabilidade na sua fase líquida à temperatura ambiente [96], levando a diminuição das espécies oligoméricas no meio que sofrem solubilização devido ao alto pH da mistura, comprometendo assim a boa formação da estrutura hexagonal durante o processo de síntese e conseqüentemente sua estabilidade.

Somente a amostra 101 mostrou-se estável frente ao procedimento de calcinação, apresentando sinal de difração, observado na Figura 15, com reflexão em $2,66^\circ$ em 2θ , com distância interplanar de 3,3 nm entre os planos indexados como da família (100). Os demais sólidos (103 e 107), obtidos sob as mesmas condições de tratamento hidrotérmico, não resistiram ao processo de calcinação e este fato pode ser atribuído, de forma tentativa, ao maior grau de diluição das misturas reacionais que originaram os sólidos 103 e 107, como pode ser observado nas Equações 5 e 6, que representam a composição dos géis de síntese e que mostram a composição da mistura para os materiais 102 a 108.

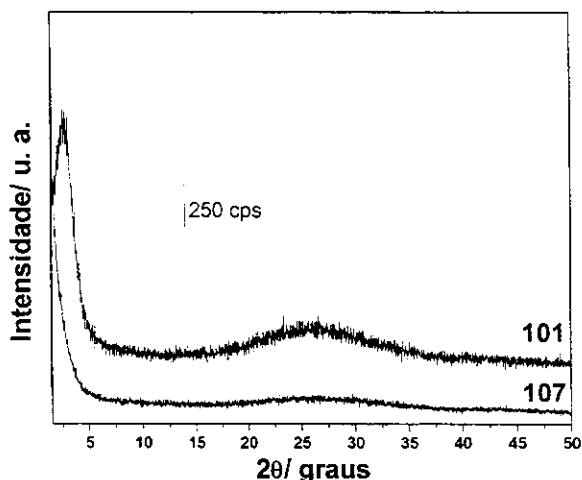


Figura 15: Difratomogramas de raios X dos sólidos 101 e 107 após processo de extração Soxhlet seguido de calcinação.

A amostra 101 apresentou o mesmo padrão de absorção do espectro de DRS-UV-Vis, Figura 16, observado para a mesma após o procedimento de extração, indicando a presença de oligômeros de óxido de titânio extra estruturais. Este resultado mostra que o processo de calcinação não promove grandes mudanças estruturais neste material, sendo que o processo de continuidade da polimerização da rede inorgânica ocorre principalmente durante a extração Soxhlet, e a efetividade da condensação da rede inorgânica pode ser avaliada quando os sólidos possuem estruturas suficientemente estáveis para que seja mantida após a calcinação.

A banda mais larga presente nos espectros UV-Vis dos sólidos calcinados em relação aos recém sintetizados, e com largura muito mais pronunciada nos materiais que tiveram sua estrutura colapsada, está relacionada com a possibilidade de migração das espécies de titânio na estrutura durante os processos de remoção do direcionador, que procuram um estado menos energético do sistema com a formação de agregados Ti – O – Ti.

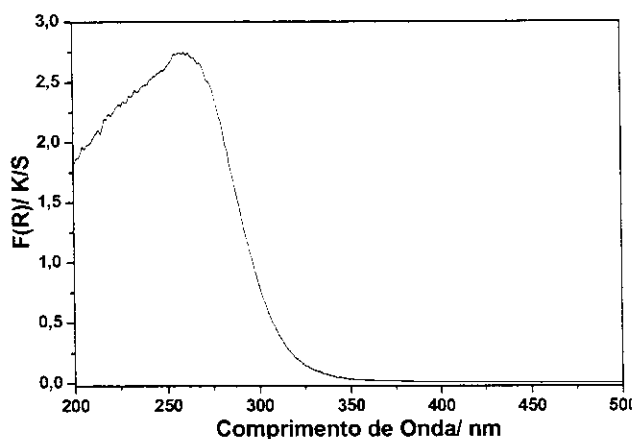


Figura 16: Espectro DRS-UV-Vis do sólido 101 após processo de extração Soxhlet seguido de calcinação.

4.4 Série II

Na tentativa de favorecer a incorporação de íons titânio (IV) na estrutura na forma de sítios isolados, optou-se por uma nova rota de preparação do hidrolisato de $\text{Ti}(\text{O-Pr}^i)_4$, utilizando-se agentes complexantes que evitassem a expansão da coordenação do metal por adição nucleofílica de moléculas de água, bem como a formação de oligômeros de óxido deste metal.

O procedimento de incorporação do titânio à mistura reacional dos experimentos que constituíram a Série II, baseia-se no fato que alcóxidos complexados são usualmente menos sensíveis a hidrólise, retardando portanto o processo de condensação das unidades monoméricas (uma vez que o isopropóxido de titânio encontra-se na forma de monômero [81]) e dificultando a formação de óxido de titânio pela hidrólise não controlada do precursor, ou mesmo de oligômeros de titânio precursores dos *clusters*. Para este fim, aditivos químicos nucleofílicos são freqüentemente empregados para estabilizar alcóxidos metálicos altamente reativos e controlar suas reações de condensação [81].

O fato destes alcóxidos reagirem com espécies hidroxiladas, permite a utilização de reagentes carboxilados para efetuar sua complexação. É comum utilizar-se para tal função ácidos carboxílicos ou β -dicetonas. No presente trabalho optou-se pela utilização de uma β -dicetona, a acetilacetona, já que esta não influenciaria no pH da síntese, outra variável importante nos mecanismos de obtenção da estrutura desejada.

A acetilacetona (*acaH*) reage com o alcóxido como um ligante quelato. Oligômeros geralmente não são formados para a estequiometria $acaH/Ti = 1$, e a substituição nucleofílica de um ligante *acaH* no lugar de uma espécie $(O-Pr^i)^-$ leva a $[Ti(OPr^i)_3(acac)]$ na qual o titânio é pentacoordenado [81, 82], como ilustrado na Figura 17.

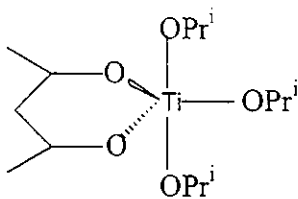


Figura 17: Estrutura molecular do $[Ti(OPr^i)_3(acac)]$.

Os difratogramas de raios X obtidos para os materiais sintetizados segundo o procedimento descrito na Série II, representados na Figura 18, também apresentam uma estrutura hexagonal confirmada pela presença dos dois sinais de difração nas regiões de $2,0^\circ$ e $3,8^\circ$ (2θ). As distâncias entre os planos de cada família associados às reflexões citadas estão apresentados na Tabela 6.

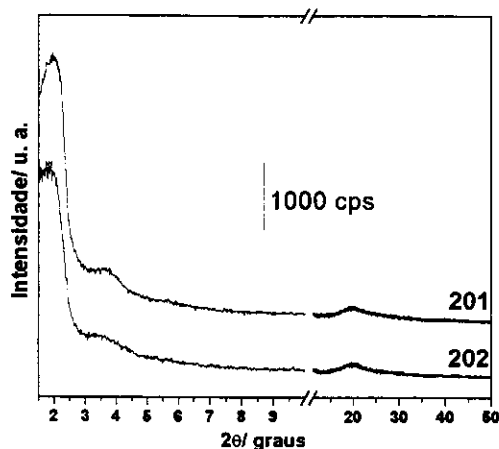


Figura 18: Comparação entre os padrões de difração dos sólidos 201 e 202, recém sintetizados.

Tabela 6: Dados de organização da estrutura e espaçamento interplanar das amostras recém sintetizadas obtidas na Série II.

Amostra	$2\theta_{(100)}$ / (graus)	$2\theta_{(110)}$ / (graus)	$d_{(100)}$ / nm	$d_{(110)}$ / nm	Estrutura
201	1,97	3,73	4,5	2,4	H
202	1,91	3,68	4,6	2,4	H

Os espectros de reflectância, obtidos na região do UV-VIS, para as amostras 201 e 202, apresentados na Figura 19, mostram que mesmo com a utilização do agente complexante não foi possível evitar a formação de oligômeros do tipo Ti – O – Ti, evidenciados pela presença da banda em 270 nm [91].

A ocorrência de clusters pode estar associada à hidrólise da espécie complexada, já que mesmo em razões Ti/acacH = 1 espécies $[\text{TiO}(\text{acac})_2]_2$ podem ser formadas quando pequenas quantidades de água estão presentes no meio. Neste dímero, o átomo metálico está hexacoordenado e ligado a outro átomo de titânio através de pontes de oxigênio [81], justificando a presença da absorção em questão.

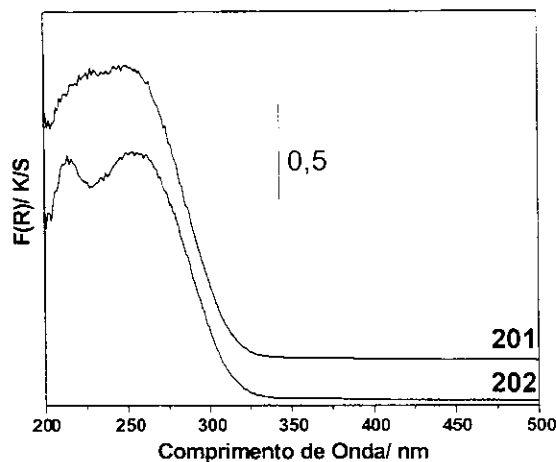


Figura 19: Comparação entre os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis dos sólidos 201 e 202, recém sintetizados.

Conseqüentemente, a tentativa de utilizar o recurso da complexação do átomo metálico não mostrou ser eficiente para impedir a formação de espécies oligoméricas de óxido. Portanto, não se fez necessária a realização dos tratamentos pós síntese no intuito de remover o agente direcionador da estrutura para estudar as propriedades dos materiais estudados por esta rota, uma vez que este procedimento foi completamente abandonado por não fornecer melhores resultados que a série anterior, que não utiliza a acetilacetona.

4.5 Série III

Nesta série de experimentos, a incorporação de titânio no gel de síntese para obtenção dos *meso*-TAPO utilizou-se da formação de espécies peroxídicas estáveis de titânio. Este método já foi anteriormente utilizado na preparação de silicatos com substituição isomórfica de titânio na rede (Titanossilicalitas TS-1), reportado pela primeira vez por Taramasso e colaboradores [63]. Neste caso, a espécie que irá sofrer condensação para a incorporação na estrutura é um íon peroxititanato solúvel no meio. Outros autores também utilizaram esta técnica tanto para incorporação de titânio em peneiras moleculares tipo aluminofosfato e silicoaluminofosfato [77, 97, 80], como para a obtenção de óxidos mistos [98].

Esta técnica baseia-se na hidrólise em meio ácido do isopropóxido a óxido de titânio. O óxido recém preparado se decompõe em presença de excesso de peróxido de

hidrogênio, originando um solução de coloração vermelha intensa, devido a presença do ácido peroxitânico, $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_3\text{H}]$ [99]; em $\text{pH} < 3$ a espécie responsável pela coloração da solução é um cátion que pode ser descrito como $[\text{Ti}(\text{O}_2).3\text{H}_2\text{O}]^{+2}$, a espécie protonada do ácido [94]. A adição de TMAOH ao gel de síntese muda a coloração da espécie de titânio para amarelo em valores de pH próximos a 8 e, para meios fortemente alcalinos, passa a se apresentar fracamente amarelada, provavelmente devido à presença do íon peroxititanato, de fórmula $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$, estável em altos pH [94, 100, 101].

4.5.1 Sínteses realizadas utilizando-se isopropanol como solvente

Uma comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos obtidos na Série III de experimentos pode ser observado na Figura 20. Verifica-se novamente a obtenção da estrutura mesoporosa com arranjo hexagonal para todos os sólidos, confirmada pela presença dos dois sinais de difração nas regiões de $2,0^\circ$ e $3,8^\circ$ (2θ). As distâncias interplanares calculadas a partir da Lei de Bragg para o plano (100) dos sólidos, mostradas na Tabela 7, indicam que a distância de repetição situa-se dentro do limite de mesoporosidade esperada, como resumido na Tabela 5.

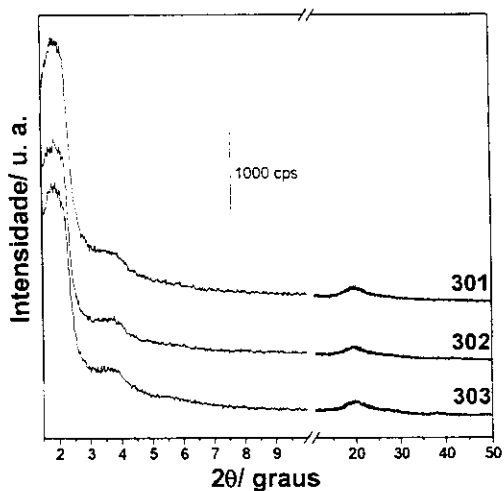


Figura 20: Comparação entre os padrões de difração dos sólidos 301, 302 e 303, recém sintetizados.

Tabela 7: Dados de organização da estrutura e espaçamento interplanar das amostras recém sintetizadas obtidas na **Série III** com hidrólise ácida do $Ti(OPr)_4$.

Amostra	$2\theta_{(100)}$ / (graus)	$2\theta_{(110)}$ / (graus)	$d_{(100)}$ / nm	$d_{(110)}$ / nm	Estrutura
301	1,99	3,51	4,4	2,5	H
302	1,96	3,69	4,5	2,4	H
303	1,96	3,81	4,5	2,3	H

O ambiente geométrico dos átomos de Ti (IV) na rede de titanioaluminofosfato foi estudado. Para todos os materiais obtidos observou-se nos espectros de DRS-UV-Vis, apresentados na Figura 21, a presença de duas bandas de absorção.

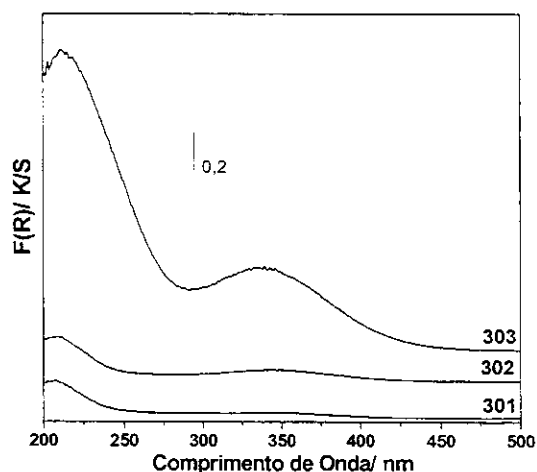


Figura 21: Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos 301, 302 e 303, recém preparados.

A primeira banda, mais intensa, na região compreendida entre 210 nm e 250 nm para as amostras 301 e 302, e 210 nm a 275 nm para a amostra 303, todas com máximo de absorção em 210 nm, pode ser atribuída a transições referentes a transferência de carga metal – ligante em ambientes de geometria tetraédrica para o átomo de titânio, como já visto nos espectros das amostras apresentadas anteriormente.

A segunda banda, que se estende na região entre 300 nm a 450 nm, responsável pela coloração amarela do sólido obtido nessas condições de síntese, é característica de espécies peroxidicas em peneiras moleculares contendo titânio [77, 79, 102]. De acordo com a literatura [94], compostos tipo peroxo dos grupos IV – VI de metais de transição

possuem uma estrutura semelhante à ilustrada na Figura 22, deve ser o responsável pela absorção em 300-450 nm pode ser atribuída a estrutura cíclica formada entre o metal e os dois átomos de oxigênio, de acordo com Jappar e colaboradores [79].

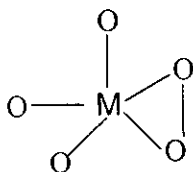


Figura 22: Espécie do tipo peroxo formada por metais de transição dos grupos IV – VI [93].

É importante observar que as amostras sintetizadas à temperatura ambiente, independente do tempo de tratamento utilizado, não apresentaram significativa incorporação de titânio na estrutura, já que o espectro apresenta uma banda de absorção de intensidade bastante reduzida, assemelhando-se a absorções de aluminofosfatos sem o metal incorporado à sua estrutura. Este fato está de acordo com as observações do comportamento do material durante o seu processo lavagem (301 e 302), que produziu uma água de lavagem de coloração amarela, indicando que o íon peroxititanato ainda permanecia em solução.

Nesta mesma série de sínteses, os dados de reflectância difusa indicam uma maior incorporação de átomos de titânio na rede para a amostra 303, no entanto, observou-se também para esta amostra, uma água de lavagem levemente amarelada ao final do tratamento hidrotérmico, o que indica que parte das espécies de Ti (IV) permanece em solução e que, portanto, nem todo o titânio presente no gel de síntese foi incorporado à rede inorgânica.

Para este material, o sólido 303, foram realizados os tratamentos para a remoção do agente direcionador para que sua estabilidade fosse avaliada. Os outros dois materiais obtidos nesta série, 301 e 302, obtidos a temperatura ambiente, não foram submetidos a esses estudos porque não apresentaram incorporação significativa de titânio na estrutura inorgânica.

Após o processo de extração Soxhlet, constatou-se a perda do arranjo hexagonal de mesotubos, evidenciada pela ausência do sinal referente à reflexão associada a família

de planos (110), apresentando somente um sinal de difração, atribuído à estrutura composta por tubos não paralelos. Diferentemente das amostras 108 e 103, obtidas com a mesma composição da mistura reacional e na mesma temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico que o sólido 303, esta última não teve sua estrutura inorgânica colapsada após o processo de calcinação. A maior estabilidade estrutural observada pode ser fruto da ausência do período de envelhecimento, que como discutido anteriormente, não favorece a formação de oligômeros para sofrer polimerização e formar a rede inorgânica do titanaluminofosfato. Na Figura 23 estão apresentados os perfis de difração da amostra 303 após processo de extração Soxhlet seguido de calcinação.

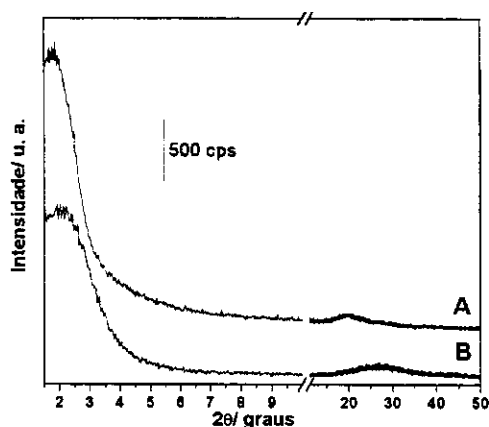


Figura 23: Comparação entre os padrões de difração de raios X do sólido 303: (A) após extração Soxhlet em solução de isopropilamina; (B) após calcinação.

A coordenação do Ti (IV) também foi verificada e após o processo de extração Soxhlet não observou-se alteração alguma no espectro de absorção na região do UV-Vis em relação à amostra recém sintetizada. A extração, portanto, não altera a natureza dos sítios de titânio, bem como não ocorre a decomposição da espécie peroxídica presente na estrutura.

De acordo com o espectro do material calcinado, apresentado na Figura 24, observa-se a ausência da banda de absorção ao redor de 350 nm, presente no espectro das amostras recém sintetizada e calcinada. Isto é um indicativo de que a espécie peroxo foi decomposta pelo tratamento térmico, confirmada pelo desaparecimento da coloração amarela da amostra.

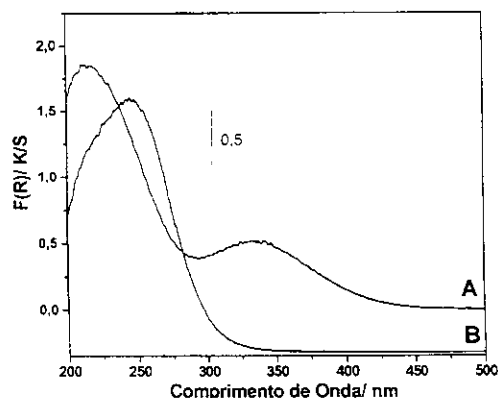


Figura 24: Comparação entre os espectros de reflectância difusa, obtidos na região do UV-Vis do sólido denominado 303: (A) após processo de extração Soxhlet em solução de isopropilamina; (B) após calcinação.

4.5.1 Conclusões Parciais

Através do estudo detalhado de todas as rotas de incorporação de titânio ao gel de reação, descrito nas três séries de experimentos estudadas, foi possível determinar que a melhor forma de incorporação de titânio ao gel de síntese é via ácido peroxitânico, representado pela Serie III de experimentos. Este método garante um ambiente geométrico tetraédrico para o metal de transição devido a formação de uma espécie estável de natureza peroxídica, que previne a condensação entre as espécies de titânio, prevenindo, portanto, a formação de clusters de óxido de titânio na rede inorgânica.

A partir dos resultados obtidos nas três Séries de sínteses de titanioaluminofosfatos realizadas, pode-se determinar as condições de síntese dos *meso*-TAPO a serem preparados para a realização de estudos mais aprofundados desta classe de materiais.

Desta forma, estabeleceu-se que em todos os procedimentos de sínteses o método de incorporação de titânio no gel seria através do ácido peroxitânico. Em relação às condições de obtenção do material preparado a partir de isopropóxido de alumínio, optou-se por condições intermediárias às estudadas, de forma a tentar melhorar as propriedades dos materiais até aqui obtidos. Excluiu-se do procedimento de síntese a utilização de isopropanol como solvente, na tentativa de minimizar a diluição do sistema, e adotou-se um período de envelhecimento de 24 h, período que acreditou-se ser adequado para a hidrólise eficiente dos precursores sem favorecer a dissolução dos oligômeros

inorgânicos previamente formados, e assim estes possam interagir com os cátions do CTABr para a posterior polimerização dessas espécies para a formação da rede inorgânica de canais organizados hexagonalmente.

A continuidade do estudo desta classe de materiais teve por objetivo, nesta etapa do desenvolvimento do trabalho, a análise da influência de parâmetros como a razão molar $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TMAOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel de síntese, bem como a fonte de alumínio, nas propriedades estruturais e de composição química dos materiais obtidos.

4.5.2 Sínteses realizadas na ausência de isopropanol como solvente

Observa-se, Figura 25, para todas as amostras obtidas, as reflexões na região abaixo de $2,5^\circ$ (2θ) indicam a formação da estrutura de canais monodimensionais mesoporosos. A partir desta reflexão, indexada ao plano (100), podemos inferir, pela lei de Bragg, uma distância de repetição na faixa entre 4,0 a 5,3 nm, da mesma forma que foi observado para os materiais sintetizados nas séries anteriormente discutidas.

A segunda reflexão de interesse pode ser observada na região próxima a $3,8^\circ$ (2θ). Este sinal de difração, indexado ao plano (110), indica um empacotamento hexagonal das estruturas mesoporosas. Observa-se em todas as amostras recém sintetizadas que tais sinais encontram-se claramente definidos, guardando a relação entre suas posições em 2θ de $1: (3)^{1/2}$, confirmando portanto que a estrutura assume tal empacotamento.

Pode-se ainda confirmar a natureza amorfa das paredes das estruturas mesoporosas pela ausência de sinais de difração em regiões superiores a 10° (2θ). Os padrões de difração destes sólidos pode ser observado na Figura 25.

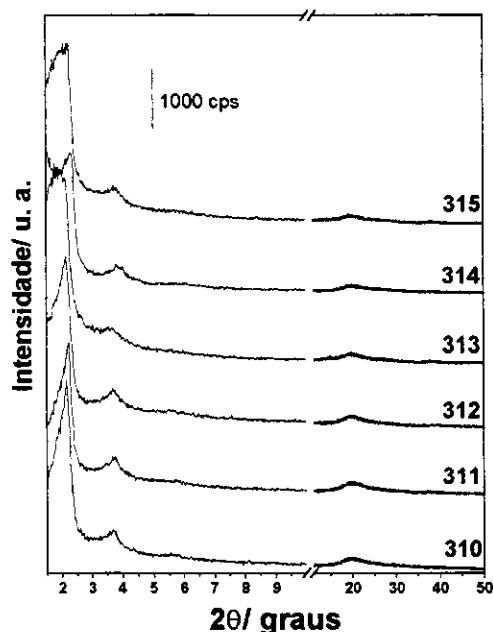


Figura 25: Comparação entre os padrões de difração dos sólidos recém sintetizados obtidos pela Série III de experimentos modificada.

Tabela 8: Dados de organização da estrutura e espaçamento interplanar das amostras recém sintetizadas obtidas na **Série III** com hidrólise ácida do $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, onde o procedimento de síntese do TAPO foi realizado na ausência de isopropanol.

Amostra	$2\theta_{(100)}$ / (graus)	$2\theta_{(110)}$ / (graus)	$d_{(100)}$ / nm	$d_{(110)}$ / nm	Estrutura
310	1,99	3,51	4,4	2,4	H
311	1,96	3,69	4,5	2,4	H
312	1,96	3,81	4,5	2,4	H
313	2,11	3,16	4,2	2,3	H
314	2,26	3,87	3,9	2,3	H
315	2,17	3,74	4,1	2,4	H

Os espectros de reflectância difusa obtidos na região do UV-Vis das amostras recém preparadas, Figura 26, para os materiais sintetizados em gel com pH 10,50 e Figura 27 para os sintetizados em pH 11,50, apresentam duas bandas. A primeira, mais intensa, na região de 210 nm, pode ser atribuída a transições referentes a transferência de carga metal – ligante em ambientes de geometria tetraédrica para o átomo de titânio.

A segunda banda, que se estende na região entre 300 e 450 nm, responsável pela coloração amarela do sólido obtido nessas condições de síntese, é característica de espécies peroxidicas em peneiras moleculares contendo titânio [25, 24, 23], como previamente detalhado para os materiais obtidos na Série III de experimentos realizada na presença de isopropanol.

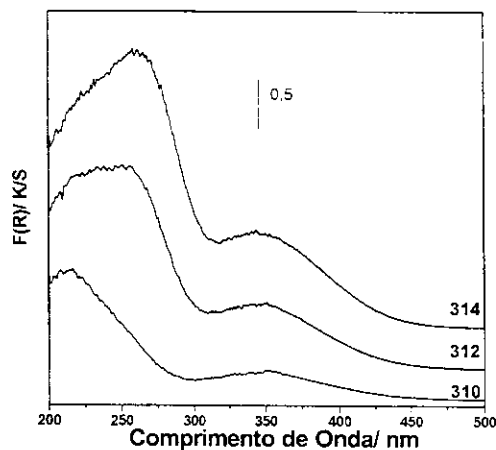


Figura 26: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 10,50.

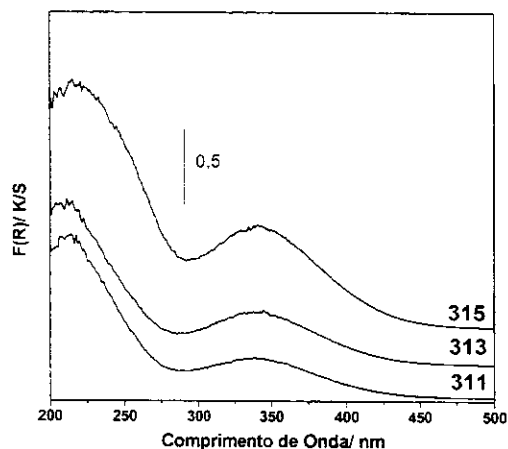


Figura 27: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 11,50.

Observa-se nesses espectros um claro aumento na intensidade da banda de absorção em função do aumento da razão molar $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel de síntese, que adquiriu valores de 0,03, 0,07 e 0,14 para os conjuntos de amostras (310, 311), (312, 313) e (314, 315), respectivamente.

O pH de síntese, que reflete a razão molar TMAOH/Al₂O₃, também é um fator que influencia fortemente as quantidades de Ti (IV) incorporadas aos sólidos. Há uma clara evidência, mostrada nos espectros de DRS-UV-Vis que maiores pH de síntese diminuem a quantidade de titânio na estrutura. Meios fortemente alcalinos auxiliam na dissolução das espécies precursoras da rede inorgânica no gel, diminuindo o número de espécies disponíveis para sofrer polimerização e formar a estrutura.

As estruturas dos compósitos após a extração Soxhlet apresentaram somente um sinal de difração na região de 2,2° (2 θ), referente ao plano indexado como (100), indicando uma estrutura de poros não paralelos, como já observado no caso de aluminofosfatos recém sintetizados em geral [49], e para os titanioaluminofosfatos já estudados neste trabalho, como pode ser visto na representação da Figura 28. O desaparecimento do sinal referente a família de planos (110) indica que a extração Soxhlet promove a continuidade do processo de polimerização da rede inorgânica que sacrifica o arranjo hexagonal previamente assumido pelo precursor da peneira molecular sintetizada, que não foi totalmente formada após o tratamento hidrotérmico [49]. O processo de calcinação para a remoção completa dos orgânicos restantes no interior da estrutura dos canais, não modifica o padrão de difração desses materiais, sendo também constituído de um sinal na região de 2,2° em 2 θ . Esse resultado mostra que as condições de síntese adotadas contribuíram para a formação de estruturas estáveis frente aos tratamentos para remoção do direcionador. Observa-se os padrões de difração dos materiais calcinados na Figura 29.

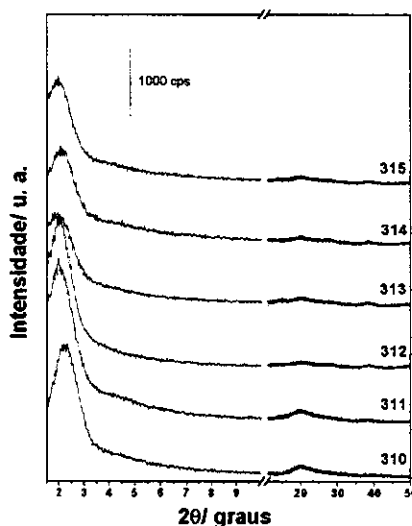


Figura 28: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos materiais submetidos à extração Soxhlet em solução de isopropilamina.

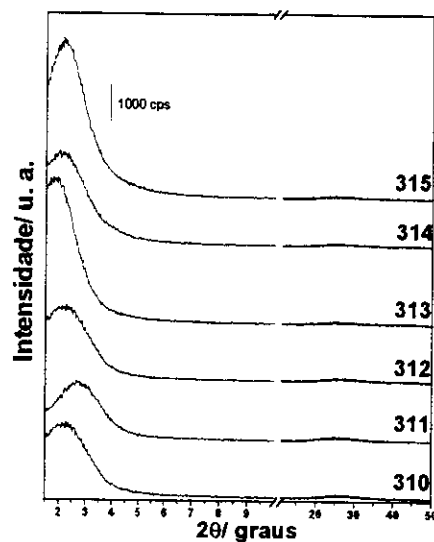


Figura 29: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos materiais submetidos à extração Soxhlet em solução de isopropilamina e posterior processo de calcinação.

Tabela 9: Dados de difratometria de raios X para as amostras obtidas pela Série III de experimentos: recém sintetizadas, extraídas, calcinadas a 773 K.

Amostra		$2\theta_{(100)}$ / (graus)	$d_{(100)}$ / nm
310	Extraída	2,27	3,9
311		2,14	4,1
312		2,09	4,2
313		1,93	4,6
314		2,01	4,4
315		2,08	4,2
310	Calcinada 500°C	2,34	3,8
311		2,22	4,0
312		2,10	4,2
313		1,86	4,7
314		2,37	3,7
315		2,19	4,0

Após o processo de extração Soxhlet em solução de isopropilamina em etanol, as amostras não apresentaram variação em seus espectros de reflectância, nem de natureza qualitativa como deslocamento das bandas para regiões de maiores comprimento de onda, nem quantitativamente, relacionada à intensidade da absorção das bandas, que permaneceram inalteradas, indicando que não há mudança no ambiente geométrico do Ti (IV), nem sua expulsão da matriz inorgânica. Os perfis das bandas podem ser observados nas Figuras 30 e 31.

O procedimento de calcinação decompõe a espécie peroxidica formada pelo Ti (IV), conforme observa-se nas Figuras 32 e 33. Além da perda da coloração amarela do material, os espectros de reflectância não apresentam mais a banda na região compreendida entre 300 e 450 nm. Os espectros apresentam uma única banda, larga, com máximo variando entre 215 e 250 nm, dependendo da quantidade de Ti no gel de síntese e na estrutura final dos TAPO. Maiores quantidades de Ti, fornecem bandas levemente deslocadas para a região do vermelho, como relatado anteriormente [103], influência de perturbações na densidade eletrônica do sólido provocada pelo aumento da quantidade de Ti (IV) na rede.

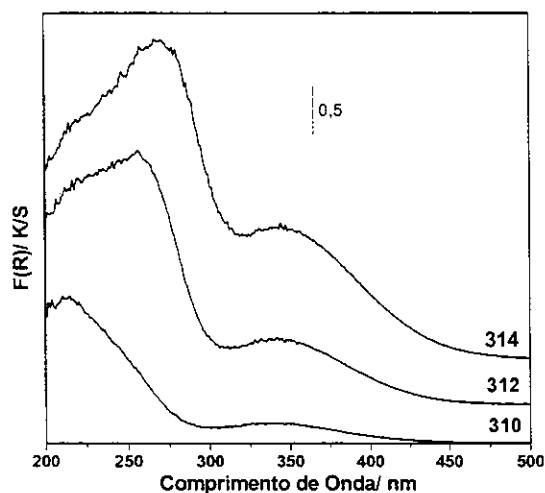


Figura 30: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 10,50, após processo de extração Soxhlet.

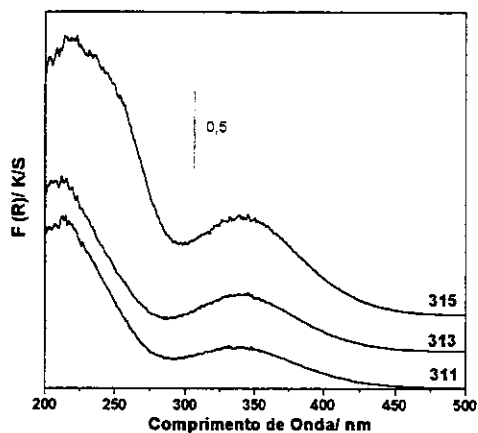


Figura 31: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 11,50, após processo de extração Soxhlet.

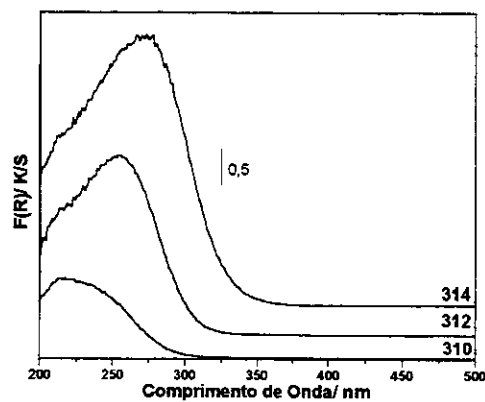


Figura 32: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 10,50, após processo de extração Soxhlet, seguido de calcinação.

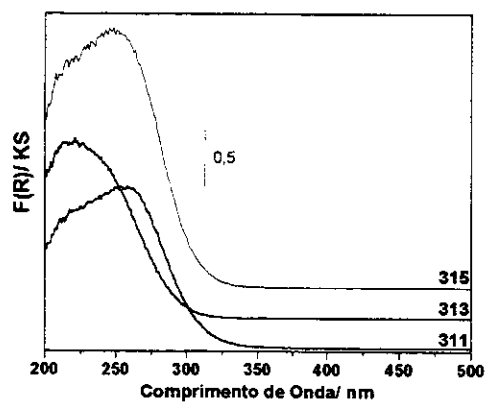


Figura 33: Comparação entre os espectros de reflectância difusa obtido na região do UV-Vis para os sólidos preparados em pH 11,50, após processo de extração Soxhlet, seguido de calcinação.

Os testes de estabilidade térmica, realizados a 973 K e 1073 K, dos materiais preparados a partir de isopropóxido de alumínio, Série III, não proporcionaram resultados positivos, uma vez que todas as amostras tiveram sua estrutura colapsada após os tratamentos térmicos tanto a 973 K como a 1073 K.

4.6 Série IV

Os materiais obtidos pela Série IV de experimentos diferem dos demais sintetizados nas séries anteriores pela fonte de íons Al^{3+} utilizada na sua preparação. Diferentemente dos demais procedimentos abordados neste trabalho, utiliza-se agora uma fonte inorgânica de alumínio, ao invés do alcóxido tradicionalmente empregado. Este procedimento foi adaptado de um estudo envolvendo a síntese de aluminofosfatos previamente realizado em nosso grupo de pesquisa, recentemente reportado na literatura [104].

As sínteses realizadas pelo procedimento da Série IV que utilizaram maior razão TMAOH/ Al_2O_3 , isto é, pH 11,50 da mistura reacional, não forneceram material sólido. Ao final do tratamento hidrotérmico não havia formado precipitado, sendo a mistura constituída de um colóide. Mesmo após a sua dispersão em água destilada não foi possível recuperar nenhum produto sólido.

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 34, pode-se observar a formação da mesofase hexagonal nas amostras com as três razões TiO_2/Al_2O_3 empregadas. A Tabela 10 traz os valores das reflexões (2θ) e as respectivas distâncias de Bragg associadas, para cada amostra recém preparada.

Os dados de DRX apresentados aqui estão de acordo com os resultados apresentados anteriormente para materiais mesoporosos de estrutura hexagonal.

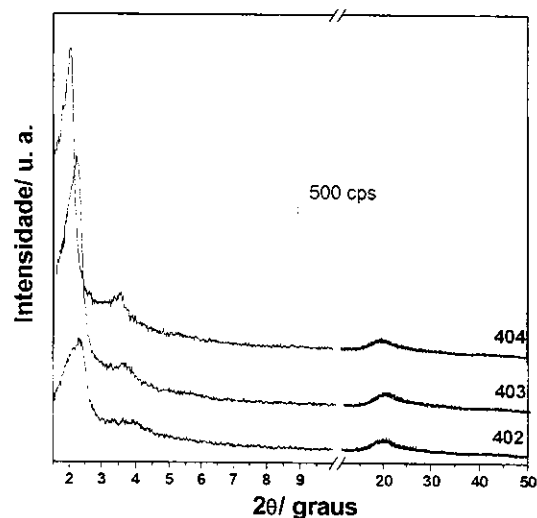


Figura 34: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos recém sintetizados obtidos pela Série IV de experimentos.

Tabela 10: Dados de difratometria de raios X para as amostras recém sintetizadas, obtidos pela Série IV de experimentos.

Amostra	TiO ₂ /Al ₂ O ₃	2θ ₍₁₀₀₎ /(d/ nm)	2θ ₍₁₀₀₎ /(d/ nm)	Mesofase
402	0,03	2,19°/(4,3)	3,48°/(2,2)	H
403	0,07	1,98°/(4,5)	3,52°/(2,1)	H
404	0,14	2,06°/(4,3)	3,61°/(4,4)	H

Após o processo de extração, as três amostras sofreram a perda parcial de organização, sendo agora constituídas somente de poros não paralelos, como as amostras preparadas pela Série III de experimentos, discutidas anteriormente. Houve um ligeiro deslocamento dos sinais relativos ao plano (100) para ângulos maiores nas três amostras e conseqüentemente diminuição das distâncias interplanares, indicando que a estrutura continuou o processo de polimerização durante o processo de extração.

O processo de calcinação não proporciona mudanças na estrutura dos titanioaluminofosfatos obtidos nesta série de sínteses, após a remoção completa do direcionador. Os difratogramas dos materiais extraídos e calcinados podem ser observados nas Figuras 35 e 36, respectivamente e os dados de distâncias interplanares podem ser observados na Tabela 11.

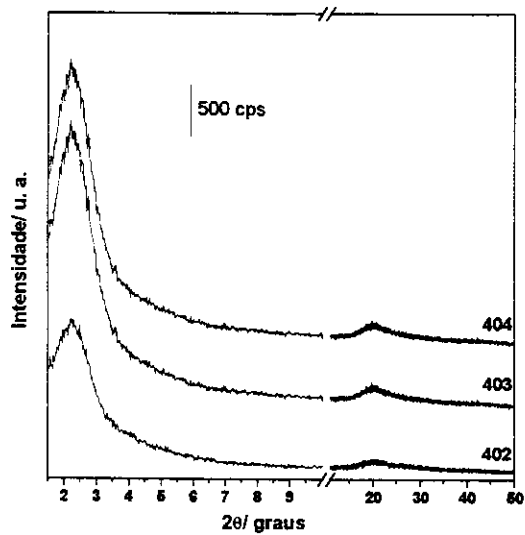


Figura 35: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos submetidos ao processo de extração Soxhlet.

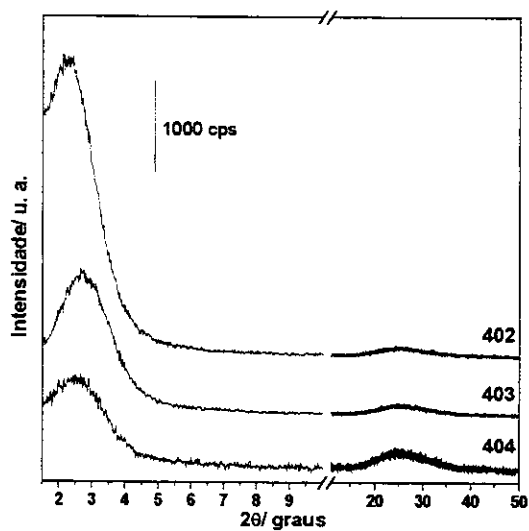


Figura 36: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos calcinados.

Tabela 11: Dados de difratometria de raios X para as amostras obtidas pela Série IV de experimentos: recém-sintetizadas, extraídas, calcinadas a 833 K e tratadas termicamente a 973 K e 1073 K.

Amostra		$2\theta_{(100)}$ /(graus)		$d_{(100)}$ / nm	
402	Extraídas	2,30		3,8	
403		2,30		3,8	
404		2,36		3,7	
402	Calcinadas (833 K)	2,41		3,7	
403		2,80		3,2	
404		2,72		3,2	
	Tratadas Termicamente/ K	973 K	1073 K	973 K	1073 K
402		2,03	1,86	4,4	4,7
403		2,33	2,05	3,8	4,3
404		2,66	2,33	3,4	3,8

O espectro de DRS-UV-Vis das amostras recém preparadas, Figura 37, apresenta duas bandas. A primeira, mais intensa, na região de 210 nm, pode ser atribuída a transições referentes a transferência de carga ligante / metal em ambientes de geometria tetraédrica para o átomo de titânio, como já visto nos espectros das amostras apresentadas anteriormente. A segunda banda, que se estende na região entre 300 a 450 nm, responsável pela coloração amarela do sólido obtido nessas condições de síntese, é característica de espécies peroxidícas em peneiras moleculares contendo titânio [77, 79, 102].

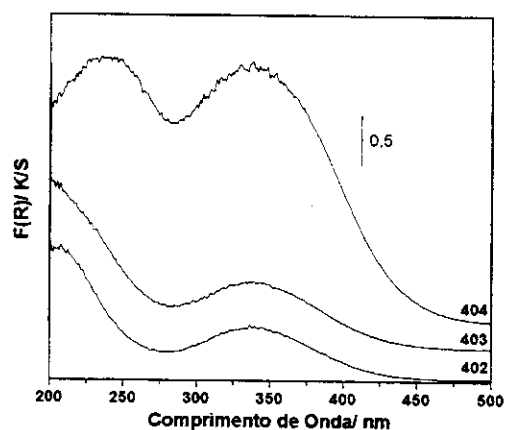


Figura 37: Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos recém sintetizados obtidos pela Série IV de experimentos.

Após o processo de extração Soxhlet em solução de isopropilamina em etanol, as amostras não apresentaram variação em seus espectros de reflectância, apresentados na Figura 38, tais como deslocamento das bandas para regiões de maiores comprimentos de onda. Com exceção do sólido 404, para o qual observou-se uma redução na intensidade da banda em aproximadamente 350 nm, que pode estar correlacionada a decomposição de espécies peroxídicas localizadas nas paredes da matriz inorgânica, decorrente do processo de extração que favorece a polimerização da estrutura.

A calcinação para a total remoção dos resíduos orgânicos que não foram totalmente eliminados pela extração Soxhlet, promove a decomposição dessas ligações tipo peróxido do material e os espectros de reflectância passam a apresentar somente uma banda de absorção, representadas na Figura 39.

Todos os materiais mostram o alargamento desta banda, com máximo em 215 nm, 225 nm e 235 nm para as amostras 402, 403 e 404, respectivamente, representando espécies tetraedricamente coordenadas envolvendo o metal de transição. Para o sólido 404, preparado com maior quantidade de titânio, observa-se também absorção em 250 – 300 nm, referente a transições de transferência de carga $O \rightarrow Ti$ para átomo de Ti em geometria octaédrica de espécies oligoméricas de óxido de titânio formadas durante o processo de calcinação pela expulsão dos átomos desse metal de transição da matriz inorgânica de aluminofosfato.

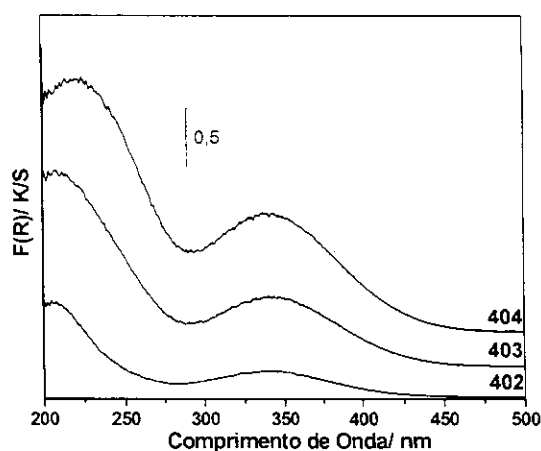


Figura 38: Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos submetidos à extração Soxhlet.

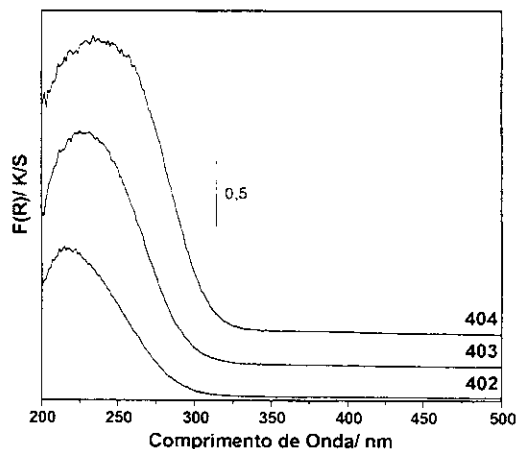


Figura 39: Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos extraídos e calcinados.

Diferentemente do comportamento observado para os materiais sintetizados pela Série III de experimentos em relação ao tratamento térmico a altas temperaturas, todos os sólidos obtidos na quarta série de experimentos mostraram estruturas estáveis após exposição por um período de duas horas tanto a temperatura 973 K como a 1073 K.

A amostra denominada 402, que apresenta a menor razão molar $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dentre as sintetizadas pela Série IV, após submetida aos tratamentos térmicos nas duas temperaturas citadas acima não apresentou mudança no perfil de difração em relação a amostra calcinada a 823 K. O sinal relativo a reflexão (100), indica que a estrutura porosa do foi sido mantida.

Os sólidos 403 e 404, que possuem maiores teores de titânio no gel de síntese, após tratamento hidrotérmico a 973 K e 1073 K não perderam totalmente a estrutura, porém os perfis dos difratogramas mostram sinais de baixa intensidade e de baixa razão sinal/ruído, mostrando que o aumento da quantidade de titânio aumenta também a sensibilidade da estrutura frente a tais tratamentos térmicos. Os difratogramas dos três materiais submetidos aos tratamentos térmicos podem ser observados na Figura 40.

Os resultados favoráveis obtidos dos tratamentos a 973 K e 1073 K para os sólidos obtidos na Série IV, mostram que precursores inorgânicos de alumínio fornecem estruturas mais estáveis que os materiais sintetizados com o alcóxido deste mesmo metal, já que a Série III de experimentos não proporcionou nenhum material estável frente a este tratamento. Isto reflete um grande avanço na síntese de materiais com estrutura a base de aluminofosfatos, já que nenhum outro grupo de pesquisa relatou a síntese desses materiais utilizando-se sulfato de alumínio e os estudos já realizados forneceram

apenas materiais com estruturas sensíveis a tratamentos com condições mais drásticas, além de baratear o processo de obtenção deste tipo de materiais.

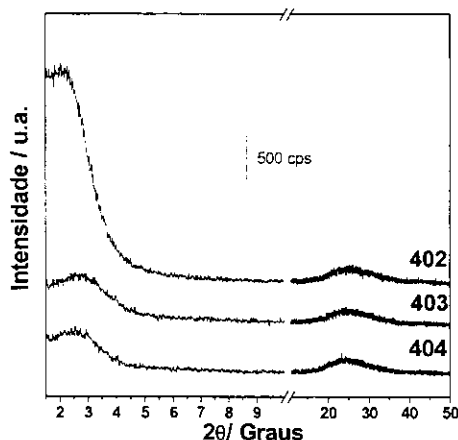


Figura 40: Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos obtidos pela Série IV submetidos a tratamento térmico a 973 K.

Após submetidas ao tratamento a 973 K e 1073 K, os sólidos obtidos de acordo com o procedimento da Série IV não tiveram modificação significativa nos espectros obtidos na região do UV-Vis. Estes resultados demonstram que as espécies de Ti (IV) incorporadas na rede do sólido resistem ao tratamento térmico a altas temperaturas. Para as amostras tratadas a 1073 K os espectros apresentam perfis de absorção muito semelhantes aos apresentados na Figura 41.

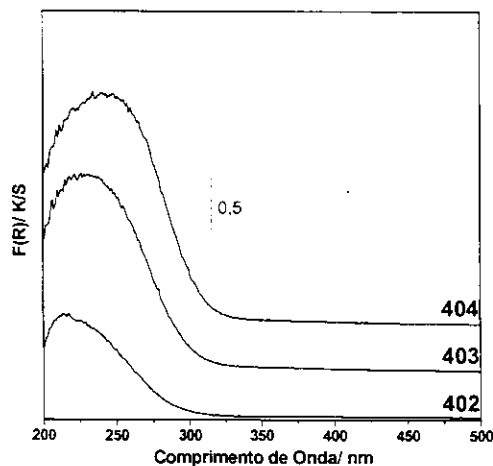
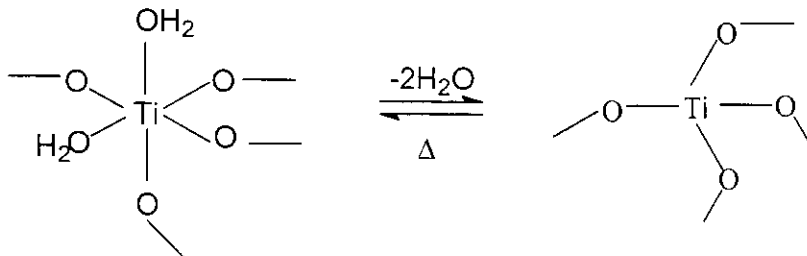


Figura 41: Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos obtidos pela Série IV de experimentos, após tratamento térmico a 973 K.

A fim de obter informações mais detalhadas sobre a natureza dos sítios de Ti (IV) nos titanoaluminofosfatos sintetizados neste trabalho, foi realizado um estudo de espectroscopia de reflectância difusa dos materiais com menor teor de titânio, 402 e 403, após tratamento sob vácuo e sob aquecimento (degaseamento), para retirada de espécies fracamente adsorvidas da superfície, especialmente água. Observa-se espectros, Figura 42, com bandas bem mais definidas (menor largura à meia altura) que dos materiais calcinados. Tal evidência reflete uma modificação estrutural dos sítios de Ti (IV), na qual ocorre uma diminuição do número de coordenação desses átomos, devido à remoção de ligantes fracamente coordenados à estrutura, como moléculas de água. Simultaneamente a diminuição da largura à meia altura, observa-se um aumento da intensidade de absorção da banda com máximo em 215 nm nos dois materiais, o que indica um aumento na população de sítios de titânio isolados e com número de coordenação quatro.

Esquema 3



A posição da banda de absorção observada ao final do tratamento novamente fortalece a atribuição da natureza tetraédrica dos sítios de titânio, além disso indica que tais sítios podem ter sua coordenação expandida para acomodar ligantes nas condições ambientes [105, 106], comportamento fundamental para que o material apresente propriedades catalíticas redox.

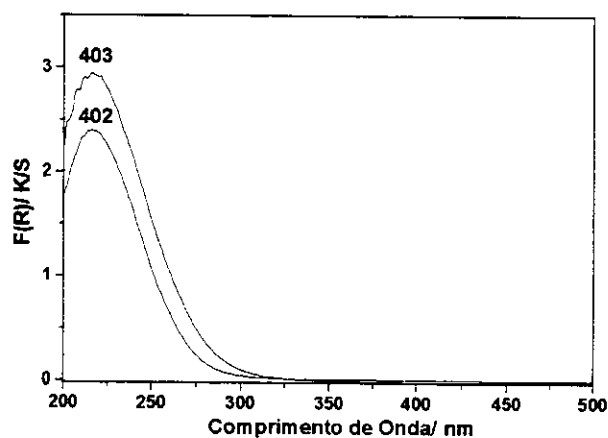


Figura 42: Comparação entre os espectros de DRS-UV-Vis dos sólidos recém sintetizados obtidos pela Série IV de experimentos, degaseadas a 423 K por uma hora, sob vácuo.

4.7 Análise Elemental por Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-AES)

Nas Tabelas 12 e 13 são apresentados os resultados de análise elemental obtidos para os titanoaluminofosfatos termicamente estáveis sintetizados neste trabalho.

Tabela 12: Fração molar de titânio nos titanoaluminofosfatos, da Série III, no gel de síntese e no sólido e as razões molares entre os elementos constituintes da matriz inorgânica.

	$X_{Ti} (G)$	$X_{Ti} (S)$	Ti/Al (S)	P/Al (S)	P/Ti (S)	(Ti + P)/Al
310	0,0066	0,0094	0,015	0,57	38,5	0,59
311	0,0066	0,0095	0,014	0,43	31,6	0,45
312	0,0150	0,0237	0,037	0,52	14,1	0,56
313	0,0150	0,0145	0,019	0,42	16,3	0,34
314	0,0299	0,0450	0,069	0,46	6,6	0,53
315	0,0299	0,0200	0,027	0,34	12,8	0,57

Tabela 13: Fração molar de titânio nos titanoaluminofosfatos, da Série IV, no gel de síntese e no sólido e as razões molares entre os elementos constituintes da matriz inorgânica.

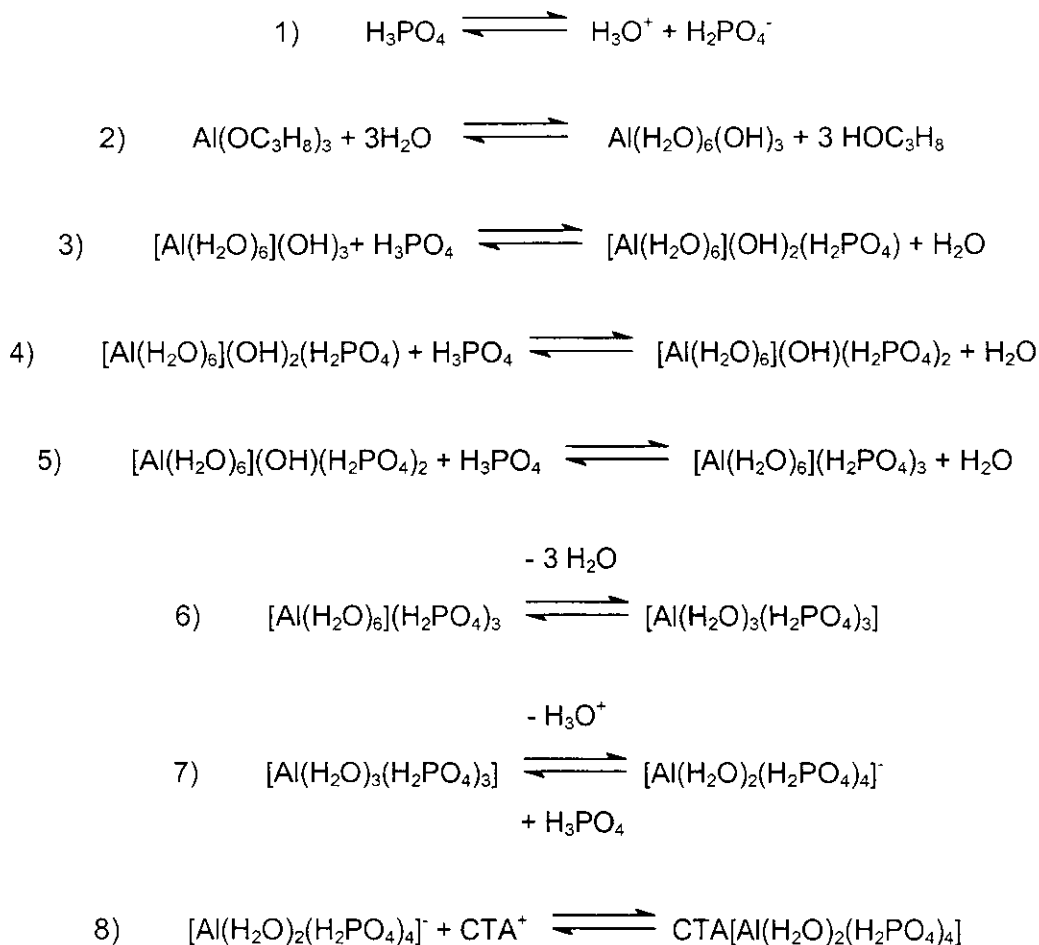
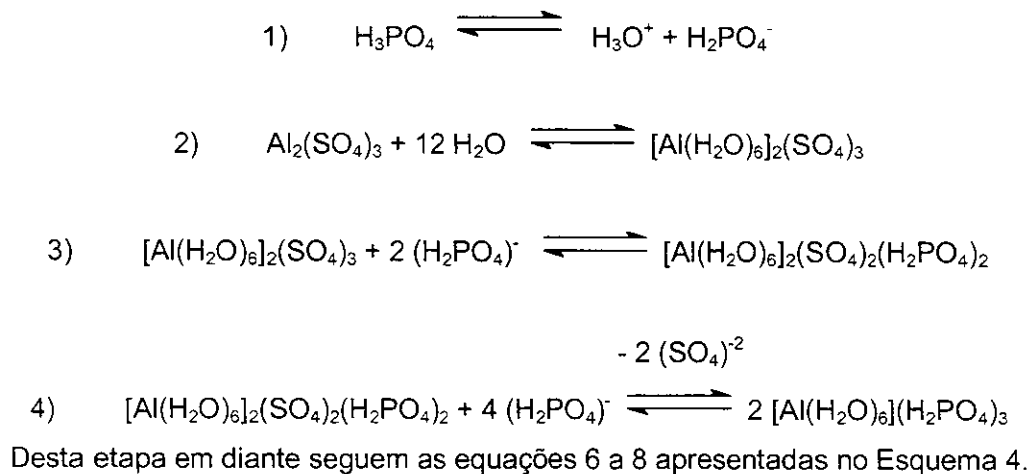
	$X_{Ti} (G)$	$X_{Ti} (S)$	Ti/Al (S)	P/Al (S)	P/Ti (S)	(Ti +P)/Al
402	0,0066	0,0072	0,010	0,40	38,5	0,41
403	0,0150	0,0313	0,017	0,49	28,6	0,50
404	0,0299	0,0244	0,032	0,52	13,7	0,56

Observou-se que a razão P/Al é bem menor no sólido obtido do que a inicialmente utilizada no gel de síntese e independente da forma como as amostras foram sintetizadas com maior ou menor quantidade de TMAOH, ou da natureza da fonte de átomos de alumínio utilizada.

Os mecanismos propostos para a formação da rede para os precursores isopropóxido e sulfato de alumínio estão representados pelos Esquemas 4 e 5, respectivamente. Segundo estes mecanismos a razão molar P/Al deveria ser igual a um, porém o baixo valor encontrado para esta razão pode ser explicado pela formação de pares iônicos entre grupos fosfato e o agente direcionador da estrutura (CTA⁺), Esquema 4 (equação 8), formando uma espécie solúvel de fósforo que não é incorporada na rede de titanoaluminofosfato. Somando-se a este fato, o aumento do pH da mistura reacional, com a adição de TMAOH promove a desprotonação dos grupos (H₂PO₄)⁻ favorecendo sua interação com o cátion do direcionador orgânico, dificultando assim a polimerização com alumínio e a formação da estrutura inorgânica.

Em ambos os casos, esses grupos fosfatos contrabalanceados com o CTA⁺ são removidos durante o processo de lavagem do material recém sintetizado, resultando na baixa razão P/Al observada experimentalmente.

Além da razão molar P/Al ser muito menor no sólido que no gel de síntese, ela também é sempre menor que 1, mostrando que nos titanoaluminofosfatos mesoporosos não existe a alternância perfeita entre os tetraedros [AlO₄]⁻ e [PO₄]⁺ para a formação da rede, como é observado para aluminofosfatos microporosos. Tais resultados já foram anteriormente observados, e levaram à conclusão de que aluminofosfatos com estrutura mesoporosa com empacotamento hexagonal são necessariamente produzidos com razão P/Al em torno de 0,6 [39, 49].

Esquema 4**Esquema 5**

Em virtude da baixa razão molar P/Al observada pode-se propor a formação de uma estrutura inorgânica que não apresenta a eletroneutralidade estrutural característica dos aluminofosfatos microporosos. O excesso de alumínio, em proporções de aproximadamente 2:1 em relação aos átomos de fósforo na estrutura, levaria à formação de uma rede inorgânica com carga residual negativa, assumindo-se que o alumínio incorporado se apresenta em coordenação exclusivamente tetraédrica. Entretanto, dados quantitativos a respeito da carga residual da estrutura não foram totalmente elucidados até o presente momento.

Em trabalho publicado em 1999, Kimura e colaboradores [39] propuseram que o balanço de cargas para aluminofosfatos mesoporosos com estrutura hexagonal é satisfeito pelo menor grau de condensação da rede de AlPO, uma vez que este arranjo é favorecido em relação a formação da fase lamelar quando há o controle da extensão da condensação entre as espécies inorgânicas formadoras da rede. Apesar de não contar com dados mais precisos, estipula-se, pela extensão do excesso de alumínio na estrutura, que uma carga residual negativa seria compensada por uma forte interação dos oligômeros com o direcionador orgânico, íons H^+ (após o processo de calcinação) e por espécies de alumínio em coordenação expandida, que são observadas em aluminofosfatos e titanoaluminofosfatos mesoporosos (resultados apresentados na seção 4.9.1.1).

Tais conclusões foram propostas pelos pesquisadores citados pela comparação com os resultados fornecidos pelo estudo da fase lamelar, na qual foi determinada uma razão P/Al maior que 1 e espécies de alumínio preponderantemente em coordenação tetraédrica. A estrutura, formada pela alternância dos tetraedros $[PO_4]^+$ e $[AlO_4]$ é instável termicamente [39].

Assim, pode-se assumir que nem todas as espécies vizinhas de um átomo de alumínio são átomos de fósforo, o que poderia ocorrer de duas maneiras:

- i. o átomo de alumínio teria como vizinho outro átomo de alumínio ou um átomo de titânio, e/ou;
- ii. além dos sítios octaédricos, haveria a formação de espécies de alumínio tricoordenadas (sítios ácidos de Lewis), que não foram observadas nos espectros de ressonância magnética nuclear para este núcleo; ou ainda a ocorrência de grupos OH terminais, levando à condensação incompleta das espécies inorgânicas na formação da estrutura.

Observou-se também que para os experimentos realizados pela Série III, que pH mais elevados, ou seja, maiores teores de TMAOH no gel de síntese, favorecem a incorporação de alumínio em relação à átomos de fósforo ou titânio. Kimura e colaboradores já haviam observado esta dependência [39].

O titânio pode ser incorporado no esqueleto de aluminofosfatos em substituição isomórfica, isto é, em sítios de mesma geometria, em substituição a átomos de fósforo ou dois átomos de titânio substituindo um de alumínio e um de fósforo simultaneamente. De acordo com os resultados apresentados os átomos de titânio substituem preferencialmente átomos de fósforo já que a diminuição da razão molar P/Ti torna-se clara à medida que a quantidade de titânio, no sólido, aumenta (Tabelas 12 e 13). Essa tendência é observada para todos os materiais obtidos, independente do pH do gel de síntese e fonte de alumínio.

Os resultados obtidos para os experimentos da Série III mostram claramente a influência do pH na quantidade de titânio incorporada no material, Figura 43. A partir dos valores apresentados na Tabela 12, pode-se observar que as amostras obtidas em pH 10,50 apresentam maior teor de titânio que aquelas obtidas em pH 11,50. Enquanto para os sólidos da série IV obtivera níveis de incorporação comparados aos menores valores obtidos pela Série III.

Os resultados de análise elementar dos materiais preparados revelam que mais titânio foi incorporado na estrutura do que foi primariamente incorporado ao gel de síntese, como pode ser observado na Figura 43. Os valores de fração mássica de titânio obtidos mostram que a incorporação de incorporação chegou até uma vez e meia o valor da fração mássica desse elemento no gel.

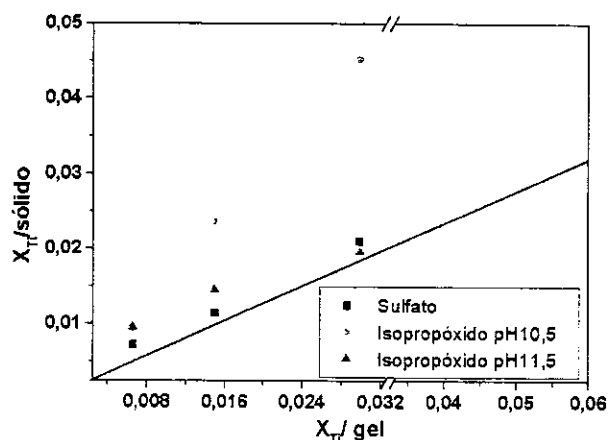


Figura 43: Comportamento da incorporação de titânio nas amostras preparadas em função da fonte de alumínio e do pH. A linha reta indica a situação onde X_{Ti} (sólido) = X_{Ti} (gel), isto é, todos os elementos são incorporados ao sólido.

4.8 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas para esses materiais, tanto recém preparados como extraídos em solução de isopropilamina em etanol, trazem informações a respeito da quantidade do agente direcionador orgânico presente no precursor da peneira mesoporosa sintetizada e a temperatura adequada para sua eliminação.

Para as amostras pertencentes a Série III de experimentos, observam-se três faixas de temperatura características associadas a perda de massa, em atmosfera oxidante.

O primeiro fenômeno de perda de massa (M_I), presente na faixa de temperatura entre 298 K a 453 K, é atribuído à dessorção de água presente nos canais da estrutura. A segunda perda de massa (M_{II}), compreendida entre 453 K e 623 K, é atribuída a decomposição do direcionador orgânico via degradação de Hoffman (até aproximadamente 523 K) e combustão, acima de 523 K. Já a terceira faixa de perda de massa, acima de 623 K, deve estar associada à queima ou dessorção de resíduos de carbono retidos na estrutura do material [46, 47]. Não observa-se variação das porcentagens de material orgânico presente nos materiais com o pH.

O processo ocorre de forma análoga para os materiais preparados a partir dos experimentos descritos pela Série IV. Porém, neste caso há a necessidade de uma temperatura mais elevada para a combustão, pois os resíduos de carbono originados a partir da decomposição do material orgânico ocluído nos poros da estrutura somente são

eliminados por completo em temperaturas acima de 823 K, temperatura maior que a observada para as amostras preparadas pela Série III de experimentos. Por este motivo utiliza-se 833 K como o terceiro patamar na calcinação dessas amostras. O perfil da curva termogravimétrica apresentada para as amostras recém preparadas pode ser observado na Figura 44, que traz a curva para a amostra 312 e 403, válida para as demais amostras das Séries III e IV. A Figura 45 traz exemplos de curvas termogravimétricas obtidas para as amostras 312 e 403 após processo de extração Soxhlet.

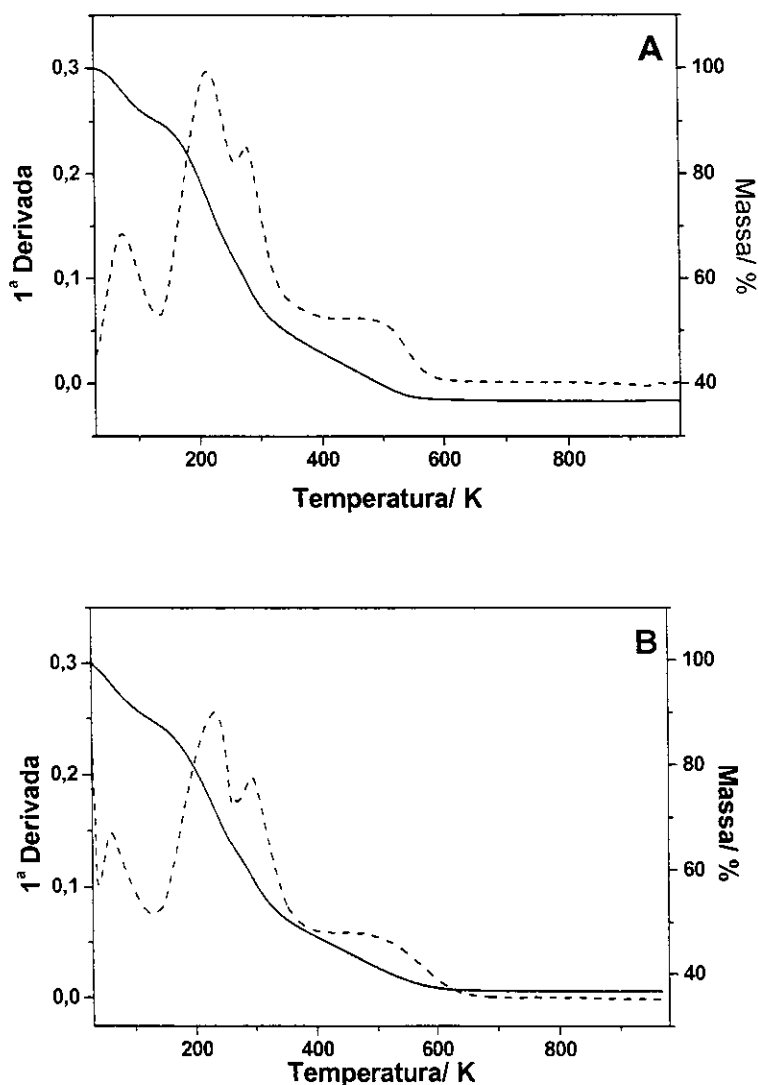


Figura 44: Curvas termogravimétricas de materiais recém sintetizados: (A) amostra 312 e (B) amostra 403. A curva tracejada corresponde a DTG.

Para ambas as Séries de experimentos observou-se que após o processo de extração as amostras possuem menor porcentagem de orgânicos e maior porcentagem de água na estrutura. O perfil das curvas é muito semelhante para todas as amostras.

A Tabela 14 traz as porcentagens de perda de massa para as amostras recém preparadas e extraídas, sintetizadas de acordo com o procedimento da Série III e a Tabela 15 traz esses dados para as amostras preparadas pela Série IV.

Tabela 14: Dados de porcentagem de perda de massa para as amostras recém preparadas e extraídas, Série III.

Amostras		M _I (%) (303-423 K)	M _{II} (%) (423-623 K)	M _{III} (%) (acima de 623 K)	Massa Residual (%)
310	Recém sintetizadas	16,7	25,1	14,4	43,9
311		12,7	25,0	15,1	47,2
312		14,0	33,2	16,0	36,8
313		16,0	31,6	14,4	38,0
314		16,0	31,6	15,2	47,2
315		15,8	30,2	15,0	39,0
310	Extraídas	14,9	16,7	15,8	52,6
311		15,2	16,3	16,0	52,5
312		15,5	23,0	15,8	45,8
313		15,3	22,5	15,9	46,3
314		15,8	21,6	16,5	46,2
315		16,1	20,2	16,6	47,1

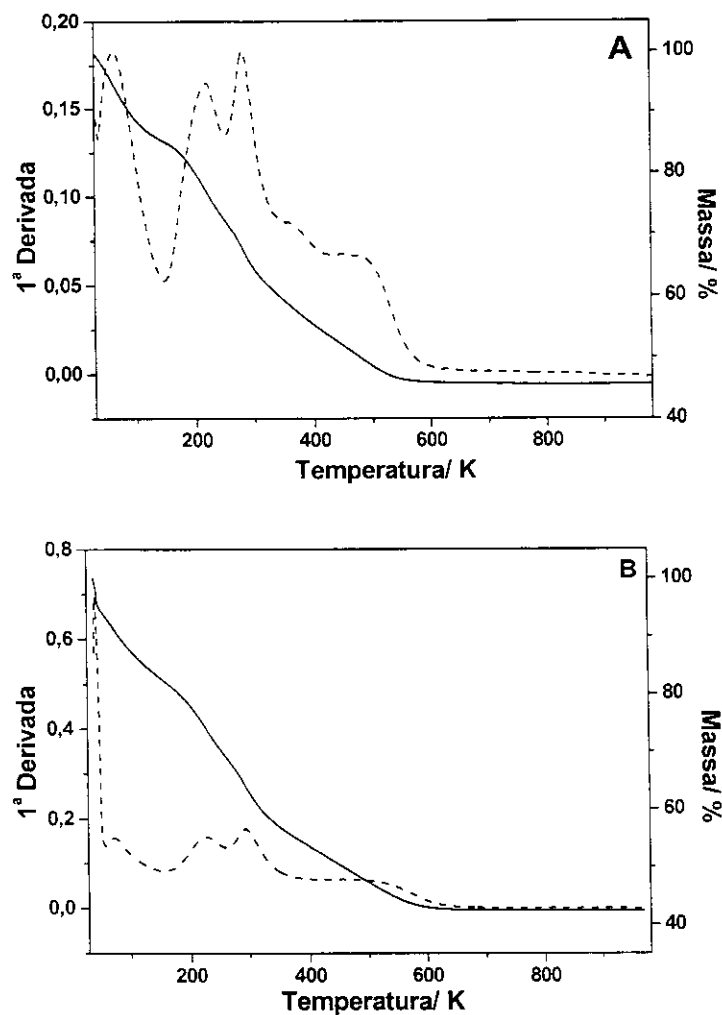


Figura 45: Curvas termogravimétricas de materiais submetidos à extração Soxhlet: (A) amostra 312 e (B) amostra 403. A curva tracejada corresponde a DTG.

Tabela 15: Dados de perda de massa (%) para as amostras da Série IV.

Amostras		M_I (%)	M_{II} (%)	M_{III} (%)	Massa Residual (%)
402	Recém preparadas	13,0	29,1	16,6	41,3
403		15,3	32,3	15,6	37,0
404		15,3	38,2	13,0	33,5
402	Extraídas	21,1	18,6	12,8	47,5
403		21,0	21,6	14,0	43,4
404		19,9	23,4	14,0	42,7

4.9 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (MAS RMN)

4.9.1 Ordem a Curta Distância em Aluminofosfatos

A ordem a curta distância da matriz inorgânica é um aspecto extremamente importante na obtenção de aluminofosfatos mesoporosos não cristalinos [47]. Materiais que apresentam grande diversidade de ambientes químicos para os átomos formadores da estrutura, no caso, alumínio e fósforo, são resultado de estruturas pobremente polimerizadas onde os átomos podem apresentar sua coordenação expandida, isto é, superior à tetraédrica, no caso de átomos de alumínio; ou no caso de átomos de fósforo, muitos sítios diferentes onde moléculas de água ou espécies de alumínio com diferentes números de coordenações, ou ainda, interação entre esses átomos e cátions do direcionador orgânico completando sua coordenação.

Nos aluminofosfatos microporosos a rede cristalina consiste de tetraedros $[AlO_4]^-$ e $[PO_4]^+$ em alternância perfeita refletindo em uma razão molar a P/ Al no produto final igual a 1. A caracterização desses materiais por ressonância magnética de ^{27}Al e ^{31}P mostra que ambos os átomos encontram-se exclusivamente em coordenação tetraédrica [8]. Todavia, para os materiais mesoporosos, a situação é diferente, a razão P/ Al é geralmente menor que 1 [49, 107], e átomos de alumínio são freqüentemente encontrados em coordenação 4, 5 ou 6 na mesma amostra. São várias as razões que podem ser consideradas para explicar estas observações. A condensação da rede inorgânica pode estar incompleta, resultando numa polimerização parcial de Al e P com grande número de espécies terminais como O, OH e OH_2 [47, 81]. Os átomos de alumínio podem se coordenar aos grupos citados acima levando a espécies pentacoordenadas e octaédricas. Também é possível que existam espécies de óxido ou oxidróxido de alumínio que podem ser parte da estrutura ou originar uma fase contaminante.

Os tratamentos pós síntese para remoção do direcionador ocluído nos poros da estrutura freqüentemente induzem a continuação do processo de polimerização da rede, diminuindo a diversidade de espécies presentes no sólido, porém os sinais de ressonância largos observados para os materiais calcinados indicam uma grande número dessas espécies presentes, não havendo um material uniforme, isto é, que possua ordem a curta distância. Mesmo após o processo de calcinação existem sítios com coordenação expandida, caso do alumínio maior que a tetraédrica, ou com coordenação incompleta em

relação aos átomos T, que é o caso do fósforo, onde moléculas de água completam o ambiente de geometria tetraédrica deste elemento ao invés de espécies AlO_4 .

4.9.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al – MAS RMN ^{27}Al

Foram obtidos os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al para as amostras 402, 403 e 404.

Os espectros para as três amostras citadas possuem o mesmo perfil e indicam a presença de três sítios distintos de alumínio na estrutura, observados na Figura 46.

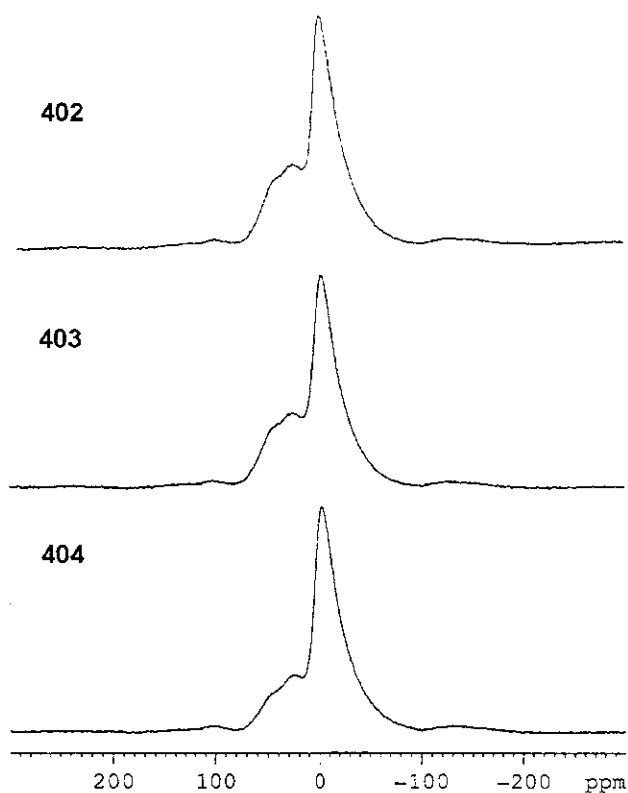


Figura 46: Espectros de MAS-RMN ^{27}Al dos sólidos 402, 403 e 404, após extração Soxhlet e calcinação.

O primeiro sinal, relativo a átomos de alumínio em ambiente tetraédrico em torno de 45 ppm. Este sinal, também observado em aluminofosfatos microporosos, pode ser atribuído a átomos de Al rodeados por quatro grupos PO_4 , ligados aos átomos de P via pontes de oxigênio [108]. Os átomos de Al presentes neste sítio estão, provavelmente,

presentes nas paredes da estrutura da peneira, inacessíveis à moléculas de água, que podem se coordenar aos átomos, aumentando seu número de coordenação. Um sinal de maior intensidade, que se estende de 25 a 15 ppm, refere-se a átomos pentacoordenados, já observado em aluminofosfatos e titanoaluminofosfatos mesoporosos [109, 46], e o sinal mais intenso em aproximadamente -2 ppm relativo a alumínio octaédrico coordenado a água e grupos fosfatos [110, 111]. Estes dois últimos sítios devem ser atribuídos a átomos de Al presentes na superfície do material. Todos estes sinais estão de acordo com espectros de MAS-RMN de outros aluminofosfatos mesoporosos reportados na literatura [37, 38, 49].

4.9.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P - MAS RMN

Foram obtidos espectros de ^{31}P - MAS RMN para as amostras 402, 403, 404 e 312, 314 e 315 recém sintetizadas e das amostras 310, 311, 312, 314, 315, 402 e 403 calcinadas. A Figura 47, traz os espectros de ressonância da amostra recém preparadas.

Mortlock e colaboradores [107] relataram que espécies podem estar presentes na faixa de 0 a -20 ppm de deslocamentos químicos: $\text{P}(\text{OAl}(4))_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}$, $\text{P}(\text{OAl}(5))_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}$, $\text{P}(\text{OAl}(6))_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}$, próximos a -9,0 ppm; $\text{P}(\text{OAl}(4/5/6))_x(\text{PO}_4)_{4-x}$ em -12,0 ppm. Átomos de P coordenado a 2 ou 3 átomos de Al possuem δ em aproximadamente -16 a -20 ppm; e sinais referentes a unidades $\text{P}(\text{OAl})_4$ são observados na faixa de -20 a -30 ppm, isto é, o aumento do número de átomos de Al na primeira esfera de coordenação do fósforo desloca os sinais para valores mais negativos de δ .

Observa-se na Figura 47A, os espectros das amostras 312, 314 e 315 e na Figura 47B o da amostra 402, que representa as demais amostras obtidas pela Série IV, todas recém preparadas. Os espectros de MAS RMN apresentam dois picos com máximo em -0,9 ppm e -8,0 ppm. Tais picos podem ser interpretados como átomos de fósforo em ambiente tetraédrico que pode estar interagindo com cátion do surfactante, água e átomos de alumínio em coordenação que varia entre tetraédrica e octaédrica. Nesta faixa de deslocamentos químicos, pode-se atribuir os sinais da seguinte forma: o sinal em -0,9 ppm é referente a átomos da P na interface com a fase orgânica, isto é, interagindo diretamente com os cátions CTA^+ [112] representando espécies na superfície do material. O largo sinal de ressonância que se segue, com máximo em -8,0 ppm representa vários sítios tetraédricos de fósforo com diferentes graus de condensação.

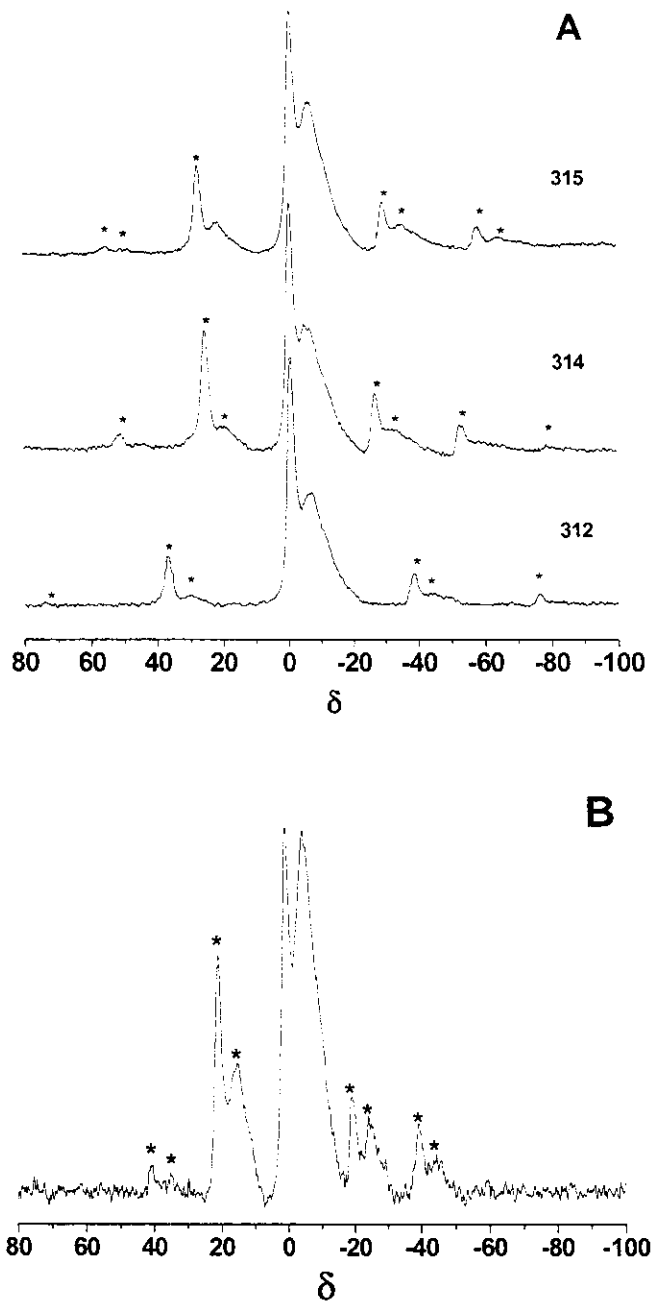


Figura 47: Espectros de MAS-RMN ^{31}P para os sólidos: **(A)** 312, 314 e 315 recém sintetizados; **(B)** 402. * correspondem a bandas laterais.

A partir dos resultados apresentados conclui-se que os precursores híbridos organo - inorgânicos obtidos possuem baixo grau de condensação, pois a maioria dos sinais de deslocamento químico são relativos a átomos de ^{31}P coordenados a um ou dois átomos de Al. Para as amostras obtidas pela Série IV de experimentos o sinal mais intenso está situado em $-0,9$ ppm, indicando que a maior parte da população de átomos de P interage com as cabeças polares do surfactante, encontrando-se, portanto na superfície do material.

Após o processo de calcinação observam-se mudanças na organização dos TAPO mesoporosos, Figuras 48 e 49. Uma larga faixa de deslocamentos químicos que vai de -10 a -50 ppm é encontrada para todas as amostras. Como observado na Figura 48, os máximos dos sinais, agora, são encontrados em δ de -30 ppm para as amostras 402 calcinada e -15 ppm para a 403 calcinada. Valores mais negativos de deslocamento químico indicam uma estrutura com maior grau de polimerização [49]. Dessa forma, comparando-se os espectros dos sólidos 402 e 403 conclui-se que material com menor teor de titânio (402) possui uma estrutura mais condensada que a amostra 403. Além disso, estes resultados indicam um aumento na população de sítios de $\text{P}(\text{OAl})_4$ [113], após a remoção do direcionador. Nos materiais mesoporosos as paredes dos canais são amorfas; isto explica a linha de ressonância de P desses materiais ser larga em comparação com os espectros obtidos para AIPO microporosos.

Para os materiais calcinados obtidos pela Série III de experimentos também verifica-se um claro deslocamento dos sinais para valores maiores de deslocamento químico, Figura 49, à medida que aumenta-se a quantidade de titânio no sólido.

A partir dos resultados concordantes de MAS-RMN de ^{31}P obtidos para ambas as séries de experimentos fica evidente que a condensação da estrutura inorgânica é influenciada pelos teores de titânio na matriz inorgânica e que o aumento do metal da transição da estrutura desfavorece a sua polimerização.

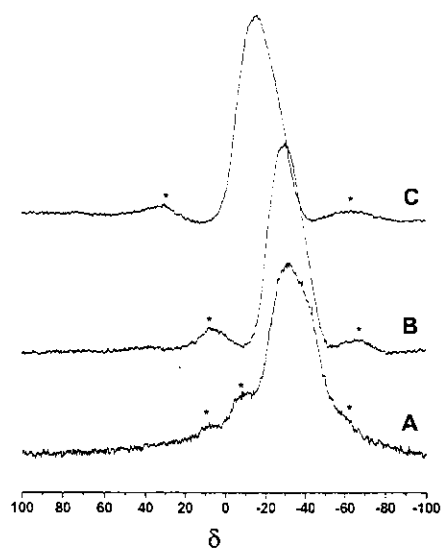


Figura 48: Espectros de MAS-RMN ^{31}P dos sólidos: (A) sólido 402 tratado termicamente a 973 K; (B) sólido 402 calcinado a 833 K; (C) sólido 403 calcinado a 833 K.

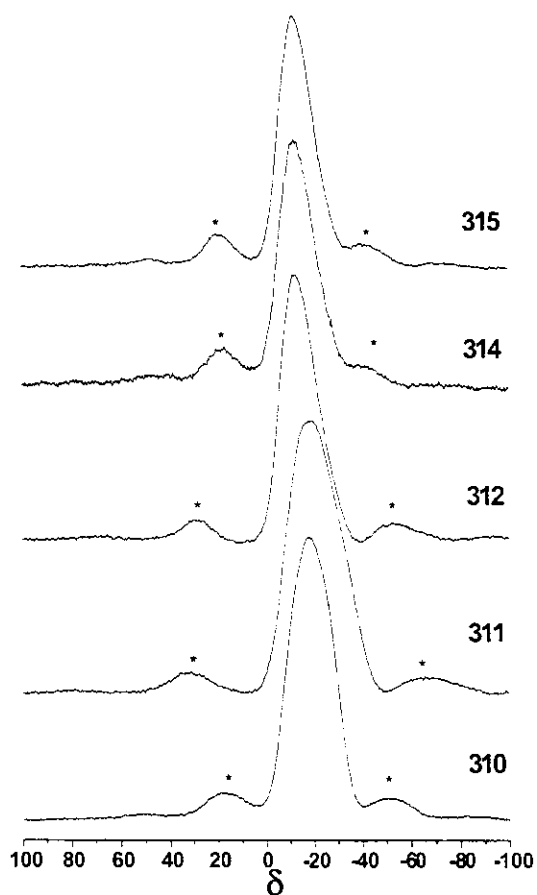


Figura 49: Espectros de MAS-RMN ^{31}P dos materiais obtidos pela Série III de experimentos, extraídos e calcinados 773 K.

4.9.2 Ressonância Magnética Nuclear – CP-MAS RMN ^{13}C

O espectro CP-MAS RMN ^{13}C foi obtido para o sólido denominado 402, representado na Figura 50.

O sinal com maior valor de deslocamento químico em 54,1 ppm pode ser atribuído a átomos de carbono sp^3 ligados a átomos eletronegativos como o nitrogênio, sinal este referente aos átomos de carbono diretamente ligados ao átomo de nitrogênio do grupo amônio do surfactante. Os sinais em 30,4 ppm (o de maior intensidade no espectro) e 32,5 ppm são devidos aos grupos metileno intermediários na cadeia do cátion CTA $^+$. O sinal em 23,4 ppm pode ser atribuído a grupos metileno do final da cadeia alifática do CTA e sinal em 14,3 ppm ao grupo metila do final da cadeia alifática [114, 115]. Estes resultados mostram que o surfactante não sofre decomposição durante o processo de síntese dos titanioaluminofosfatos mesoporosos. Segundo Kimura e colaboradores [37] estão de acordo com os deslocamentos químicos apresentados para essas espécies no interior de aluminofosfatos com arranjo hexagonal de poros.

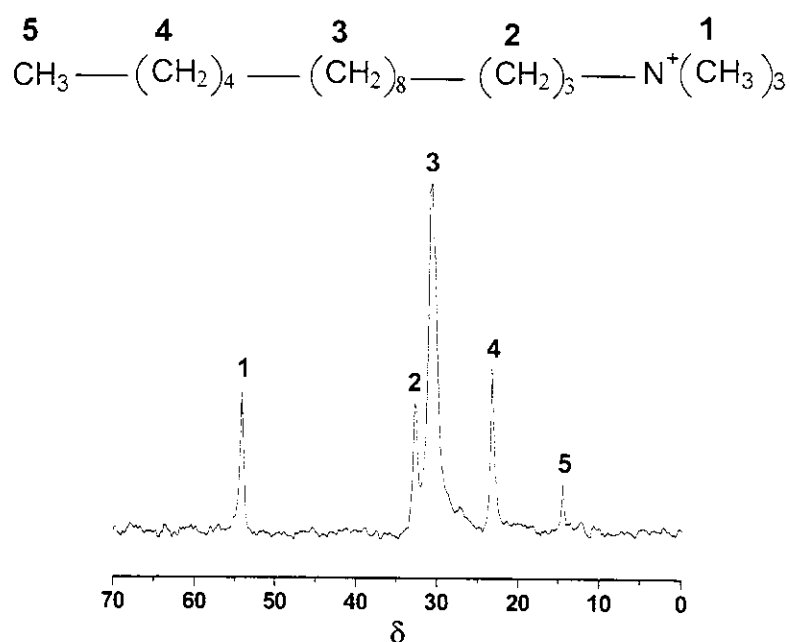


Figura 50: Espectro de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada, MAS-RMN ^{13}C , para a amostra 402, recém preparada. Os números presentes acima de cada pico no espectro é correspondente à numeração dos átomos de carbono marcados na representação do cátion CTA $^+$.

4.10 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – Modos Reticulares

As diversas amostras de titanioaluminofosfatos preparados nas Séries III e IV de experimentos apresentam espectros muito semelhantes. As Figuras 51A e 51B trazem os espectros de infravermelho da amostra 402 recém sintetizada e calcinada, respectivamente como exemplo representativo dos materiais obtidos nas Séries III e IV de experimentos.

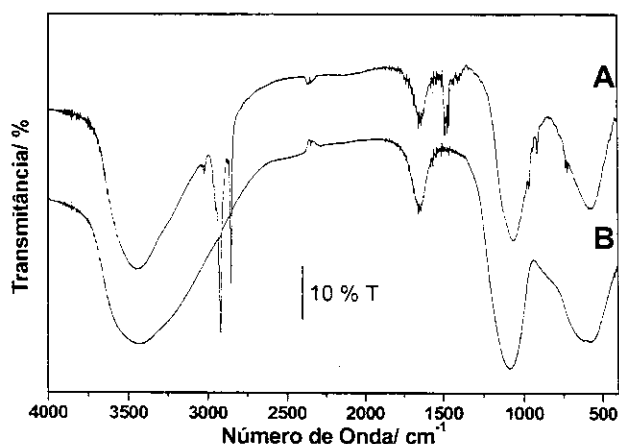


Figura 51: Espectro FTIR obtido em dispersão de KBr 1 % para o sólido 402: (A) recém sintetizado; (B) calcinado.

Pode-se observar a partir do espectro exibido na Figura 51A, a presença de bandas de vibrações correlacionadas a estiramentos (ν C–H), em aproximadamente 3000 cm^{-1} , deformações (δ C–H), entre 1400 e 1500 cm^{-1} e em aproximadamente 720 cm^{-1} relativas à cadeia alifática do CTAB. As bandas em aproximadamente 3025 e 1480 cm^{-1} estão relacionadas respectivamente aos estiramentos e deformação das ligações C – H (CH_3) próximas a cabeça polar da cadeia do surfactante [106].

A investigação da presença de tais bandas é importante no estudo da retirada do direcionador orgânico e disponibilização do espaço interno dos poros do material, pois é pela presença ou ausência destas que será analisada se a remoção do direcionador após os tratamentos pós síntese foi efetiva ou não.

Após o processo de calcinação, as bandas referentes aos modos de vibração característicos do CTAB não são mais observadas. A calcinação mostrou ser um processo eficiente na desobstrução dos poros da estrutura.

As bandas remanescentes no espectro da amostra calcinada, Figura 51B, podem ser atribuídas a: estiramentos da ligação O – H em 3500 cm^{-1} relativos aos modos P – OH, Al – OH e de moléculas de água presentes nos canais da estrutura; as absorções abaixo de 1400 cm^{-1} são atribuídas às vibrações reticulares da rede do aluminofosfato. Picos nas regiões de $900\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ e de $600\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ correspondem respectivamente às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos tetraédros TO_4 ($T = \text{Al ou P}$). Sinais até 500 cm^{-1} são devido a deformação O – T – O [113].

Estes materiais têm organização somente a distâncias muito grandes; as paredes dos poros são amorfas. Assim, a curta distância a ordem é mantida somente no tetraedro TO_4 ($T = \text{Al, P}$) ou na união de dois tetraedros. O caráter amorfo das paredes permite uma grande faixa de ângulos T – O – T além de diversas configurações de um tetraedro em relação ao outro. Desta maneira, todas as bandas relacionadas a vibrações de ligações na estrutura são alargadas e pouco resolvidas.

4.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão fornece imagens projetadas a partir de informações estruturais na direção de incidência do feixe. Graças a alta resolução alcançada, torna-se possível a visualização da estrutura de materiais nanoestruturados como as peneiras moleculares aqui apresentadas.

Peneiras moleculares mesoporosas da família M41S apresentam estruturas que podem ser visualizados na Figura 52.

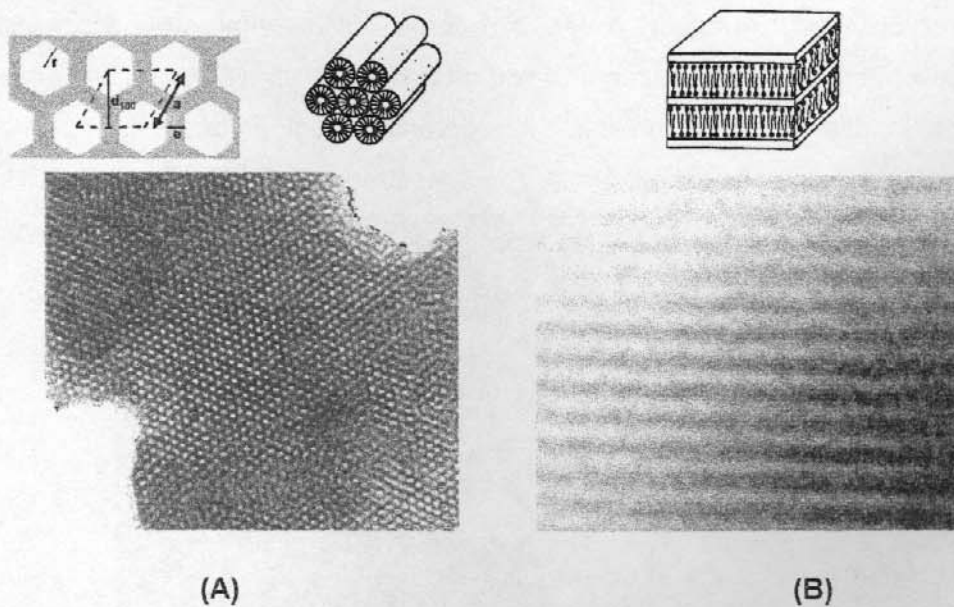


Figura 52: Exemplos de padrões de MET de materiais mesoporosos: A) MCM-41, arranjo hexagonal [116]; B) Aluminofosfato lamelar [39].

Kimura e colaboradores [39] apresentaram micrografias do material recém sintetizado com arranjo hexagonal de tubos e para a estrutura lamelar. Para o material hexagonal observou-se regularidade na disposição dos tubos nesse arranjo.

Observaram também [39, 38] que a distância periódica do arranjo hexagonal, para as amostras recém preparadas, e o arranjo menos ordenado para as amostras calcinadas, apresentava valores menores que o parâmetro rede obtido das medidas de difração de raios X. Esta diferença nos valores foi atribuída a condensação de uma estrutura inorgânica pouco polimerizada pela irradiação do feixe eletrônico altamente energético incidente na amostra e das condições de alto vácuo utilizadas durante a medida.

Frente a tais resultados, e dificuldades na obtenção de microscopias de transmissão para amostras de silicoaluminofosfatos mesoporosos (*meso*-SAPO) sintetizados em nosso grupo de pesquisa [117], que não mostrava-se estável o suficiente para obtenção das medidas, resolveu-se realizar esta análise com uma amostra com maior grau de condensação da rede, sem a presença de contaminantes. Julgou-se pelos difratogramas de raios X apresentados anteriormente que a amostra mais indicada para a realização da análise fosse a amostra 402, submetida a tratamento térmico a 973 K. A Figura 53, traz a micrografia para este material.

Pode-se observar claramente a natureza porosa do material, que se constitui de um arranjo desordenado de tubos, confirmando os resultados de DRX para as amostras extraídas e calcinadas. Porém, o material ainda apresenta regiões onde são observadas partes remanescentes do arranjo hexagonal, como mostrado na ampliação, Figura 54B.

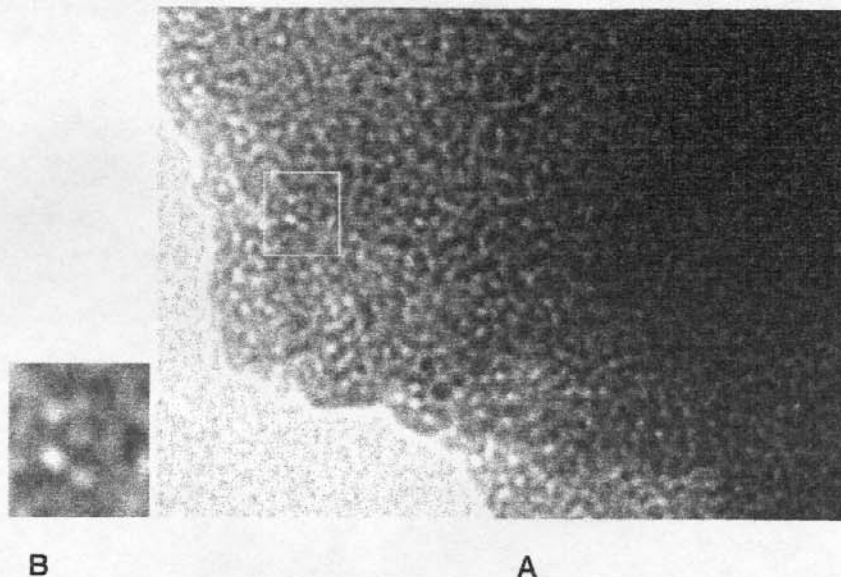


Figura 53: Micrografia obtida de TEM para a amostra 402 tratada a 973 K (A); e ampliação de pequena parte da micrografia mostrando o arranjo hexagonal remanescente (B); 1 cm \rightarrow 20,0 nm.

4.12 Adsorção de Nitrogênio

Foi realizada a avaliação dos parâmetros texturais dos sólidos 101 e 303 bem como para todos os sólidos obtidos pela Série III de experimentos, na ausência de isopropanol, e Série IV

Os resultados obtidos não foram satisfatórios. Observou-se um volume de adsorção de N_2 negativo para ambas, o que indica que as amostras não resistiram frente às condições requeridas para o pré tratamento a pressão reduzida e tiveram a estrutura colapsada, verificada por DRX. A grande quantidade de água presente na estrutura após o processo de calcinação e o baixo grau de condensação da estrutura e presença de muitas espécies terminais Al – OH e P – OH tentativamente justificar a baixa estabilidade. Espécies hidroxiladas favorecem as interações dentro da matriz inorgânica, formando um forte sistema de pontes de hidrogênio dentro dos poros. Outro fator que pode levar a esses resultados está relacionado a alta razão molar Al/P no material, obtida por ICP-

AES. O excesso de espécies $[AlO_4]^-$ em relação aos grupos $[PO_4]^+$. A carga gerada por este excesso deverá ser balanceada por algum cátion, provavelmente o H^+ que contribuiria para a formação deste sistema de ligações de hidrogênio. Sistema este possivelmente responsável pela manutenção da estrutura após a calcinação.

Somente para o sólido 402, obteve-se uma única curva de adsorção de nitrogênio não reprodutível, cujos resultados são apresentados a seguir.

A isoterma de adsorção de N_2 do material 402, Figura 54, apresenta-se como um processo adsorção - dessorção reversível, intermediário entre os tipos I e IV, como previamente reportado para aluminofosfatos [39]. A média de diâmetro de poro calculado pelo método Horváth-Kawazoe foi 2,96. A isoterma de adsorção - dessorção, indica a presença de mesoporos confinados no interior da estrutura na região entre $p/p = 0,15 - 0,40$ [112]. Observa-se menores valores de área específica e de volume de poros que os obtidos para peneiras moleculares mesoporosas silícicas e outros aluminofosfatos [38]. Pode-se verificar uma isoterma de características intermediárias entre o padrão encontrado para estruturas meso e microporosas.

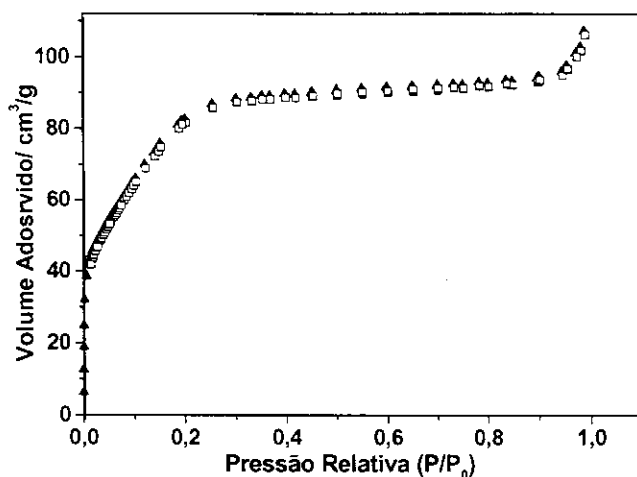


Figura 54: Isoterma de adsorção de N_2 , amostra 402, calcinada a $560^\circ C$. Triângulos preenchidos correspondem à curva referente ao processo de adsorção.

Os resultados de propriedades texturais obtidos pela adsorção de N_2 para sólido 402, estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 11: Resultados obtidos das análise de adsorção de N₂ da amostra 402, calcinada a 833 K.

Sólido	a_0^A (nm)	BET – Área Específica (m ² / g)	Volume de Poro (cm ³ / g)	$4V/A_{BET}^B$ (nm)	E^C (nm)
402	4,65	256	0,17	2,62	2,03

^A Constante de cela calculada para a amostra calcinada a partir da distância interplanar $d_{(100)}$ obtida por DRX ($a_0 = 2 d_{(100)} / 3^{1/2}$);

^B $4V/A$ = diâmetro de poro obtido pela multiplicação de quatro vezes o volume do poro (adsorção física de N₂) dividido pela área BET;

^C Espessura das paredes entre os poros $a_0 - (4V/A)$.

5. Conclusões

Esta Dissertação contribui com informações para o desenvolvimento do estado da arte no campo de aluminofosfatos mesoporosos.

Os estudos realizados para o desenvolvimento de rotas sintéticas visando à obtenção de titanioaluminofosfatos mesoporosos resultaram em procedimentos sem análogos descritos na literatura até o momento. De todos os parâmetros estudados pode-se ressaltar a utilização de precursores inorgânicos de alumínio na obtenção de materiais termicamente estáveis em toda a faixa de razões molares $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudada ($0,03 < x$ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,14$) como uma importante contribuição para o aperfeiçoamento da síntese dessa classe de materiais. Foi possível também complementar os estudos de rotas sintéticas que utilizam isopropóxido de alumínio como fonte deste elemento em dois valores de pH distintos, enfocando aí sua influência na taxa de incorporação de titânio no sólido.

No âmbito restrito à proposta de trabalho em si podemos concluir que todos os compósitos CTAB-TAPO sintetizados com temperatura de tratamento hidrotérmico de 343 K, foram obtidos com a estrutura hexagonal prevista, mostrando-se parcialmente estáveis aos tratamentos para a remoção do agente direcionador, o cátion CTA^+ , do interior dos canais da estrutura, verificada por difratometria de raios X.

A perda da organização hexagonal dos poros após os processos de remoção do agente direcionador, mostra que a polimerização da rede tem continuidade durante tais processos e isto sacrifica o ordenamento dos canais.

A incorporação de Ti (IV) nas amostras via formação de peroxititanatos, é interessante e promissora mesmo em maiores quantidades do metal incorporado, visto que nenhum sólido apresentou perfis de absorção de bandas na região do UV-VIS relativas a presença de oligômeros de óxido de titânio extra-estruturais que diminuiriam o número de possíveis sítios catalíticos redox ativos do material. Esta é a melhor técnica de incorporação de íons Ti (IV) em sítios tetraédricos em peneiras moleculares em geral.

A influência do pH em relação à quantidade de Ti (IV) incorporada nos materiais pode ser claramente observada através dos resultados de análise elementar, para a rota que utiliza isopropóxido de alumínio como fonte de íons Al^{+3} . É indiscutível o favorecimento da incorporação de titânio no sólido nos procedimentos realizados com essa fonte de alumínio e pH 10,50, pois este procedimento proporcionou maiores frações molares de titânio no material resultante. Estes resultados mostraram-se quase duas

vezes maiores que os obtidos na rota que utiliza isopropóxido de alumínio e pH 11,50 e no procedimento que parte de sulfato de alumínio.

Observou-se que as amostras sintetizadas de acordo com a Série IV de experimentos são mais estáveis frente a tratamentos térmicos a altas temperaturas, já que estas amostras mantêm a rede porosa de canais após a realização destes tratamentos. Diferentemente dos materiais obtidos pela Série III que não apresentaram-se resistentes a tais tratamentos, mesmo quando não foi utilizado isopropanol como solvente no procedimento de síntese .

Resultados de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a estrutura porosa do material, presente em todas as partículas observadas, após o tratamento térmico a 973 K, comprovando a homogeneidade na distribuição dos poros e excluindo a possibilidade de formação de uma fase de titanoaluminofosfato densa após o tratamento térmico, ou, o colapso da estrutura.

6. Bibliografia

- ¹ G. Gianetto, Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. Caracas, EdIT – Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- ² H. O. Pastore, *Quím. Nova*, **1996**, 19, 372.
- ³ N. C. Masson; Aluminofosfatos e Magnesoaluminofosfatos Mesoporosos Obtidos Sobre Arranjos Supramoleculares, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 2000.
- ⁴ I. E. Maxwell, W. H. J. Stork. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 58, 30
- ⁵ G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4093.
- ⁶ H. V. Bekkun, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 77
- ⁷ R. A. Sheldon, *Redox molecular sieves as heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation*, in Grasselli et al (eds) 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, Elsevier, Amsterdam 1997, 32
- ⁸ S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
- ⁹ M. L. S. Corrêa, M. Wallau, U. Schuchardt, *Quim. Nova* **1996**, 19, 43.
- ¹⁰ A. J. Mascarenhas, E. C. Oliveira, H. O. Pastore, *Química Nova na Escola*, **2001**, (7), 25
- ¹¹ E. M. Flanigen, B. M. Lok., R. L. Patton, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 28, 103.
- ¹² P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 633.
- ¹³ S. Natarajan, J. C. P. Gabriel, A. K. Cheetham. *Chem. Commun.* **1996**, 1415.
- ¹⁴ A. M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan. *Chem. Commun.* **1997**, 2221.
- ¹⁵ G. W. Noble, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. E. Morris, K. J. Hudson, A. Kwick, H. Graafsma, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 81.
- ¹⁶ J. Yu, K. Sugiyama, S. Zheng, S. Qiu, J. Chen, R. Xu, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Hiraga, M. Light, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1208.
- ¹⁷ P. A. Wright, M. J. Maple, A. M. Z. Slawin, V. Patinec, R. A. Aitken, S. Welsh, P. A. Cox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 8, 1243.
- ¹⁸ R. N. Devi, K. Vidyasagar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 21, 3841.
- ¹⁹ R. P. Bontchev, S. C. Sevov. *J. Mater. Chem.* **1999**, 2679.
- ²⁰ X. H. Bu, P. Y. Feng, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 25, 109.
- ²¹ A. M. Chippindale, A. R. Cowley. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 21, 271.

-
- ²² M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.*, **1999**, 3, 635.
- ²³ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli and J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- ²⁴ J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- ²⁵ C. A. Fyfe, G. Fu., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9709.
- ²⁶ J. C. Vartulli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2070.
- ²⁷ A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3596.
- ²⁸ Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gler, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüt, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- ²⁹ A. Albuquerque; Diagrama de Fases do Sistema Brometo de Cetiltrimetilamônio-Silicato de Tetrametilamônio-Água, Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, **2002**.
- ³⁰ A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Basier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, 267, 1138.
- ³¹ J. C. Vartulli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2070.
- ³² A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3596
- ³³ C. V. T. Giongo; Estudos Físico Químicos Sobre os Estágios Iniciais da Formação de Peneiras Moleculares Mesoporosas: Efeito de Ânions silicato no Comportamento Micelar do Brometo de Cetiltrimetilamônio, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, **2000**.
- ³⁴ Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Fioruzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater* **1994**, 6, 1176.
- ³⁵ A. Sayari, I. Moudrakovski, J. S. Reddy, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. F. Preston *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2080.
- ³⁶ Y. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Phosp. Res. Bull* **1996**, 6, 205.
- ³⁷ Y. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Lett.* **1997**, 10, 983.
- ³⁸ Y. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 22, 1-3, 115.

-
- ³⁹ Y. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 508.
- ⁴⁰ P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, *Chem. Commun.* **1997**, *10*, 949.
- ⁴¹ O. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *Chem. Commun.* **1997**, *11*, 1009.
- ⁴² O. Zhao, Z. Luan, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1250.
- ⁴³ J.E. Cabrera, O. Haikouri, A.R. Guillem, D.B. Porter, G. Poder, M.D. Mendioroz, P. Marcos, P. Amorós, *Chem. Commun.* **1999**, 333.
- ⁴⁴ T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **1995**, 559.
- ⁴⁵ J. O. Perez, R. B. Borade, A. Clearfield, *J. Mol. Struct.* **1998**, *470*, 221.
- ⁴⁶ M. P. Kapoor, A. Raj, *Appl. Catal. A: General* **2000**, *203*, 311.
- ⁴⁷ M. Tiemann, M. Schulz, C. Jäger, M. Fröba, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2885.
- ⁴⁸ M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2002**, 406.
- ⁴⁹ N. C. Masson, H. O. Pastore, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44*, 173.
- ⁵⁰ R. Mokaya, W. Jones, *J. Catal.* **1997**, *172*, 211.
- ⁵¹ Z. Y. Yuan, T. H. Chen, J. Z. Wang, H. X. Li, *Coll. Surf.* **2001**, *179*, 253.
- ⁵² E. C. Oliveira, H. O. Pastore, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *141*, 297.
- ⁵³ Z. Luan, D. Zhao, L. Kevan, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *20*, 93.
- ⁵⁴ D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6943.
- ⁵⁵ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- ⁵⁶ M. Taramasso, B. Notari, *Chem. Abst.* **1981**, *95*, 206272.
- ⁵⁷ J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **1990**, *58*, L1
- ⁵⁸ G. Perego, G. Bellusi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Expedito, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, *28*, 129.
- ⁵⁹ T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, M. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 476.
- ⁶⁰ D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, P. A. Jacobs, *Nature* **1990**, *345*, 240.
- ⁶¹ M. G. Clerici, *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 249.
- ⁶² J. S. Reddy, S. Sivasanker, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 241.
- ⁶³ M. Taramasso, US Patent, 4 410 501 (1983).
- ⁶⁴ J. S. Reddy, R. Kumar, P. J. Ratsanamy, *Appl. Catal.* **1990**, *58*, L1.
- ⁶⁵ J. S. Reddy, R. Kumar, *J. Catal.* **1991**, *130*, 440.
- ⁶⁶ D. P. Serrano, H. X. Li, M. E. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 745

-
- ⁶⁷ M. A. Clambor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *Chem. Comm.* **1996**, 1339.
- ⁶⁸ M. A. Clambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **1993**, *13*, 82.
- ⁶⁹ S. M. Kuznicki, US Patent, 4853202, 1989.
- ⁷⁰ M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, *367*, 347.
- ⁷¹ G. Sankar, R. G. Bell, J. M. Thomas, M. W. Anderson, P. A. Wright, J. Rocha, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 449.
- ⁷² S. M. Kuznicki, US Patent, 4938939, **1990**.
- ⁷³ P. Brandão, A. Valente, A. Philippou, A. Ferreira, M. W. Anderson, J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3819.
- ⁷⁴ M. Naderi, M. W. Anderson, *Zeolites* **1996**, *17*, 437.
- ⁷⁵ M. A. Roberts, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, M. Fang, J. Chen, W. Pang, R. Xu, *Nature* **1996**, *381*, 401.
- ⁷⁶ N. Ulagappan, V. Krishnasamy, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 373.
- ⁷⁷ A. Tuel, *Zeolites* **1995**, *15*, 228.
- ⁷⁸ B. Y. Hsu, S. Cheng, J. M. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *149*, 7.
- ⁷⁹ N. Jappar, Y. Tanaka, S. Nakata, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *23*, 169.
- ⁸⁰ X. S. Zhao, G. Q. Lu, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44-45*, 185.
- ⁸¹ J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 137.
- ⁸² C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, San Diego, Academic Press, 1990.
- ⁸³ J. C. Varulli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2327.
- ⁸⁴ Q. Huo, D.I. Margolese, G. D, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1147.
- ⁸⁵ C-Y Chen, S-Q. Xiao, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1995**, *4*, 1
- ⁸⁶ R. S. Drago, Physical Methods of Inorganic Chemistry, New York, Van Nostrand-Rienhold, 1965.
- ⁸⁷ F. Delannay, Characterization of Heterogeneous Catalysts, Chemical Industries vol. 15, New York, Marcel Dekker, 1984.
- ⁸⁸ B. M. eckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catal. Today* **1999**, *49*, 441.

-
- ⁸⁹ J. Klaas, K. Kulawick, G. Schulz-Ekloff, N. I. Jaeger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84C, 2261
- ⁹⁰ A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 147.
- ⁹¹ W. S. Ahn, D. H. Lee, T. J. Kim, J. H. Kim, G. Seo, R. Ryoo, *Applied Catal. A: Gen.*, **1999**, 181, 39.
- ⁹² G. Petrini, A. Cesana, G. De Alberti, F. Genoni, G. Leofanti, M. Padovan, G. Paparatto, P. Roffia, *Stud. in Surf. Sci. Catal.* **1991**, 68, 761
- ⁹³ J. A. Connor, E. A. V. Ebsworth, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 6, New York, Academic Press, 1964.
- ⁹⁴ J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Solid State Chemistry, vol 18, Elsevier, **1988**.
- ⁹⁵ R. Morrison, R. Boyd, Química Orgânica, 13^a Ed., Lisboa, Fundação Calouste, 1996, 960.
- ⁹⁶ H. G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular Sieves: Science and Technology*, 1st edn, Berlin, vol. I, Springer, 1998, 165.
- ⁹⁷ G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, D. R. C. Huybrechts, P. A. Jacobs, *Zeolites* **1993**, 13, 365.
- ⁹⁸ E. R. Camargo, J. Frantti, M. Kakihana, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1875.
- ⁹⁹ H. Remy, Treatise on Inorganic Chemistry, vol. II, Amsterdam, Elsevier P. C., 1956, 57
- ¹⁰⁰ P. Tengval, T. P. Vikinge, I. Ludstron, A. B. Liedberg, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 160, 10.
- ¹⁰¹ F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th edn, New York, John Wiley and Sons, 1988.
- ¹⁰² F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchna, E. Giamello, G. Leofantini, G. Petrini, *Catal. Lett.* **1992**, 16, 190.
- ¹⁰³ Z. Luan; L. Kevan; *J. Chem. Phys.* **1997**, 101, 2020.
- ¹⁰⁴ E. C. Oliveira, E. Gianotti, V. Dellarocca , S. Colluccia, H. O. Pastore, L. Marchese, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, 141, 417.
- ¹⁰⁵ M. L. Pena; V. Dellarocca; F. Rey; A. Corma; S. Coluccia; L. Marchese; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 44-45, 345
- ¹⁰⁶ S. Bordiga; S. Coluccia; C. Lamberti; L. Marchese; A. Zecchina; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4125.
- ¹⁰⁷ R. F. Mortlock, A. T. Bell, C. J. Radke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 967

-
- ¹⁰⁸ D. Müller; E. Jahn; G. Ladwig; V. Haunbenreiser; *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 109, 332
- ¹⁰⁹ G. P. Babu; P. Ganguli; K. Metcalfe; J. W. Rockliffe; E. G. Smith; *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 331
- ¹¹⁰ C. S. Blackwell; R. L. Patton; *J. Chem. Phys.* **1988**, 110, 2127
- ¹¹¹ H. L. Zubowa; E. Alsdorf; R. Fricke; F. Neissendorfer; J. Ritchemendau; E. Schreier; D. Zeigan; B. Zibrowius; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 2307
- ¹¹² Y. Z. Khimiyak; J. Klinowski; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 5275
- ¹¹³ S. Cheng; J. N. Tzeng; B. Y. Hzu; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1788.
- ¹¹⁴ D. L., Pavia; G. M., Lampman; G. S. Kriz; "Introduction to Spectroscopy", 2nd edition, 1996, Saunders College Publishers, Orlando.
- ¹¹⁵ NMR Search Master 3.20, espectro nº 2151 by BioRad Laboratories – Sadtler Division, Copyright 1993-1996.
- ¹¹⁶ Pastore, H. O.; Rippel, M. M.; Munsignatti, M.; Bittencourt, D.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 32, 211.
- ¹¹⁷ E. C. Oliveira, H. O. Pastore, submetido.