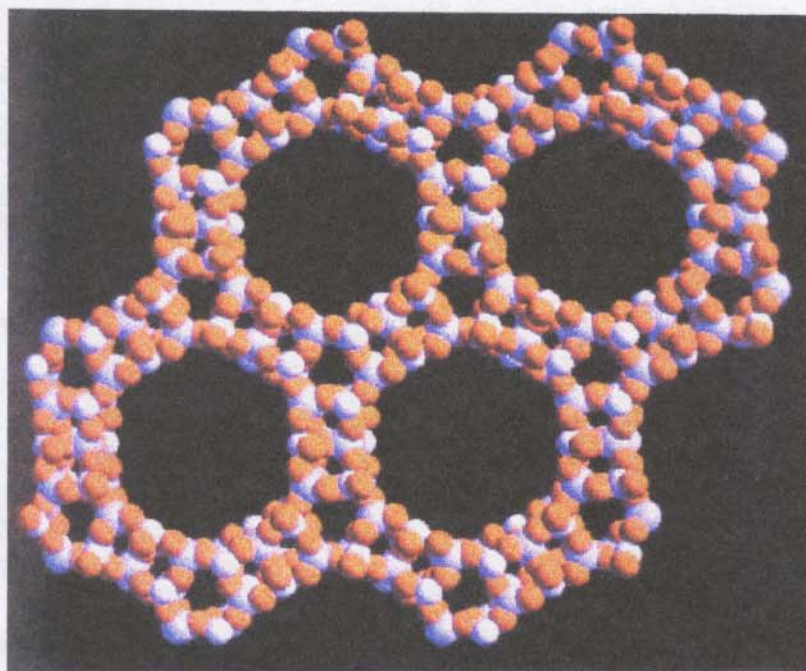


**Sobre a incorporação de metais de transição na
peneira molecular $\text{AlPO}_4\text{-VPI-5}$ e seu uso como
catalisador para a oxidação de hidrocarbonetos**



Tese de Doutorado

Fernando José Luna de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Universidade Estadual de Campinas

1998

Aos que estão mais próximos de mim: Wildes, Zenilton, João, André

e à memória de meu pai.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Prof. Ulf Schuchardt, que me aceitou em seu grupo de pesquisa e orientou o trabalho de doutorado, sempre empenhado em criar oportunidades para fazer avançar minha formação acadêmica durante os últimos quatro anos. A Prof. Regina Buffon, além de substituir o Ulf durante seus períodos no exterior, se dispôs a ler o manuscrito e fez valiosas sugestões—devo-lhe muito agradecer.

Agradeço também ao Prof. Pierre Jacobs, que me permitiu trabalhar em seu laboratório durante seis meses na Universidade Católica de Leuven e à Prof. Heloise Pastore por ler o manuscrito e pelas sugestões oportunas.

Este trabalho não poderia ter sido feito sem a ajuda e estímulo do grupo mais legal do Instituto de Química da Unicamp: Malu Bianchi, Alexandre Espeleta, Marcelo della Mura, Pedro Oliveira Filho, José Luís de Souza, Ricardo Sercheli, Dalmo Mandelli, Emerson Pires, Rose Cruz, Ícaro Paulino, Márcia Spinacé, Valquíria Ghidotti, Carlos Debroi, Alexandra Lindner, Martin Magalhães, Cristiane Mاتيacci, Leoberto Polpinot, Angélica Carvalho, Henrique Sales, Sérgio Teixeira, Márcio Souza, Dr. Mário Guerreiro, Dr. Wagner Carvalho, Dr. Marcello Santos, Dr. Estevam Spinacé, Dr. Luis Passoni, Dra. Maria Luiza Corrêa, Dr. Adílson Gonçalves, Dra. Priscila Benar, Dr. Ricardo Pereira, Dr. Martin Wallau, Dr. Rogério Vargas, Dra. Anne Noll e dona Vera Acre. Devo agradecer a Sílvia Ukawa, que realizou parte do trabalho experimental em seu estágio de iniciação científica.

Estou grato a André Herzog, por me convencer a vir para a Unicamp e pela amizade duradoura. Finalmente, como poderia agradecer a amizade e o carinho da Família Goethe, de Érica Souza e Alexandre dos Reis ?

Barão Geraldo, 29 de setembro de 1998.

Índice

RESUMO	1
ABSTRACT	2
INTRODUÇÃO	3
ZEÓLITAS COMO CATALISADORES	4
Estrutura	9
Composição química	10
Modificações em peneiras moleculares	11
O ALUMINOFOSFATO VPI-5	19
Nomenclatura	20
VPI-5 em compostos barco-na-garrafa	20
VPI-5 como catalisador	22
Substituição isomórfica em VPI-5	23
Catálise com VPI-5 modificado por substituição isomórfica	24
Lixiviação em peneiras redox	25
OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO CICLOEXANO	26
Agentes oxidantes	27
Mecanismos da reação de oxidação do cicloexano	27
Solventes para oxidações de alcanos com zeólitas	29
OBJETIVOS	31
PARTE EXPERIMENTAL	32
REAGENTES UTILIZADOS	33
SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES	33
O aluminofosfato-VFI (AIPO-VFI)	33
Cristalização hidrotérmica de AIPO-VFI contendo metais de transição (MAPO-VFI)	34
Cromaluminofosfatos de estrutura AEL e AEI (CrAPO-8 e CrAPO-11)	35
Aluminofosfatos-VFI contendo metais de transição depositados nos canais (AIPO-M)	35
CARACTERIZAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES	36
Difração de Raios-x	36
Termogravimetria	36
Espectrofotometria no Infravermelho	36
Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa	36
Análise elementar de CHN	36
Análise elementar por fluorescência de raios-X	36
Microscopia eletrônica de varredura acoplada a fluorescência de raios X dispersiva	37
Ressonância magnética nuclear de ³¹ P e ²⁷ Al	37
Ressonância paramagnética eletrônica	37
ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES	37

REAÇÕES CATALÍTICAS EM FASE LÍQUIDA	38
Oxidação de cicloexano com oxigênio molecular na presença de CoAPO-VFI	38
Oxidação de cicloexano com hidroperóxido de <i>terc</i> -butila.....	38
Oxidação de decalina com hidroperóxido de <i>terc</i> -butila	38
Cromatografia a gás	38
Espectrometria de massas	39
Espectroscopia por plasma induzido (ICP)	39
REAÇÕES CATALÍTICAS EM FASE GASOSA	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
CONSIDERAÇÕES SOBRE A SÍNTESE DO ALPO-VFI	42
AIPO-VFI a partir de sistema inorgânico	42
Mecanismo de cristalização do AIPO-VFI.....	42
Estabilidade do MAPO-VFI.....	44
CARACTERIZAÇÃO DOS METALALUMINOFOSFATOS SINTETIZADOS	44
Topologia por difração de raios X	44
Microscopia eletrônica e a morfologia dos cristais.....	47
Composição e estrutura por espectroscopia no infravermelho.....	50
Fluorescência de raios X e o teor de metais de transição	52
Ambiente dos metais substituintes por espectroscopia na região do U.V.-visível.....	53
Estado dos metais substituintes por ressonância paramagnética eletrônica	58
Substituição isomórfica por ressonância magnética nuclear de ³¹ P e de ²⁷ Al	61
Presença de carbono, hidrogênio e nitrogênio	64
ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES	66
Termogravimetria e o conteúdo de água	66
OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS CATALISADA POR MAPOS	70
Oxidação catalítica de cicloexano	70
Oxidação catalítica de decalina.....	73
Lixiviação dos metais de transição nos catalisadores	74
AUTOXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR INFRAVERMELHO <i>IN SITU</i>	79
Autooxidação de cicloexano.....	79
Desidrogenação de cicloexanol	83
CONCLUSÕES	85
RESSONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE FÓSFORO E ALUMÍNIO	86
PUBLICAÇÕES.....	88
GLOSSÁRIO	90
BIBLIOGRAFIA.....	94

Símbolos e Abreviações

AEI	topologia da estrutura da peneira molecular AIPO-8
ano	cicloexano
AIPO	aluminofosfato
AIPO-M	aluminofosfato contendo o metal M depositado nos canais
CoAPO	cobaltaluminofosfato
Cr(acac) ₃	acetilacetato de cromo(III)
CrAPO	cromaluminofosfato
FeAPO	ferraluminofosfato
FePc	ftalocianina de ferro
HPA	heteropoliácido
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	infravermelho
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MAPO	aluminofosfato contendo o metal M incorporado à estrutura
M ⁿ⁺	cátion metálico de carga n ⁺
MnAPO	manganaluminofosfato
OAc	íon acetato
OC ₂ H ₅	íon etanolato
ol	cicloexanol
ona	cicloexanona
RO ₂ H	hidroperóxido de alquila
RMN	ressonância magnética nuclear
RPE	ressonância paramagnética eletrônica
SEM-EDS	microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrômetro de fluorescência de raios-X dispersiva
TiAPO	titanaluminofosfato
TS-1	titanossilicalita-1
TBHP	hidroperóxido de <i>terc</i> -butila
UV-vis	ultravioleta e visível
VAPO	vanadaluminofosfato
VFI	topologia da estrutura da peneira molecular VPI-5

Sobre a incorporação de metais de transição na peneira molecular AlPO_4 -VPI-5 e seu uso como catalisador para a oxidação de hidrocarbonetos

Autor: Fernando José Luna de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, SP

Palavras-chave: incorporação isomórfica, dopagem, VPI-5, peneira molecular, oxidação catalítica, hidrocarbonetos, hidroperóxido de *terc*-butila.

Resumo

Foram sintetizadas peneiras moleculares de aluminofosfato com estrutura VFI, (conhecidas como VPI-5, tamanho de poro = 12,3 Å) incorporando titânio, vanádio e cromo, inéditas na literatura, e manganês, ferro e cobalto, cujas sínteses já foram publicadas. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura acoplada a fluorescência de raios-X dispersiva, espectroscopia no infravermelho e no UV-visível, fluorescência de raios X, ressonância magnética nuclear de ^{31}P e de ^{27}Al , ressonância paramagnética eletrônica, termogravimetria e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio. No Cr-VPI-5, os átomos de cromo encontram-se em coordenação octaédrica, ligados a sítios defeituosos da estrutura do aluminofosfato. V-VPI-5 apresentou o metal substituinte como cátions vanadilas coordenados a sítios defeituosos. Titânio provavelmente substituiu alumínio isomorficamente na estrutura do Ti-VPI-5. Os metalaluminofosfatos sintetizados são ativos na oxidação catalítica de cicloexano e decalina com hidroperóxido de *terc*-butila em fase líquida. Os catalisadores Cr-VPI-5 e V-VPI-5 podem ser ativados a 80 °C sob vácuo, e atuam via mecanismo radicalar, resultando em 4% de conversão de cicloexano com 80% de seletividade para cicloexanona. No entanto, experimentos de reciclagem provaram que as espécies ativas desses catalisadores são Cr e V lixiviados para a fase homogênea. Cr-VPI-5 mostrou-se ativo na autooxidação de cicloexano em fase gasosa em condições brandas promovendo a desidrogenação a 40°C e a oxigenação a 80°C.

On the synthesis of the molecular sieve AlPO_4 -VPI-5 containing transition metals and its use as catalyst for hydrocarbon oxidation

Author: Fernando José Luna de Oliveira

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, SP

keywords: isomorphous incorporation, doping, VPI-5, molecular sieve, catalytic oxidation, hydrocarbons, *tert*-butyl hydroperoxide.

Abstract

Aluminophosphate molecular sieves of VFI topology (known as VPI-5, pore diameter = 12,3 Å) containing ca. 1% titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, or cobalt were synthesized hydrothermally. The materials were characterized using X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, infrared and UV-visible spectrophotometry, X-ray fluorescence, ^{31}P and ^{27}Al nuclear magnetic resonance, thermogravimetry, and carbon, hydrogen, and nitrogen elemental analysis. The chromium atoms in CrAPO-VPI-5 were found to be octahedrally coordinated to defect sites of the aluminophosphate framework. In V-VPI-5, vanadium atoms occupy defect sites as vanadyl cations. Titanium probably replaces aluminum isomorphously in the structure of Ti-VPI-5. The metallaluminophosphates prepared are active catalysts for the liquid phase oxidation of cyclohexane and decalin with *tert*-butyl hydroperoxide. Removal of the water content (ca. 20%) was carried out at 80° C under vacuum for 2 h to activate the Cr-VPI-5 and V-VPI-5 molecular sieves. The catalysts operate via a radical mechanism, resulting in a 4% conversion of cyclohexane with 80% selectivity for cyclohexanone. However, recycling experiments showed that the active species are in fact Cr and V leached to the liquid moiety. Cr-VPI-5 is active for the autoxidation of cyclohexane in the gas phase under mild conditions, promoting its dehydrogenation at 40° C and its oxygenation at 80° C.

Chemistry is a striving after unity of principle through all diversity of forms (...) poetry, as it were, substantiated and realized.

S. Coleridge [in] J. Browne, *Charles Darwin: Voyaging: A Biography*, Princeton Univ. Pr., 1996.

Zeólitas como Catalisadores

Doze séculos antes de Berzelius estabelecer o conceito e os princípios da catálise, alquimistas árabes já utilizavam catalisadores para produzir éter [Thomas, 1994]. Em 1756, o barão sueco Axel Cronstedt não chegou a concluir que suas pedras “ferviam” por causa da água armazenada nos microporos [Roland, 1996]. Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram necessários para que McBain criasse o conceito de *peneira molecular* em 1932 [Flanigen, 1991]. O termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na Figura 1. No entanto, somente há três décadas zeólitas, como a estilbita de Cronstedt, começaram a ser empregadas como catalisadores para as mais variadas reações químicas [Breck, 1974]. Um breve histórico dos principais desenvolvimentos da Ciência relacionados à catálise com peneiras moleculares é mostrado na Tabela 1.

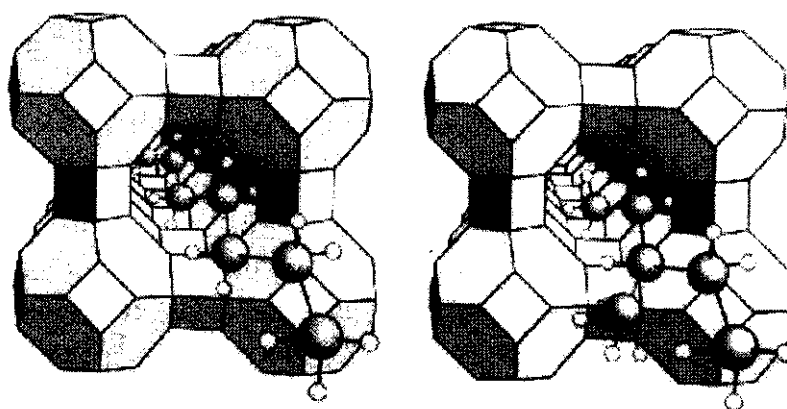


Figura 1: Moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo das cadeias ramificadas impede a penetração nos poros [Ball, 1994].

A partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química [Corma, 1997]. As zeólitas são consideradas os materiais mais promissores na busca da pedra filosofal do químico contemporâneo: o catalisador ideal. O mecanismo desse catalisador onírico funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada

para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta [Sheldon, 1997].

Tabela 1: Catálise e peneiras moleculares: marcos históricos.*

Séc. VIII	Jabir Ibn Haiyan (Geber) descreve a desidratação de álcool para produzir éter utilizando ácido sulfúrico como catalisador
1756	Cronstedt descobre as zeólitas (em grego, <i>zeo</i> =que ferve, <i>lithos</i> =pedra)
1836	Berzelius cria o termo "catálise" (em grego, <i>katalusis</i> significa dissolução)
1845	Síntese hidrotérmica de quartzo a partir de um gel de sílica por Schafhaoutle
1862	St. Claire Deville faz a 1ª síntese (hidrotérmica) de zeólita: a levinita
1895	Ostwald estabelece a natureza cinética da catálise
1911	Sabatier sugere existirem intermediários na superfície de catalisadores
1925	Weigel e Steinhoff observam o efeito de peneira molecular na chabazita
1930	A primeira determinação de estrutura de zeólita é feita por Taylor e Pauling
1932	McBain introduz o conceito de peneira molecular
1936	Craqueamento catalítico: Processo Houdry com catalisador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
1938	Brunauer, Emmet e Teller descrevem método para medir a área específica
1945	Barrer classifica as zeólitas baseado nas propriedades de peneira molecular
1948	Milton sintetiza zeólitas de estrutura desconhecida na natureza
1962	Utilização de zeólitas como catalisadores de craqueamento
1968	A seletividade de forma nas zeólitas é descoberta
1982	Wilson sintetiza uma série de peneiras moleculares de aluminofosfatos
1983	A Enichem, na Itália, introduz a TS-1, a primeira peneira molecular redox
1985	Conversão do metanol em gasolina: Processo Mobil com ZSM-5
1986	N. Herron, da Du Pont, cria a peneira barco-na-garrafa (Co-salen+zeólita Y)
1988	Davis sintetiza o VPI-5, uma peneira molecular com poros de 12 Å

*[Breck, 1974; Figueiredo, 1987; Flanigen, 1991; Thomas, 1994; Ball, 1994]

Segundo a definição clássica, o termo *zeólitas* abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio [Breck, 1974]. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, o uso desse termo para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (PO_4 , GaO_4 , etc.) é disseminado. Zeólitas têm sido utilizadas

principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å.

A síntese de zeólitas com poros de diâmetros maiores para utilização no processamento de moléculas mais volumosas, típicas de produtos farmacêuticos e química fina, tem sido um dos principais desafios enfrentados por pesquisadores na última década [Davis, 1997]. A Figura 2 apresenta algumas zeólitas sintetizadas nos últimos vinte anos. A criação dos aluminofosfatos, uma nova classe de zeólitas, em 1982, abriu caminho para a síntese de estruturas de poros maiores do que até então conhecidas [Wilson, 1982], como o VPI-5 [Davis, 1989] e a cloverita [Estermann, 1991], e de composições químicas variadas, incluindo galofosfatos [Estermann, 1991] e cobaltofosfatos [Chen, 1994].

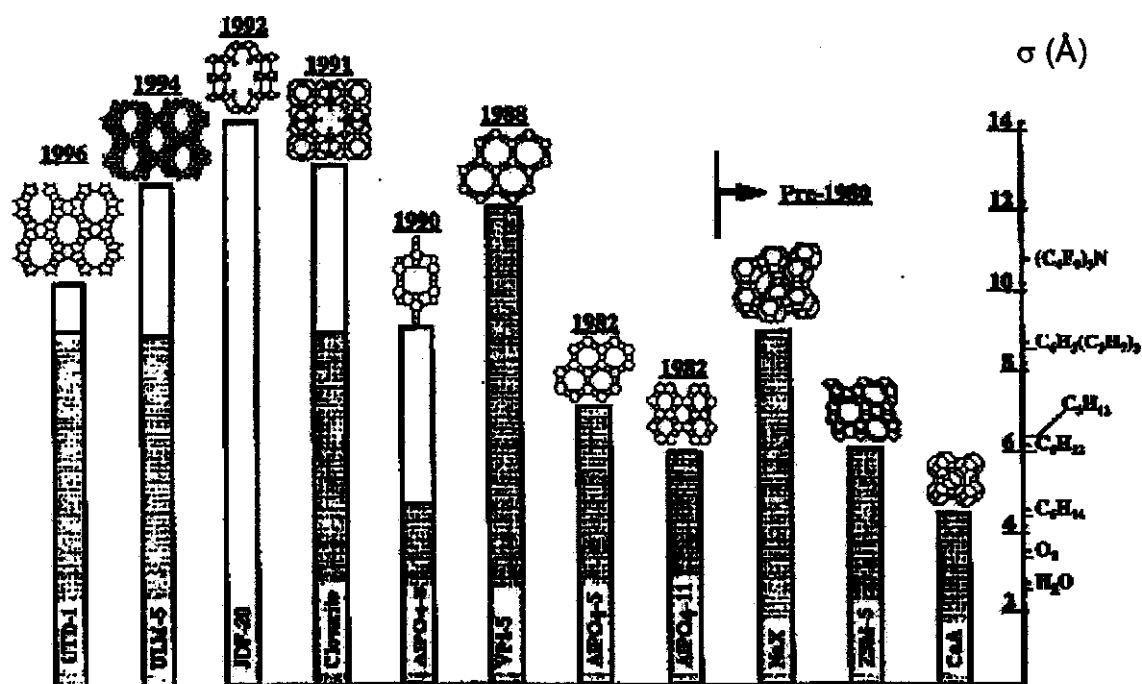


Figura 2: Relação entre o tamanho do poro da zeólita (medido pela estrutura do cristal e por adsorção) e o diâmetro cinético de várias moléculas [Davis, 1993].

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (i) altas área superficial e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo

espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, *i.e.*, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição, como esquematizados na Figura 3 [Smart, 1992].

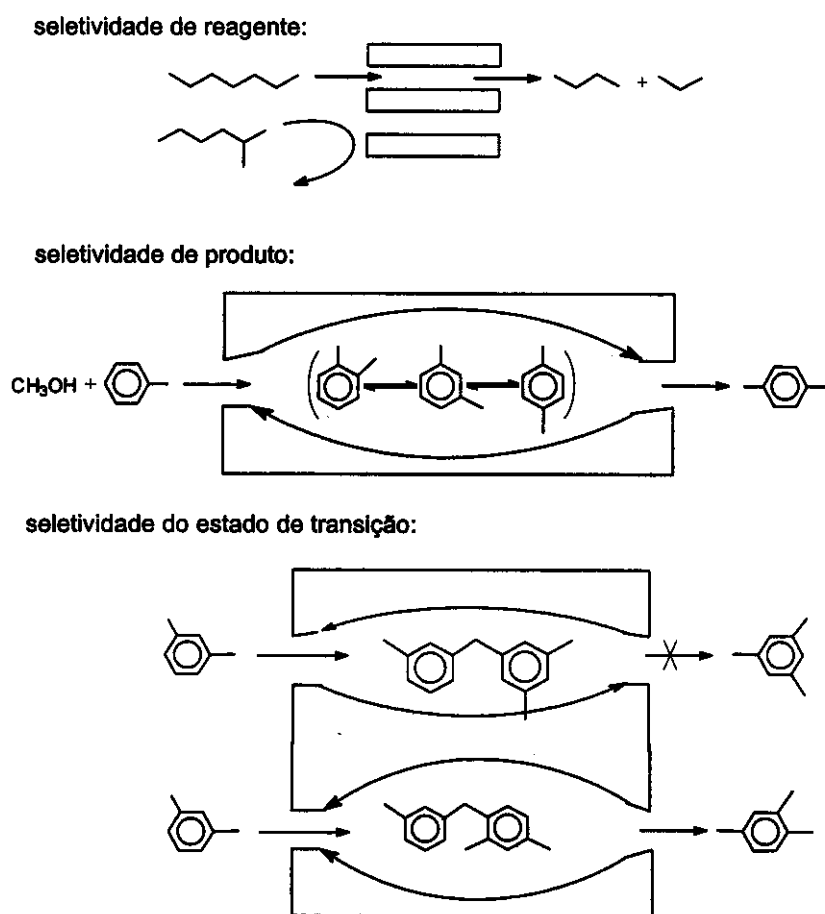


Figura 3: Tipos de seletividade com peneiras moleculares [Smart, 1992].

O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas.

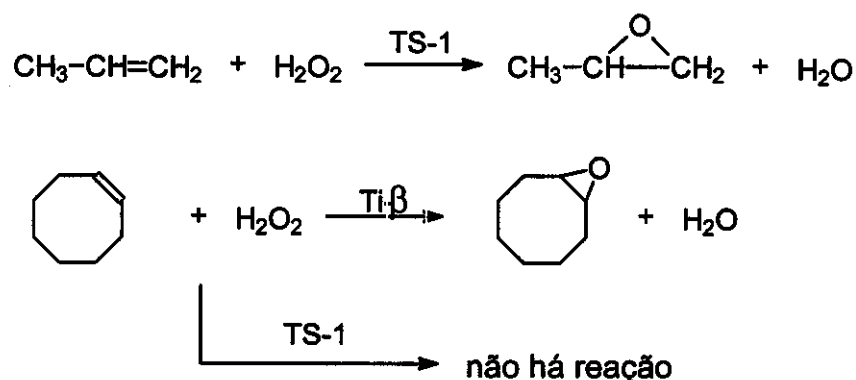


Figura 4: Seletividade proporcionada por zeólitas em oxidação catalítica [Davis, 1993].

De acordo com a Figura 4, a epoxidação do cicloocteno ocorre nos canais da zeólita β , (poros = $6 \times 7 \text{ \AA}$), mas não há reação quando a TS-1, de poros menores (*vide* Tabela 2), é utilizada porque a olefina não chega a entrar nos canais [Davis, 1993]. Além dos tipos de seletividade discutidos acima, a introdução de substâncias quirais em zeólitas resulta na criação de sítios ativos estereoespecíficos [Hutchings, 1997].

A terceira edição do *Atlas of Zeolite Structure Types* [Meier, 1992] descreve 85 tipos diferentes de estruturas de zeólitas que podem ser encontradas com centenas de composições químicas distintas. A Tabela 2 lista algumas peneiras moleculares micro- e mesoporosas e suas principais características.

Tabela 2: Dimensão dos poros de algumas peneiras moleculares.*

tamanho do microporo	diâmetro do poro/Å	nome comum	símbolo estrutural	Dimensio nalidade	maior molécula adsorvível
pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
médio	5,3 × 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	cicloexano
	3,9 × 6,3	AIPO-11	AEL	1	cicloexano
	5,5 × 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
	7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
grande	7,4	zéolita X ou Y	FAU	3	tributilamina
	~6 × ~7	zeólita β	BEA	3	-
	7,9 × 8,7	AIPO-8	AET	1	-
supergrande	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	13,2 × 4,0	cloverita	CLO	3	-
mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

*Adaptado de Roland, 1996.

Além das silicalitas e dos aluminossilicatos, uma das principais classes de peneiras moleculares microporosas são os aluminofosfatos, criados por pesquisadores da Union Carbide no início da década passada, que contêm somente alumínio, fósforo e oxigênio em sua estrutura [Wilson, 1982]. Atualmente, existem mais de vinte estruturas de aluminofosfatos microporosos nas regiões de poros pequenos, médios, grandes e supergrandes. Entre estas, nove estruturas são análogas àquelas de zeólitas conhecidas, enquanto as demais são estruturas completamente novas, sem similares nem na natureza, nem entre as zeólitas previamente sintetizadas [Pastore, 1996].

Estrutura

A estrutura das zeólitas é baseada em tetraedros de TO_4 ($T = Si, Al, P$, etc.) que se ligam entre si através de um átomo de oxigênio comum para formar unidades básicas de construção (u.b.c.), como esquematizado na Figura 5.

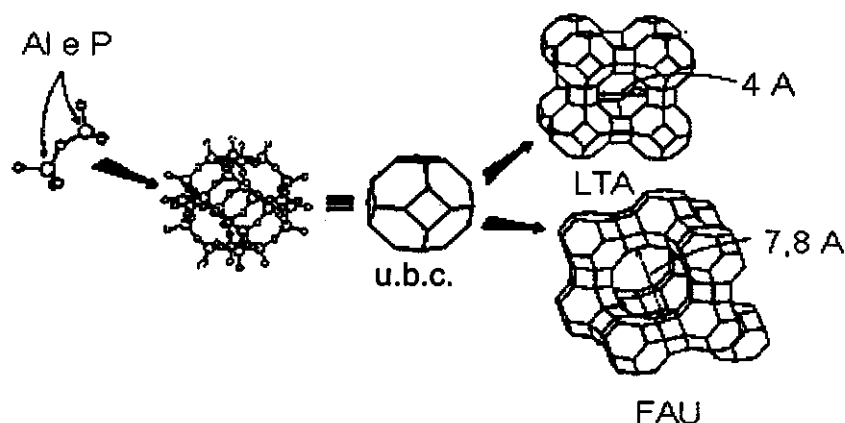


Figura 5: Gênese das estruturas FAU e LTA a partir de tetraedros de TO_4 [Thomas, 1988].

Os tetraedros seminais são formados por um átomo denominado T cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices. Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam nas superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares. O sistema poroso pode ser mono-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um

sistema monodimensional, e portanto menor a possibilidade de bloqueio dos canais [Arends, 1997].

A IUPAC classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 2. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Peneiras moleculares com poros maiores que $20 \text{ \AA}$, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas. Na Figura 6 são comparados os diâmetros de poro de alguns materiais utilizados em catálise.

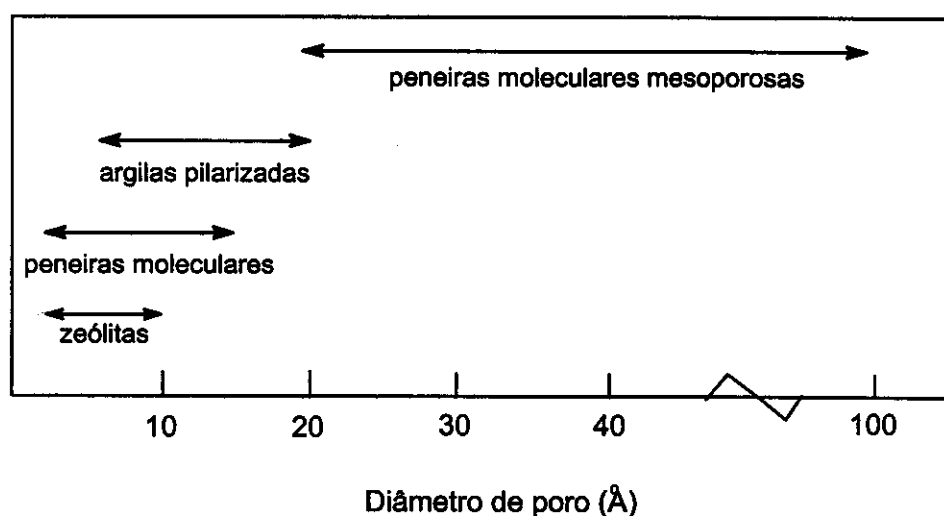


Figura 6: Tamanho dos poros de sólidos micro e mesoporosos [Casici, 1994].

Composição química

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si:Al que pode variar de $1 : 1$ até $\infty : 1$, de acordo com a regra de Löwenstein [vide glossário]. Em aluminofosfatos, a razão Al:P é igual a 1, ou um pouco maior se houver defeitos na estrutura. A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada manipulando-se a razão Si:Al; sendo possível obter zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico. Por outro lado, aluminofosfatos apresentam baixa acidez por causa de sua estrutura neutra [Arends, 1997]. Na Tabela 3, a composição e propriedades das principais classes de peneiras moleculares microporosas são comparadas.

Tabela 3: Composição e propriedades de peneiras moleculares [Arends, 1997].

peneira molecular	composição	Propriedades
aluminossilicatos	$(\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Si}^{\text{IV}})^-$ H^+ ou M^{n+}	carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica
silicalitas	$\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Si}^{\text{IV}}$	não têm sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra, hidrofóbica
aluminofosfatos (AIPO)	$\text{Al}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{V}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{III}}$	não têm sítios ácidos nem de troca iônica, estrutura neutra, hidrofílica
Silicalumino- fosfatos(SAPO)	$(\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Al}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{V}})^-$ H^+ ou M^{n+}	carga negativa na estrutura, hidrofílica, têm sítios ácidos e de troca iônica

Modificações em peneiras moleculares

A aproximação forçada entre moléculas reagentes confinadas no interior dos canais de uma zeólita sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos ali existentes provocam o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise. Além disso, o acesso de moléculas do solvente ao sítio ativo é dificultado porque este se localiza dentro de uma cavidade de dimensões moleculares, dessa forma as moléculas do substrato encontram-se parcialmente isoladas no sítio ativo, em condições semelhantes às de reações em fase gasosa, que são mais rápidas do que reações em solução [Sheldon, 1993].

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem às chamadas “peneiras redox”. Estes compostos, que idealmente possuiriam atividade e mecanismo comparáveis àqueles encontrados em enzimas, podem ser considerados, *grosso modo*, “enzimas minerais” ou “zeozimas” [Sheldon, 1993]. Os tipos de modificações a que zeólitas podem ser submetidas são discutidos abaixo.

Troca iônica

As estruturas dos aluminossilicatos e dos silicalumino-fosfatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por

um simples processo de troca iônica [Arends, 1997]. A localização dos sítios trocáveis na faujasita é mostrada na Figura 7.

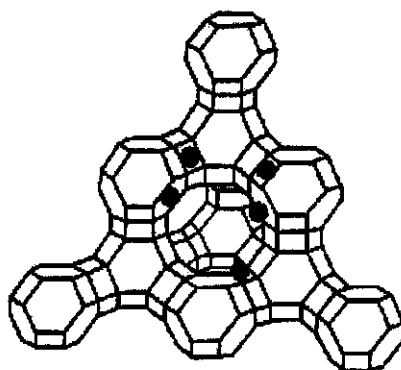


Figura 7: Os sítios catiônicos trocáveis da faujasita (zeólita X ou Y) [Smart,1992].

Caso o volume dos cátions hidratados a serem introduzidos impeça a entrada no sistema poroso, é possível recorrer à troca iônica em estado sólido como alternativa. Nesse caso, a trituração do sal do metal de transição com a zeólita desidratada com a ajuda de um almofariz, seguida de um tratamento térmico, é suficiente para que a troca iônica aconteça [Karge, 1997].

Substituição isomórfica

Peneiras redox são produzidas pela introdução de cátions de metais de transição que substituem isomorficamente uma fração dos átomos T da estrutura, produzindo sítios isolados contendo o metal de transição no produto final, como mostra a Figura 8.

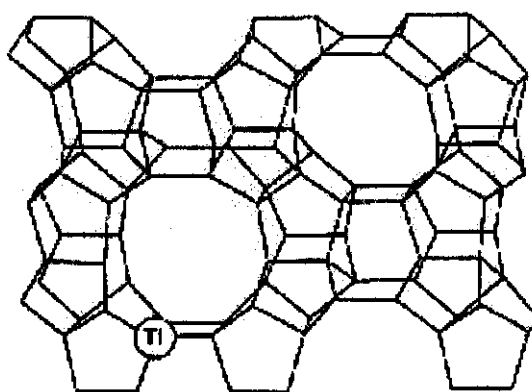


Figura 8: Titanossilicalita (TS-1), a primeira peneira redox, contendo átomos de titânio isomorficamente substituídos na rede cristalina [Haanepen,1996].

Peneiras moleculares redox devem possuir idealmente uma quantidade limitada de sítios ativos contendo um íon metálico, que se encontram espalhados no interior da estrutura cristalina microporosa. A reação catalisada deve acontecer nesses sítios ativos no interior dos microporos, de acordo com o esquema mostrado na Figura 9 [Haanepen, 1996].

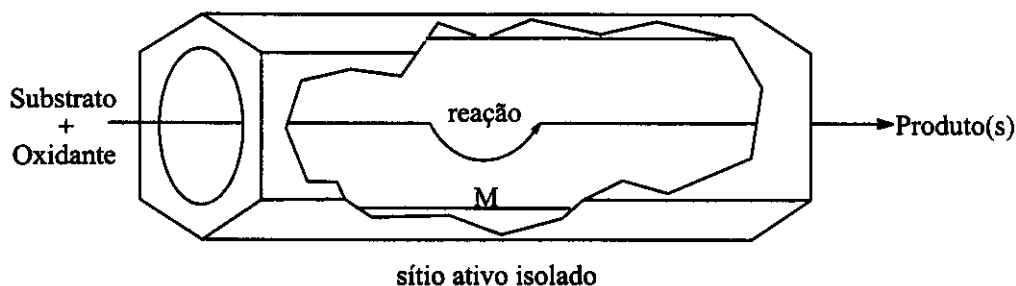


Figura 9: Transporte e reação em canais monodimensionais [Haanepen, 1996].

O fósforo pode se incorporar nos aluminossilicatos naturais, porém sinteticamente, é mais comum incorporar silício em aluminofosfatos, para formar os silicaluminofosfatos. A síntese desses materiais resulta em estruturas encontradas em aluminossilicatos e aluminofosfatos, além de três novas estruturas, somente obtidas em presença de silício [Pastore, 1996]. Além do silício, treze outros elementos podem ser encontrados na estrutura dos aluminofosfatos: Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} e As^{5+} , ou combinações de até cinco desses elementos simultaneamente [Pastore, 1996].

De acordo com a teoria da ligação química de Pauling, a substituição de um átomo metálico cercado de quatro átomos de oxigênio no retículo cristalino da zeólita somente será possível se a razão entre o raio do cátion metálico e o raio do ânion de oxigênio for maior que 0,225 e menor que 0,414. Na prática, observa-se que a incorporação de cátions pode ocorrer mesmo se a razão $r(\text{M}^+)/r(\text{O}^{2-})$ exceder esse limite superior. A experiência também revela que mudanças na esfera de coordenação do cátion substituinte podem ser causadas por variações no estado de oxidação que resultam de processos de calcinação necessários para eliminação do direcionador orgânico e da água remanescente na zeólita recém-sintetizada. No caso de peneiras redox contendo crômio, o material recém-sintetizado geralmente contém Cr(III) , que passa a Cr(VI) depois de calcinado a

400-500°C. Como o Cr(VI) necessariamente possui duas ligações crômio-oxigênio fora do retículo cristalino, a peneira calcinada terá crômio em sítios defeituosos. De forma semelhante comporta-se o vanádio que passa do estado de oxidação 4+ na peneira recém-sintetizada para 5+ depois de calcinada. Em peneiras redox, tanto cobalto quanto manganês encontram-se no estado de oxidação 2+ no material recém-sintetizado e 3+ depois da calcinação. Nesses dois casos, a substituição isomórfica é mantida mesmo depois da calcinação [Arends, 1997]. A calcinação seguida de ativação *in vacuo* não causou mudança no estado de oxidação, mas a migração do ferro para fora das posições reticulares foi observada na Fe(III)-silicalita [Bordiga, 1996]. O titânio, por sua vez, não varia do estado de oxidação 4+.

Via de regra, peneiras moleculares são sintetizadas a partir de géis aquosos contendo fontes dos elementos estruturais (Al, Si, P, etc.), um agente mineralizante (F^- , OH^- , *vide* glossário) e o agente direcionador da estrutura desejada (uma amina orgânica ou um sal de amônio quaternário). Os géis são cristalizados em autoclaves a temperaturas entre 100 e 200°C, sob pressão autógena, por períodos que podem variar desde algumas horas até várias semanas. O sólido obtido, depois de lavado para eliminação de resquícios de gel não cristalizado, deve ser calcinado entre 500 e 600°C para queima do direcionador de estrutura ainda presente no interior dos canais. Um dos prováveis mecanismos da síntese hidrotérmica de zeólitas, chamado “mão-na-luva” (*hand-in-the-glove*), está esquematizado na Figura 10.

O mecanismo consiste na organização de tetraedros de TO_4 segundo uma dada topologia em torno do direcionador de estrutura orgânico durante as etapas de formação ou nucleação do gel, produzindo a unidade seminal a partir da qual o retículo cristalino iniciará seu crescimento. O direcionador de estrutura tem pelo menos duas funções na síntese de zeólitas. Além de definir a topologia específica, em que fatores como densidade de carga, forma e volume da molécula são determinantes; o direcionador também atua para moderar o pH do gel de síntese—portanto tanto a solubilidade quanto o pK_b da amina são fatores a ser considerados na escolha do direcionador mais apropriado para cada estrutura [Davis, 1994].

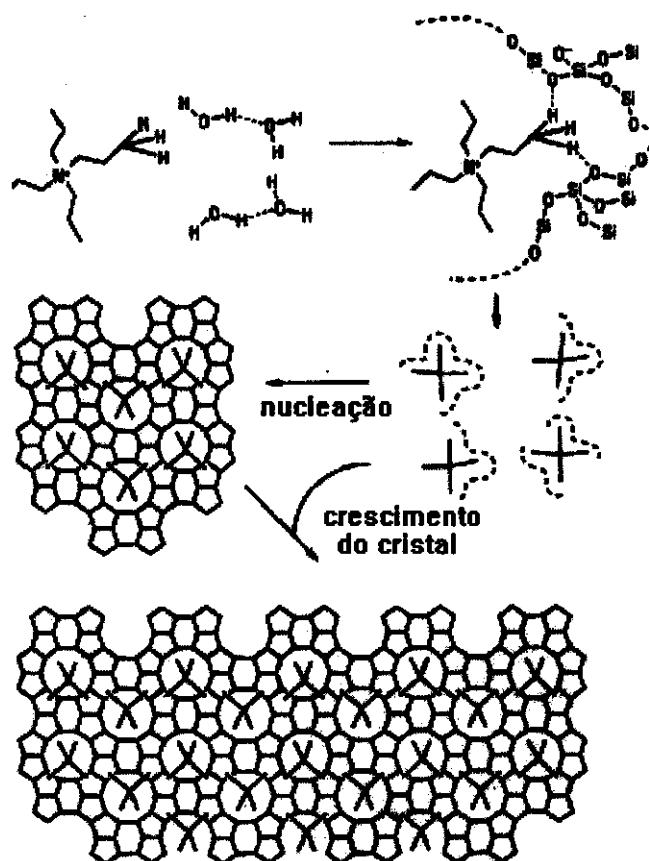


Figura 10: Mecanismo “mão-na-luva” da síntese de zeólitas [Davis,1996].

Casos em que existe um único ajuste exato “mão-dentro-da-luva” entre o direcionador e o retículo da zeólita, como mostrado na Figura 11, são raros. Uma dada topologia geralmente pode ser sintetizada com o uso de vários direcionadores diferentes e a maioria dos direcionadores pode ser utilizado para síntese de mais de uma estrutura [Wilson, 1991]. Além disso, existem relatos de síntese do aluminofosfato VPI-5 e da silicalita ZSM-12 a partir de géis puramente inorgânicos [Duncan, 1992; Wilson, 1991].

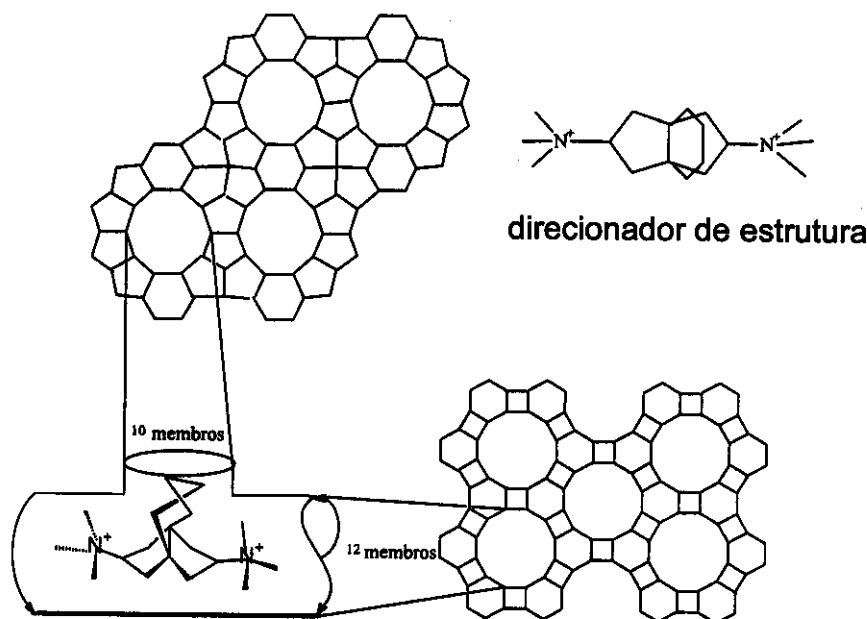


Figura 11: Um exemplo de ajuste entre o direcionador orgânico de estrutura e os canais assimétricos da zeólita SSZ-26 [Davis, 1994].

Modificação pós-síntese

Ao contrário da síntese hidrotérmica, a modificação pós-síntese permite a preparação de peneiras redox a partir de peneiras moleculares disponíveis comercialmente, cujas propriedades já se encontram otimizadas para utilização em catálise. A modificação pós-síntese tem sido utilizada principalmente para alterar a acidez de zeólitas pela modificação da razão Si/Al através do tratamento com vapor de $SiCl_4$ [Arends, 1997]. Além disso o alumínio reticular de uma zeólita pode ser substituído por titânio através de tratamento com vapor de $TiCl_4$. No entanto, borossilicatos são mais apropriados a esse tipo de modificação porque átomos de boro podem ser facilmente removidos do retículo sob condições brandas. Em seguida, os ninhos de silanóis (*vide* glossário) resultantes da remoção dos átomos de boro podem ser substituídos por titânio [Sheldon, 1998] pela exposição a vapor de cloreto de titânio.

Barco-na-garrafa (*ship-in-a-bottle*)

O encapsulamento de metais de transição, ou compostos organometálicos destes, nas cavidades de zeólitas produz materiais chamados barco-na-garrafa (do inglês, *ship-in-a-bottle*) com enorme potencial para uso em catálise. Para

encapsular um composto dentro de uma zeólita, a molécula deve se formar no interior da supercavidade a partir de precursores menos volumosos, que são introduzidos seqüencialmente através dos canais, da mesma forma que um barquinho pode ser construído através do gargalo de uma garrafa [Ball, 1994]. Três métodos para síntese destes compostos têm sido utilizados: (i) complexação do íon metálico com o ligante no interior da zeólita; (ii) síntese do ligante e subsequente complexação no interior da zeólita; e (iii) síntese da zeólita usando o composto a ser encapsulado como direcionador de estrutura [Arends, 1997].

Encapsulamento do tipo barco-na-garrafa tem sido preferencialmente feito com a zeólita Y por causa da supercavidade de 13 Å, acessível por janelas formadas por anéis de 12 membros cujo diâmetro é 7,4 Å. A Figura 12 (c) mostra a ftalocianina de ferro encapsulada na zeólita Y.

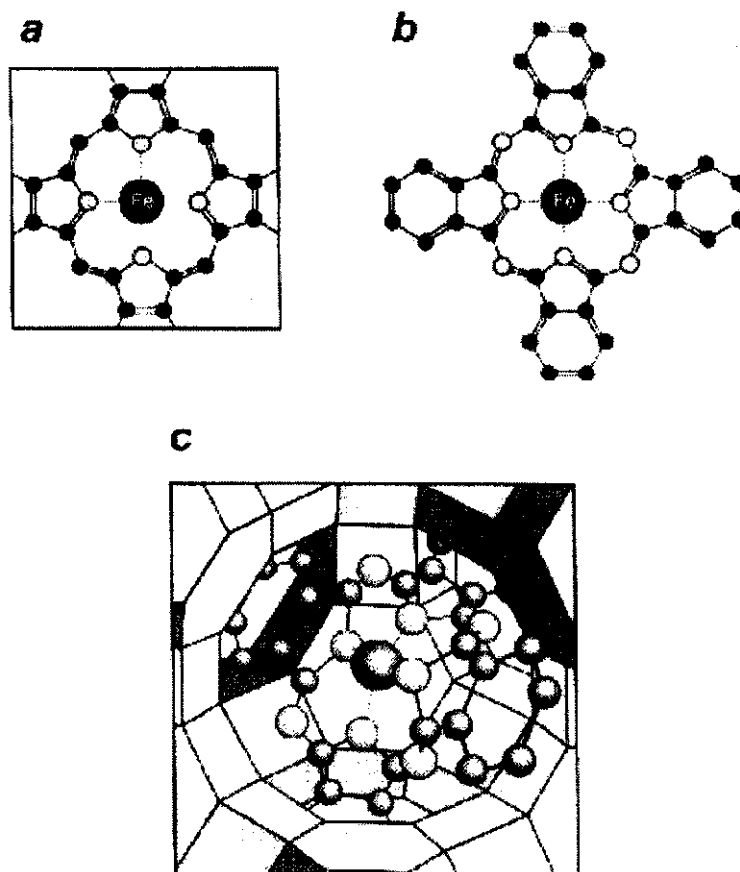


Figura 12: A ftalocianina de Fe (b) é o análogo sintético da enzima citocromo P450 (a); introduzido na zeólita Y, forma um composto barco-na-garrafa (c) [Ball, 1994].

Contudo há vários exemplos de peneiras moleculares barco-na-garrafa preparadas com o VPI-5, que possui canais retos (*vide* Tabela 4). A estabilidade desses materiais é baseada no confinamento físico da molécula encapsulada dentro da peneira—a espécie encapsulada tem dimensões comparáveis (ou pouco maiores) à do canal ou cavidade. Além disso, a retenção eletrostática e imobilização por baixa solubilidade também são importantes para manutenção da estabilidade da espécie encapsulada na peneira barco-na-garrafa. Complexos metálicos como ftalocianinas, polipiridinas ou bases de Schiff têm sido mais utilizadas como hóspede (*guest*) em compostos barco-na-garrafa por causa de sua resistência à oxidação [Arends, 1997].

O Aluminofosfato VPI-5

O aluminofosfato microporoso VPI-5 foi inicialmente sintetizado por Davis e seu grupo em 1988. O VPI-5 contém canais formados por anéis estruturais com 18 membros e diâmetro igual a 12 Å como mostrado na Figura 13.

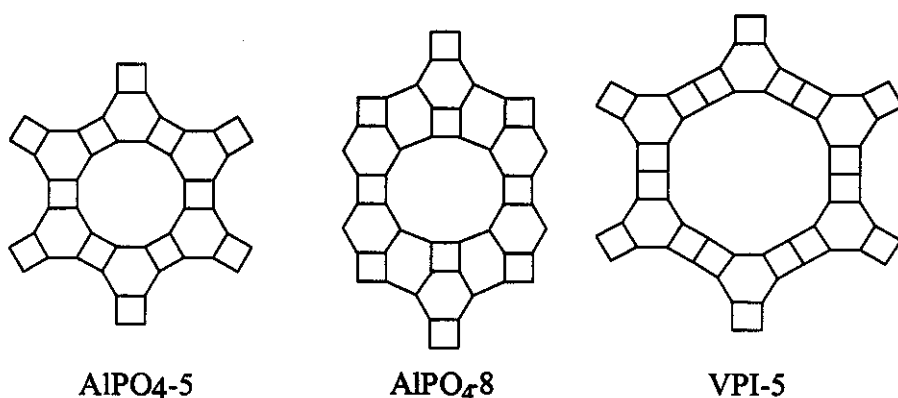


Figura 13: Estrutura de alguns aluminofosfatos.

Este material, juntamente com o AlPO-8, e outros aluminofosfatos preparados por d'Yvoire em 1961, tais como a variscita, metavariscita, AlPO-H1, AlPO-H2, AlPO-H3 e AlPO-H4 são considerados hidratos de aluminofosfatos. Nesses compostos, os átomos de alumínio assumem coordenação octaédrica (caso da variscita e metavariscita) ou contêm tanto átomos de alumínio tetraédricos como octaédricos, como o VPI-5. O alumínio octaédrico encontra-se no centro da chamadas "cadeias de manivelas triplas" (*triple crankshaft chains*) que formam os dois anéis de quatro membros da estrutura. A cadeia de manivelas triplas quando desidratada é muito tensionada e a hidratação e mudança na geometria (de tetraédrica para octaédrica) reduz a tensão. A água do VPI-5 recém-sintetizado, caso não seja removida com cuidado, pode promover a hidrólise das ligações Al-O-P, transformando o VPI-5 em AlPO-8. Porque a reorganização da estrutura do VPI-5 ocorre de forma randômica, o AlPO-8 resultante contém um grande número de falhas de empilhamento, dotando-o de uma capacidade de adsorção muito baixa [Vinje, 1991]. Além de ser uma das peneiras moleculares de maior tamanho de poro, algumas características especiais tornam o VPI-5 um material único entre os aluminofosfatos: (i) o

direcionador de estrutura usado na síntese não permanece nos canais do produto final; ao invés disso, uma hélice tripla de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio estabiliza o material recém-sintetizado; (ii) o VPI-5 pode ser preparado por síntese hidrotérmica sem a utilização de um direcionador de estrutura orgânico; (iii) o VPI-5 é termicamente metaestável; a remoção de água a ca. 100°C sob pressão ambiente causa a transformação de VPI-5 para AIPO-8 [Li, 1994].

Nomenclatura

A denominação “VPI-5” é a abreviação de *Virginia Polytechnic Institute* number 5, onde o material foi criado. A comissão de estrutura da *International Zeolite Association* (IZA) escolheu o código VFI (*VPI-Five*) para a topologia do VPI-5. Pesquisadores da Union Carbide publicaram um estudo de difração de nêutrons do VPI-5, mas decidiram chamá-lo “AIPO-54” [Richardson, 1989]. O MCM-9 sintetizado na Mobil foi inicialmente caracterizado como o silicalumínofosfato de topologia VFI, mas acabou por ser identificado como uma mistura de VPI-5 e SAPO-11 [Li, 1994]. Com o intuito de seguir a nomenclatura recomendada pela IZA, o VPI-5 preparado para este trabalho será denominado “AIPO-VFI”; o VPI-5 substituído isomorficamente com o metal *M* será designado “MAPO-VFI”; e o VPI-5 contendo o metal *M* impregnado nos canais será chamado “AIPO-*M*”. No entanto, procurou-se manter—notadamente nesta introdução— a nomenclatura original utilizada pelos autores em seus artigos. Há um artigo sobre a nomenclatura do VPI-5 disponível na literatura [Szostak, 1992].

VPI-5 em compostos barco-na-garrafa

O elevado diâmetro de poro do VPI-5 permite que seja empregado como hospedeiro (*host*) na síntese de peneiras moleculares barco-na-garrafa. Por outro lado, ao contrário da zeólita Y (estrutura FAU), não existem supercavidades em que o composto hóspede possa se formar e permanecer encapsulado, segundo a estratégia clássica de síntese desses compostos. Jin e Chon [1996] contornaram de forma inteligente esta dificuldade tirando proveito da fácil transformação de VPI-5 em AIPO-8 para encapsular perileno e azul de metileno. O VPI-5 foi impregnado com estes compostos e em seguida, sob aquecimento, transformado

em AIPO-8, uma peneira molecular de composição análoga mas com poros menores (*vide* Tabela 2 e Figura 13). Os corantes, cujas dimensões limitadas não impediriam sua lixiviação do VPI-5, ficaram retidos nos canais mais estreitos do AIPO-8. A mesma estratégia foi utilizada no encapsulamento do Co(saloph), uma base de Schiff derivada do Co(salen) [Ryoo, 1997]. O VPI-5 absorveu seletivamente cátions cobaltocenos de uma solução de tolueno, que foram detectados também na superfície externa dos cristais. No entanto, tolueno não foi adsorvido pelo VPI-5 hidrofílico [Endregard, 1995]. A Tabela 4 mostra possíveis utilizações de peneiras barco-na-garrafa sintetizadas com VPI-5.

Tabela 4: VPI-5 em peneiras moleculares barco-na-garrafa.

espécie encapsulada	dimensão/Å	possível utilização	referência
ftalocianina de ferro	n.d.	oxidação catalítica	Parton, 1995
cobaltoceno ⁺	n.d.	catálise ?	Endregard, 1995
azul de metileno	n.d.	sistemas de	Jin, 1996
perileno		armazenamento de dados	
fulereno C ₆₀	> 10	semicondutores	Gügel, 1993 Anderson, 1996
Co(saloph)	9-11	oxidação, isomerização	Ryoo, 1997
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	n.d.	polimerização de propileno	Ko, 1996
H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀	12	oxidação catalítica	Passoni, 1998
n.d.: não disponível			

Segundo Anderson *et al.* [1993], o fullereno C₆₀, quando encapsulado zero-ou mono-dimensionalmente num hospedeiro isolante como o VPI-5, poderia vir a ser utilizado como semicondutor. Passoni *et al.* [1998] utilizaram o VPI-5 para sintetizar um composto barco-na-garrafa adicionando o hóspede, um heteropoliácido de 12 Å de diâmetro, ao gel de síntese antes da cristalização hidrotérmica do aluminofosfato. Neste composto, o heteropoliácido toma o lugar da hélice tripla de água no interior dos canais do VPI-5, estabilizando sua estrutura.

VPI-5 como catalisador

O primeiro estudo de catálise com VPI-5 mostrou sua utilização como suporte de ródio na hidrogenação de 1-octeno e *cis*-cicloocteno [Davis, 1989b]. Nesse trabalho, os autores compararam a atividade do VPI-5 com o AlPO-5, cuja composição é análoga mas com menor tamanho de poro (*vide* Tabela 2 e Figura 13), e mostraram que o VPI-5 pode adsorver e hidrogenar o cicloocteno, uma molécula volumosa inacessível aos canais do AlPO-5. Um resumo dos estudos de catálise com VPI-5 encontrados na literatura é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Estudos de aplicações do VPI-5 como catalisador.

catalisador	reação	referência
Rh suportado em VPI-5	hidrogenação de cicloocteno e de 1-octeno	Davis, 1989b
FePc-VPI-5	n-octano + TBHP → ol e ona	Parton, 1991
(barco-na-garrafa)	cicloexano + TBHP → ol e ona	Parton, 1995
	ciclododecano + TBHP → ol e ona	<i>ibid</i>
	adamantano + TBHP → ol e ona	<i>ibid</i>
Pt impregnado em VPI-5	n-hexano → benzeno + n-hexeno	Mielczarski 1992
Pt impregnado em VPI-5	n-heptano → <i>i</i> -C ₇ H ₁₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀	K.-Czarnetzki 91
Cu(OAc) ₂ depositado nos canais do VPI-5	L-tirosina + O ₂ → L-DOPA	Robert, 1995
	fenol + O ₂ → catecol	<i>ibid</i>
VPI-5-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	polimerização de propileno	Ko, 1996
(barco-na-garrafa)		
HPA-VPI-5 (barco-na-garrafa)	benzeno + O ₂ → fenol	Passoni, 1998

FePc = ftalocianina de ferro, Ind = indenil, HPA = heteropoliácido

Aluminofosfatos não contêm sítios ácidos de Brønsted e portanto não podem ser utilizados em catálise ácida. No entanto, a presença de alumina remanescente da síntese no interior nos canais do VPI-5 conferiu acidez necessária à conversão de alcanos [Kraushaar-Czarnetzki, 1991]. Parton *et al.* [1991] encapsularam ftalocianina de ferro (FePc) nos canais do VPI-5 e provaram que a FePc encapsulada mantém a atividade na oxidação de n-octano. No entanto, a espécie encapsulada provavelmente bloqueia os canais e somente as

moléculas de ftalocianina de ferro que se encontram nas entradas dos canais são cataliticamente ativas. Dímeros de acetato de cobre incorporados em VPI-5 foram utilizados na hidroxilação de fenóis [Robert, 1995]. Os autores desse trabalho chegaram a correlacionar a reatividade do catalisador de cobre sobre VPI-5 com a da enzima tirosinase. Um aumento na estereorregularidade, ponto de fusão e peso molecular do polipropileno preparado com zirconoceno confinado no interior dos poros do VPI-5 foi observado em relação ao sistema homogêneo e atribuído à supressão da formação de complexos binucleares entre duas moléculas do metalloceno ou entre o metalloceno e o metilaluminoxano [Ko, 1996]. Na presença de acetato de paládio, o heteropoliácido $H_6PMo_9V_3O_{40}$ encapsulado em VPI-5 catalisa a oxidação direta de benzeno a fenol. No entanto, problemas de lixiviação do heteropoliácido e de acesso do substrato aos sítios ativos limitam seu uso efetivo [Passoni, 1998].

Substituição isomórfica em VPI-5

No mesmo trabalho em que publicou a síntese pioneira do VPI-5, Davis e seu grupo de pesquisa [1989a] mostraram que é possível introduzir uma pequena porcentagem de um metal de transição na estrutura do VPI-5, como já havia sido feito com aluminofosfatos análogos. Além da análise elementar mostrada na Tabela 6, os autores alegaram que uma razão Na/Co próxima de 1 obtida como

Tabela 6: Substituição isomórfica de elementos na rede cristalina do VPI-5.

Elemento	composição	substitui o	referência
Co	$(Co_{0,02}Al_{0,41}P_{0,50})O_2$	Al	Singh, 1995
Co	$(Co_{0,007}Al_{0,50}P_{0,493})O_2$	P	Davis, 1989a
Si	$(Si_{0,09}Al_{0,48}P_{0,43})O_2$	Al e P	<i>ibid</i>
Si	$(Si_{0,07}Al_{0,48}P_{0,45})O_2$	n.d.	K.-Czarnetzki, 1991
Mg	$(Mg_{0,04}Al_{0,49}P_{0,47})O_2$	n.d.	<i>ibid</i>
Fe	$(Fe_{0,013}Al_{0,487}P_{0,50})O_2$	Al	Shinde, 1991
Fe	$(Fe_{0,0085}Al_{0,495}P_{0,4965})O_2$	Al ?	Prasad, 1997
V	$(V_{0,007}Al_{0,50}P_{0,49})O_2$	Al e P	Chaudhari, 1997

n.d.: não foi discutido

resultado de uma troca iônica com NaCl 1 mol L⁻¹ no Co-VPI-5 é indicação suficiente para afirmar que houve a substituição isomórfica do Al por Co.

Os relatos de substituição isomórfica em VPI-5 encontrados na literatura estão compilados na Tabela 6. RMN de ²⁹Si foi utilizado para provar tanto a existência de sítios isolados quanto ilhas de silício na rede cristalina do VPI-5 contendo Si isomorficamente incorporado [Kraushaar-Czarnetzki, 1991]. Além disso, a adsorção de piridina acompanhada por espectroscopia no infravermelho mostrou que a introdução de silício ou magnésio causa o aparecimento de sítios ácidos de Brønsted no VPI-5, originalmente neutro. Shinde e Balakrishnan [1991] utilizaram ressonância paramagnética eletrônica para concluir que a adição de cloreto férrico ao gel de síntese do VPI-5 produz o Fe-VPI-5 contendo Fe(III) em posições isomórficas. Singh *et al.* [1995] utilizaram difração de raios X, espectroscopia no UV-visível e isotermas de adsorção de vapor d'água para caracterizar o CoVPI-5 que sintetizaram a partir de acetato de cobalto. Prasad [1997] afirmou que há um limite de concentração de Fe que pode ser isomorficamente incorporado no VPI-5; acima desse valor, observa-se a produção da fase AlPO-11. A presença de óxido de ferro no Fe-VPI-5 foi excluída porque os cristais obtidos eram brancos. No entanto o autor não quis afirmar se o Fe substitui Al ou P por causa do baixo teor de substituição observado. Chaudhari *et al.* [1997] encontraram tanto vanádio no estado de oxidação 4+ quanto 5+ no V-VPI-5 que sintetizaram. O V(IV), em menor quantidade, foi removido por simples lavagem com uma solução de NH₄OAc, levando os autores a concluir que o V(V) que restou intocado encontra-se substituído isomorficamente no retículo do VPI-5.

Catálise com VPI-5 modificado por substituição isomórfica

O grupo indiano [Singh, 1995] que estudou o CoVPI-5 mostrou que a introdução de cobalto no aluminofosfato resulta num material contendo sítios catalíticos bifuncionais, que funcionam tanto na desidratação quanto na oxidação de álcoois. A literatura sobre o uso de VPI-5 modificado por substituição isomórfica em catálise está compilada na Tabela 7. Kraushaar-Czarnetzki *et al.* [1991] observaram que o VPI-5 puro é mais ativo do que o VPI-5 substituído com silício ou magnésio na hidroconversão de n-heptano. Eles atribuíram o efeito catalítico observado à presença de alumina remanescente do gel de síntese

ligada a grupos Al-OH e P-OH terminais no interior do VPI-5, cujos canais não possuem sítios ácidos de Brønsted. Chaudhari *et al.* [1997] estudaram a hidroxilação de fenol a benzoquinona, catecol e hidroquinona e a oxidação de 2-hidroximetilnaftaleno a 2-naftaldeído e 2-naftaleno metanol com V-VPI-5 como catalisador e peróxido de hidrogênio com oxidante. Para fins de comparação, o VPI-5 foi impregnado com vanádio e testado nas mesmas condições. Como as amostras de VPI-5 impregnadas com vanádio não se mostraram ativas, a atividade catalítica do V-VPI-5 foi atribuída aos íons de vanádio incorporados no retículo do V-VPI-5 [Chaudhari, 1997].

Tabela 7: VPI-5 com substituição isomórfica como catalisador.

catalisador	reação	referência
CoVPI-5	Desidratação/oxidação de C_3H_7OH	Singh, 1995
Pt impregnado em SiAPO	$n\text{-heptano} \rightarrow i\text{-C}_7H_{16} + C_3H_8 + C_4H_{10}$	K.-Czarnetzki 1991
Pt impregnado em MgAPO	$n\text{-heptano} \rightarrow i\text{-C}_7H_{16} + C_3H_8 + C_4H_{10}$	
V-VPI-5	Hidroxilação de fenol, oxidação de 2-metilnaftaleno	Chaudhari, 1997

Lixiviação em peneiras redox

A estabilidade da ligação química entre os metais introduzidos e o retículo cristalino das peneiras é um dos principais entraves à aplicação de peneiras moleculares isomorficamente substituídas como catalisadores heterogêneos em fase líquida. Como foi discutido acima (*vide supra*: substituição isomórfica), os dois fatores que influenciam a substituição do alumínio ou fósforo por metais de transição são: (i) a compatibilidade entre o raio iônico do metal substituinte e o oxigênio; e (ii) a geometria assumida pelo metal substituinte. A incompatibilidade entre o retículo e o metal substituinte resulta no aparecimento de falhas estruturais no cristal, e mais grave, lixiviação dos metais substituintes para o meio reacional durante a reação catalítica em fase líquida.

Sheldon *et al.* [1998] afirmam que existem três alternativas no problema da lixiviação dos metais substituídos em peneiras redox; cada uma com conseqüências específicas: (i) o metal lixivia, mas não é ativo em solução; (ii) o

metal lixivia e se torna um catalisador ativo em solução; (iii) o metal não lixivia e a catálise observada é de natureza heterogênea. A quarta possibilidade aventada—o metal não lixivia mas não se observa atividade—é claro que não interessa. A experiência mostra que as peneiras redox contendo titânio isomórfico se encaixam na categoria (i) ou (iii). Como Ti(IV) homogêneo não é um catalisador ativo para epoxidação com peróxido de hidrogênio, a alta atividade nesse tipo de reação observada com a titanossilicalita (TS-1) e com outras peneiras redox contendo titânio pode ser considerada de natureza heterogênea. Há estudos mostrando que crômio [Lempers, 1997] e vanádio [Haanepen, 1997] lixiviam dos aluminofosfatos quando usados em oxidações em fase líquida, podendo ser incluídos na categoria (ii). A lixiviação do cobalto incorporado em CoAPO-5 e CoAPO-11 foi observada tanto na autooxidação de *p*-cresol a *p*-hidroxibenzaldeído [Peeters, 1994], quanto na autooxidação de cicloexano [Vanoppen, 1995]. Portanto, até prova em contrário, somente as peneiras redox contendo titânio isomórfico podem ser consideradas catalisadores heterogêneos estáveis face ao fenômeno da lixiviação quando usadas em oxidações em fase líquida.

Oxidação Catalítica do Cicloexano

Promover a oxidação parcial de alcanos de forma seletiva é um dos principais problemas enfrentados pela indústria de reagentes orgânicos em processos industriais. Por razões econômicas, somente oxigênio molecular deve ser usado em processos de larga escala. No entanto, a utilização de oxigênio molecular como oxidante resulta em baixa seletividade por causa da natureza radicalar da reação de autooxidação [Sheldon, 1981].

A oxidação de cicloexano por oxigênio do ar é realizada em larga escala (45.000 toneladas por ano na Nitrocarbano de Camaçari, Bahia) para produzir cicloexanona e cicloexanol. Estes produtos podem ser convertidos a ácido adípico utilizando ácido nítrico como oxidante [Schuchardt, 1993]. O nylon-6,6 é produzido pela reação entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina. Além disso, a cicloexanona é transformada em ϵ -caprolactama, usada na fabricação de nylon-6 [Sheldon, 1981].

Apesar do esforço continuado dedicado ao melhoramento dos processos de oxidação do cicloexano, a seletividade da reação em fase líquida utilizada

atualmente não ultrapassa 70% (soma de cicloexanol e cicloexanona) com uma conversão igual a 9%. Em processos industriais que operam a 150-180°C catalisados por sais de cobalto ou manganês, os níveis de conversão são limitados a 4 % porque o cicloexano é um composto pouco reativo. Essas condições provocam a sobre-oxidação da cicloexanona a produtos acíclicos, principalmente ácidos dicarboxílicos. A fraca ligação C-H dos átomos de carbono na posição β da cicloexanona e do carbono α do cicloexanol torna estes compostos mais susceptíveis ao ataque oxidativo do que o cicloexano, portanto os níveis de conversão do processo industrial devem ser mantidos baixos para diminuir a sobre-oxidação e maximizar a seletividade para cicloexanona. Os ácidos carboxílicos, apesar de serem utilizáveis na síntese de Nylon, são difíceis de recuperar do meio reacional, dessa forma a oxidação deve produzir a cicloexanona, em detrimento dos produtos carboxilados. Além dos problemas de baixa conversão e sobre-oxidação, a oxidação industrial do cicloexano requer uma grande quantidade de base para neutralizar os ácidos formados. Além disso a recuperação dos produtos desejados e do cicloexano não reagido, que deve voltar ao reator para novo ciclo de oxidação, são processos complicados [Schuchardt, 1993].

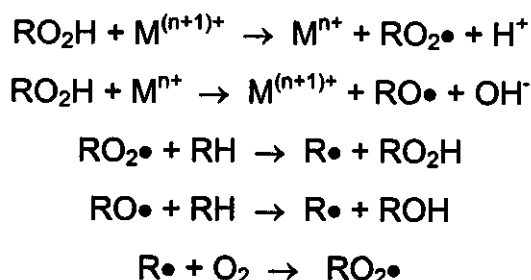
Agentes oxidantes

Fatores econômicos e de preservação do meio ambiente devem ser levados em conta na escolha do agente oxidante mais adequado. Preferência deve ser dada a oxidantes que contenham alta porcentagem de oxigênio ativo e que não produzam subprodutos nocivos ou difíceis de ser reciclados. Somente oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio e hidroperóxidos de alquila, como o de *terc*-butila, podem ser hoje considerados econômica e ecologicamente viáveis [Arends, 1997].

Mecanismos da reação de oxidação do cicloexano

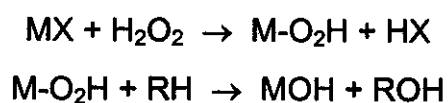
Oxidações catalíticas podem seguir três mecanismos distintos: (i) autooxidação via radical livre; (ii) oxidação do substrato coordenado ao metal seguido de reoxidação do íon metálico que foi reduzido no processo; e (iii) transferência catalítica do átomo de oxigênio [Sheldon, 1981]. Metais redox que

doam um único elétron, como em compostos de cobalto e manganês, são os mais eficientes na autoxidação com oxigênio molecular, cujo mecanismo é mostrado no Esquema 1.



Esquema 1: Mecanismo da autoxidação em cadeia.

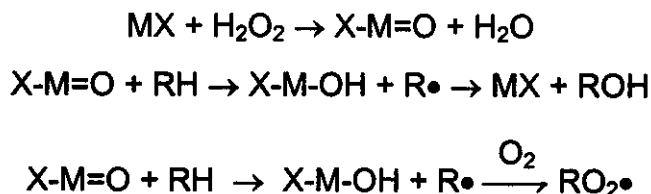
O mecanismo da autoxidação catalítica de hidrocarbonetos tem como principais intermediários radicais oxo e peroxo. A transferência catalítica de oxigênio é definida como a reação entre um doador de oxigênio, como por exemplo H_2O_2 ou RO_2H , e um substrato orgânico na presença de um catalisador metálico. O oxidante ativo nesses processos pode ser uma espécie oxo- ou peroxometálica. Os metais titânio, zircônio, molibdênio e tungstênio catalisam as reações via intermediários peroxometálicos, como mostrado no Esquema 2, enquanto a catálise com metais de transição como o crômio, manganês e ferro envolve a participação de intermediários oxometálicos de alta valência. Alguns elementos, como o vanádio, reagem via intermediários oxo- ou peroxometálicos, dependendo das condições de reação [Sheldon, 1981].



Esquema 2: Mecanismo peroxometálico de oxidação de alcanos.

No mecanismo envolvendo o intermediário peroxometálico não há mudança no estado de oxidação do íon metálico durante a reação (o íon metálico funciona como ácido de Lewis aumentando o potencial de oxidação do grupo peroxo). Por outro lado, no mecanismo oxometálico, o metal sofre uma redução e é reoxidado pelo doador de oxigênio. O radical formado depois da abstração de um hidrogênio pode continuar coordenado ao metal, sofrendo eliminação redutiva para formar o

álcool, ou formar um radical livre, que reagirá com oxigênio molecular, como mostra o Esquema 3.



Esquema 3: Mecanismo oxometálico de oxidação de alcanos.

Um dos principais objetivos em catálise heterogênea é produzir catalisadores capazes de promover a oxidação via mecanismo oxometálico em fase líquida, em detrimento do mecanismo radicalar que resulta em reações laterais difíceis de controlar [Sheldon, 1981].

Solventes para oxidações de alcanos com zeólitas

Idealmente, o solvente de reações com potencial aplicação industrial deve ser o próprio substrato, como é o caso da oxidação catalítica do cicloexano. No entanto, quando se empregam peneiras moleculares como catalisadores, o solvente também exerce influência sobre o tipo de substrato que terá acesso ao sítio ativo no interior dos canais da zeólita. Nesse caso, a peneira molecular funciona como um “solvente dentro de um solvente”, extraíndo da fase líquida as moléculas de substrato somente se houver compatibilidade entre as características físico-químicas da peneira com o substrato [Arends, 1997]. Portanto, além do tamanho de poro apropriado, a afinidade por água (hidrofilicidade) do substrato e da zeólita devem ser coincidentes: um substrato altamente polar não entraria nos poros de uma zeólita Y desaluminada, por exemplo. Esta característica pode ser considerada análoga à do manto protéico das enzimas naturais, que identifica qual o substrato terá acesso ao sítio ativo com seletividade absoluta. Num exemplo prático, a titanossilicalita, cujos poros são hidrofóbicos, é apropriada para oxidação de substratos apolares como o cicloexano, usando peróxido de hidrogênio como oxidante. Nesse caso, extremamente auspicioso, tanto o substrato apolar (C_6H_{12}) quanto o oxidante pouco polar (H_2O_2) são seletivamente adsorvidos pelos canais hidrofóbicos da TS-1, onde se transformam nos produtos água, cetona e álcool. Estes, por sua

vez, são expulsos dos canais porque são compostos polares; dessa forma, a interação entre a polaridade da zeólita e dos reagentes e produtos funciona como uma bomba molecular, sugando moléculas de substrato para os sítios ativos no interior da zeólita, e expelindo os produtos, como ilustrado na Figura 14.

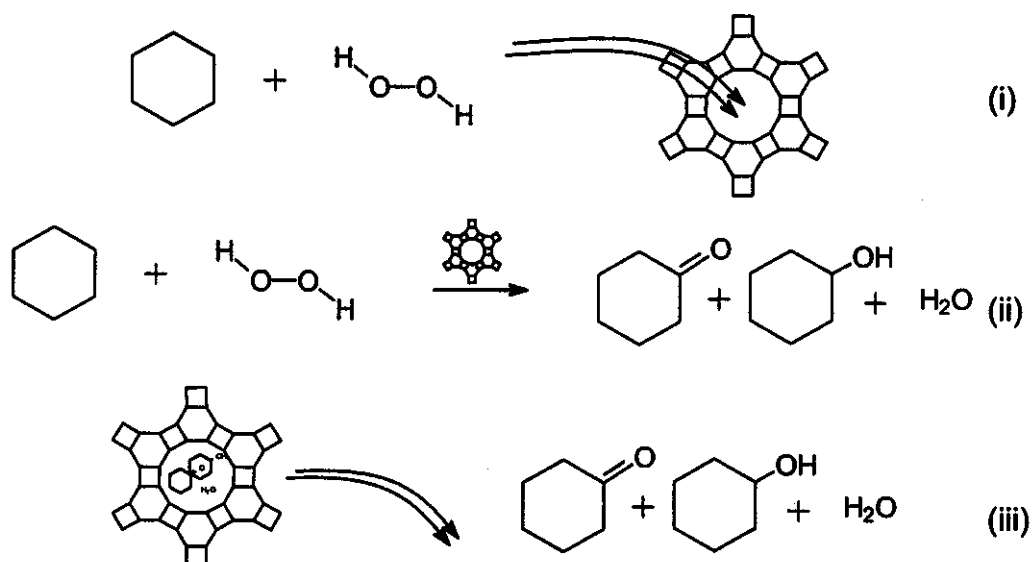


Figura 14: Transporte com "bomba molecular": (i) reagentes apolares são adsorvidos pela TS-1 hidrofóbica; (ii) a reação catalítica ocorre no interior das cavidades e, finalmente, (iii) os produtos polares são expelidos da zeólita.

Objetivos

- (i) Sintetizar e caracterizar aluminofosfatos com estrutura VFI incorporando isomorficamente titânio, vanádio e crômio, compostos até o momento desconhecidos.
- (ii) Sintetizar e caracterizar aluminofosfatos com estrutura VFI incorporando isomorficamente manganês, ferro e cobalto, cujas sínteses já se encontram descritas [Issakov, 1994; Shinde 1991; Davis, 1989a].
- (iii) Testar os aluminofosfatos sintetizados na oxidação catalítica de cicloexano.
- (iv) Avaliar a resistência dos catalisadores ativos face à lixiviação e degeneração em oxidações em fase líquida.
- (v) Testar os catalisadores mais ativos na oxidação de hidrocarbonetos de maior diâmetro cinético.
- (vi) Testar os catalisadores mais ativos na oxidação de cicloexano em fase gasosa.

A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte culinária, ou então uma arte mágica feita por alquimistas que, por fórmulas misteriosas, obtinham substâncias capazes de catalisar determinadas reacções químicas.

J.L. Figueiredo e F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*,
Fund. C. Gulbenkian, Lisboa, 1987.

Reagentes utilizados

Pseudoboehmita Pural SB (70-80% Al_2O_3 , Condea), ácido fosfórico (85%, Aldrich), di-*n*-propilamina (99+%, Aldrich), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Aldrich, Ti ~20%) foram utilizados como encontrados.

Nas reações de oxidação, *trans*-decaidronaftaleno (*trans*-decalina, 99% Aldrich), os agentes oxidantes hidropéroxido de *terc*-butila (80% em cicloexano, Nitrocarbony) e o padrão interno ciclooctano (Aldrich) foram utilizados sem tratamento prévio. O cicloexano (Nitrocarbony, 99%) foi tratado segundo o método de Perrin e Amarego [1988], adicionando-o a ácido sulfúrico concentrado (na proporção de 1:1) e agitando a suspensão resultante por 12 h. A fase orgânica foi separada, lavada com água e neutralizada com uma solução $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio. MgSO_4 anidro foi adicionado para eliminar traços de água e destilou-se o cicloexano utilizando uma coluna de Vigreux de 40 cm. Cicloexanol (98%, Merck) foi seco com carbonato de sódio e destilado com uma coluna de Vigreux.

Síntese das peneiras moleculares

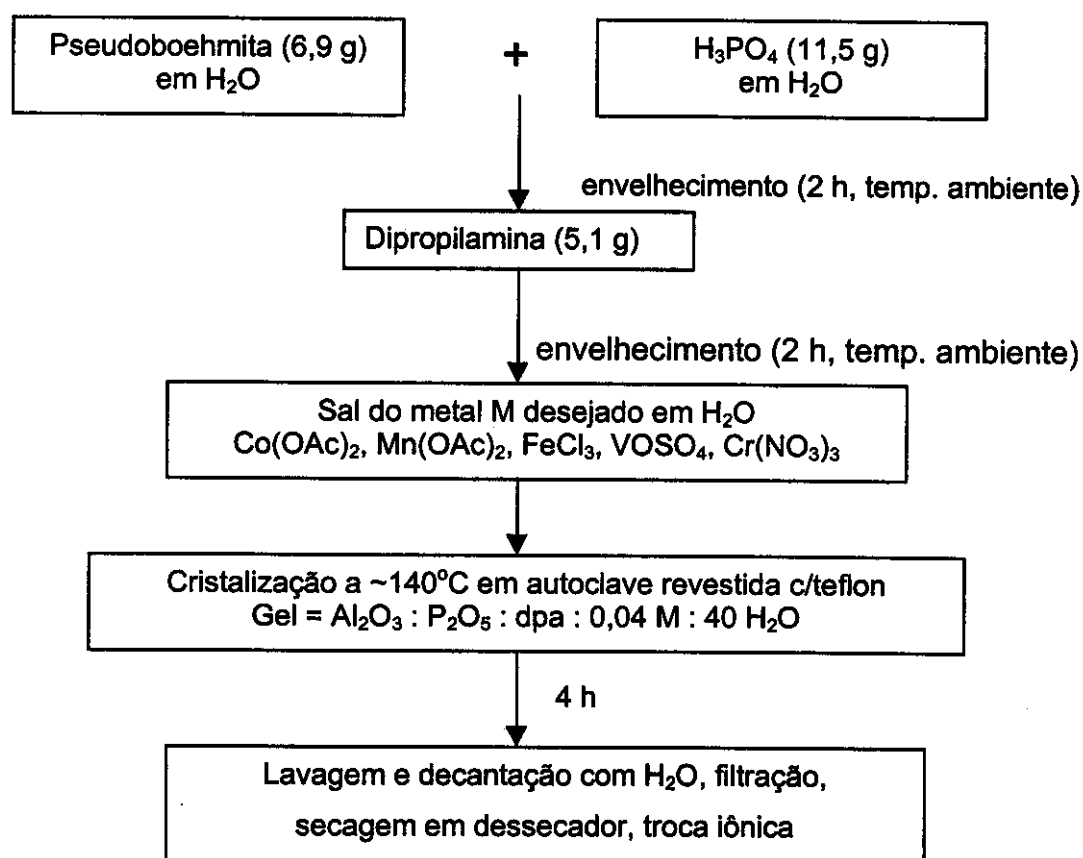
O aluminofosfato-VFI (AIPO-VFI)

O AIPO-VFI foi sintetizado de acordo com o método de Davis *et al.* [1989a] ligeiramente modificado: 6,9 g de pseudoboehmita foram misturados com 20 mL de água destilada num béquer de Teflon equipado com agitador magnético. Quando foram adicionados 11,5 g de ácido fosfórico diluído em 11 mL de água destilada, houve a formação de um gel branco. Depois de 2 h de envelhecimento sob agitação magnética à temperatura ambiente (em Campinas, no verão, pode alcançar 35°C), 5,1 g de di-*n*-propilamina foram adicionados e o gel resultante, tornado mais denso com a adição, foi envelhecido por mais 2 h sob agitação magnética à temperatura ambiente. O gel foi então transferido para uma autoclave de aço revestida com Teflon para cristalização hidrotérmica sob pressão autógena a $140\text{-}150^\circ\text{C}$ em estufa. Depois de 4 h, a autoclave foi resfriada sob água corrente e um precipitado misturado a resíduos de gel foi encontrado. O material foi transferido para uma

peneira 250 Tyler mesh e lavado sobre a malha da peneira com água destilada em abundância, a fim de separar o sólido do gel não-cristalizado remanescente. Aglomerados de gel misturados aos cristais foram desfeitos com bastão de vidro para eliminar todo o material parcialmente cristalizado do material resultante. Depois de filtração sob vácuo (Büchner) e secagem à temperatura ambiente em dessecador sobre SiO_2 por 12 h, foram obtidos ca. 5 g de cristais brancos.

Cristalização hidrotérmica de AIPO-VFI contendo metais de transição (MAPO-VFI)

O Esquema 1 descreve a síntese dos metalaluminofosfatos. Acetato de manganês, acetato de cobalto, sulfato de vanadila, nitrato de crômio ou cloreto férrico (0,002 ou 0,004 mol), dissolvido em 5 mL de água, foi adicionado logo antes da etapa de cristalização ao gel de aluminofosfato preparado como descrito acima. Na síntese de TiAPO-VFI, etóxido de titânio foi utilizado como fonte de metal, transferido sob argônio com uma seringa para o gel.



Esquema 1: Síntese de AIPO-VFI substituído isomorficamente (MAPO-VFI).

CoAPO, MnAPO, VAPO e TiAPO-VFI recém-sintetizados foram adicionados a 0,5 L de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaH_2PO_4 e mantidos sob agitação por 4 h para eliminação de resíduos do direcionador de estrutura por troca iônica. Finalmente, foram submetidos a filtração sob vácuo e secagem à temperatura ambiente em dessecador por 12 h.

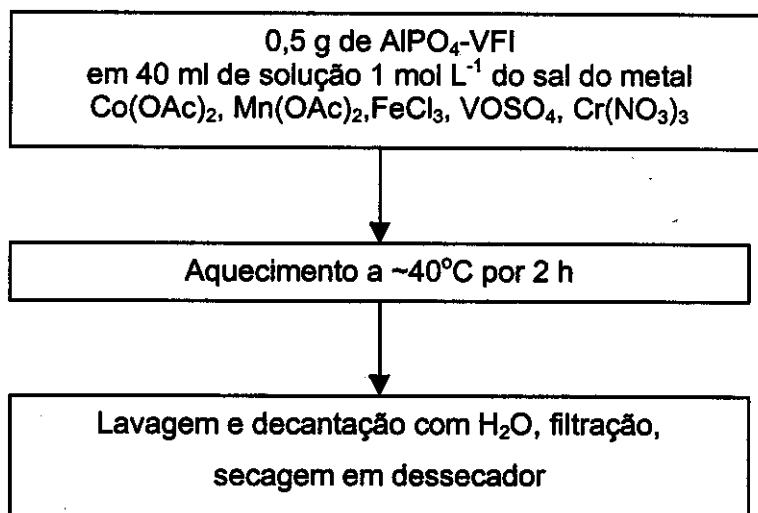
Cromaluminofosfatos de estrutura AEL e AEI (CrAPO-11 e CrAPO-8)

CrAPO-11 foi sintetizado a partir de um gel preparado como descrito para a síntese de CrAPO-VFI, exceto pelo tempo de cristalização. Doze horas foram necessárias para obter uma amostra pura e cristalina de CrAPO-11.

CrAPO-8 foi obtido a partir de CrAPO-VFI, aquecendo este material até 90°C em estufa sob pressão atmosférica por 2 h.

Aluminofosfatos-VFI contendo metais de transição depositados nos canais (AlPO-M)

Os seis metais de transição empregados nas sínteses dos MAPO-VFI foram introduzidos nos canais do AlPO-VFI puro com o intuito de compará-los com aqueles preparados por cristalização hidrotérmica. Como mostra o Esquema 2, adicionou-se 0,5 g de AlPO-VFI recém-sintetizado a uma solução (1 mol L^{-1}) dos metais de transição, que foi mantida a 40°C por 2 h. Os AlPO-M foram em seguida filtrados, lavados e secos à temperatura ambiente em dessecador.



Esquema 2: Síntese de AlPO-VFI impregnado com metais de transição.

Caracterização das peneiras moleculares

Difração de Raios x

Um aparelho Shimadzu modelo XD-3 A, com radiação $\text{CuK}\alpha$, foi usado para registrar os padrões de difração de raios X das peneiras moleculares entre $2\theta = 5$ e 50° com velocidade de varredura igual a 2° min^{-1} , com 25 mA de corrente no cátodo e tensão de 35 kV.

Termogravimetria

Uma termobalança DuPont 951 TGA foi utilizada para medir a perda de massa dos catalisadores entre 25 e 1000° a $20^\circ \text{ min}^{-1}$ sob um fluxo de 100 mL min^{-1} de ar sintético ou argônio.

Espectrofotometria no Infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras recém-sintetizadas entre 4000 e 400 cm^{-1} foram obtidos usando pastilhas de KBr com um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1600.

Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa

Os espectros foram registrados entre 200 e 800 nm em um espectrômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 series 1645, utilizando BaSO_4 como padrão. As amostras aderidas a uma fita colante (durex) foram misturadas com AIPO-VFI quando necessário.

Análise elementar de CHN

Um aparelho Perkin Elmer modelo 2401 foi utilizado para determinar as quantidades de carbono, nitrogênio e oxigênio remanescentes nos metalalumino-fosfatos.

Análise elementar por fluorescência de raios X

A quantificação dos conteúdos de metal de transição incorporado nos aluminofosfatos foi feita através de fluorescência de raios X com um espectrômetro Spectrace modelo T-5000. As medidas foram realizadas contra curvas padrões construídas com óxidos dos metais (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , Mn_2O_3 , CoO) secos em estufa por 24 h e misturados com AIPO-VFI puro, que foi utilizado como matriz.

Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva

As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-T300, usando uma tensão de aceleração de 25 kV e ampliação entre 3500 e 7000 vezes. Medidas semi-quantitativas e de distribuição dos metais nas amostras foram feitas com uma microsonda de raios X de energia dispersiva Noram, (*energy dispersive X-ray spectrometer, EDS*), acoplado ao microscópio eletrônico.

Ressonância magnética nuclear de ^{31}P e ^{27}Al

Os espectros de RMN de ^{27}Al com rotação no ângulo mágico com desacoplamento de prótons foram obtidos com um espectrômetro Bruker AC300/P, com frequência de 78,2 MHz e rotação de 4000 Hz. Tetrametilsilano e $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ foram usados como padrões externos.

Os espectros de RMN de ^{31}P com rotação no ângulo mágico e desacoplamento de prótons foram obtidos com um espectrômetro Bruker AC300/P, com frequência de 121,5 MHz e rotação de 4000 Hz. Tetrametilsilano e ácido fosfórico foram usados como padrões externos.

Ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros na banda X (frequência: 9 GHz) foram obtidos em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Bruker e difenilpicril-hidrazil (DPPH) como referência, pelo Prof. Dr. Antônio S. Mangrich, no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná.

Ativação dos catalisadores

As peneiras moleculares recém-sintetizadas foram submetidas a tratamento para remoção da água remanescente nos poros. De acordo com Schmidt *et al.* [1992], a remoção da água deve ser feita sob vácuo, para evitar o colapso da estrutura VFI. Os metalaluminofosfatos recém-sintetizados foram ativados a 80-90°C sob vácuo (0,1 mbar) dentro de um Schlenk introduzido num forno circular por 2 h, logo antes de cada teste catalítico realizado.

Reações catalíticas em fase líquida

Oxidação de cicloexano com oxigênio molecular na presença de CoAPO-VFI

A uma autoclave de 100 ml, equipada com manômetro, válvula para entrada de gás e copo de vidro, adicionaram-se 15,6 g de cicloexano e 200 mg de CoAPO-VFI. A mistura foi agitada magneticamente com pressão inicial de 25 bar de oxigênio a 110 °C por 24 h.

Oxidação de cicloexano com hidroperóxido de terc-butila

As oxidações com hidroperóxido de *terc*-butila (TBHP) foram realizadas em sistema aberto ao ar, sob aquecimento e agitação magnética. Foi usado um balão de fundo redondo de 50 mL acoplado a um condensador a fim de evitar a evaporação dos reagentes. Foram adicionados 15,6 g de cicloexano ao balão contendo 200 mg de MAPO-VFI ativado (M = Ti, V, Cr, Mn e Fe) e, em seguida, 1,1 g (10 mmol) da solução de TBHP. O sistema de condensação foi mantido sob refrigeração e a reação foi realizada a 70°C durante 24 h. Após o término da reação, 0,6 g da mistura reacional foi filtrada e transferida para um tubo de amostra e diluída até 4 g com cicloexano. O padrão interno, 10 µL de ciclooctano, foi adicionado à amostra que foi novamente pesada com uma precisão de 0,1 mg. A análise quantitativa foi feita por cromatografia à gas e a qualitativa por cromatografia à gas acoplada a espectrometria de massas.

Oxidação de decalina com hidroperóxido de terc-butila

cis-decalina (19 mmol, 2,7 g) foi oxidada com 6 mmol de TBHP (solução 82% em cicloexano) sobre 200 mg de CrAPO-VFI, a 70° C por 24 h, sob refluxo, de forma semelhante à oxidação de cicloexano descrita acima.

Cromatografia a gás

As misturas reacionais foram analisadas com o auxílio de um cromatógrafo HP 5890 série II, acoplado a um microcomputador HP Vectra VL, utilizando uma coluna cromatográfica empacotada (4 m x 1/8") de Carbowax 20M (15%) sobre Chromosorb W-HP e um detetor por ionização em chama. A quantificação dos produtos foi realizada utilizando ciclooctano como padrão interno e curvas de

calibração. *trans*-decalona-2, *cis*- e *trans*-decalona-3 e *cis*-decalol-1 foram utilizados na quantificação dos produtos de oxidação da *cis*-decalina.

Espectrometria de massas

A identificação dos produtos da oxidação dos hidrocarbonetos testados foi realizada com o auxílio de um cromatógrafo a gás HP5890 série II, com coluna capilar HP-1 (12,5 m x 0,2 mm), acoplado a um espectrômetro de massas modelo HP5970B.

Espectroscopia por plasma induzido (ICP)

A concentração de cromo lixiviado do catalisador após os testes catalíticos de oxidação do cicloexano foi determinada através de espectroscopia por plasma induzido depois da extração do meio reacional orgânico com água, no *Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse*, da Universidade Católica de Leuven, na Bélgica.

Reações catalíticas em fase gasosa

Autooxidações em fase gasosa do cicloexano e do cicloexanol foram realizadas a 40°C ou 80°C utilizando 100 mg de AlPO-VFI, CrAPO, ou AlPO-Cr numa célula "louva-a-deus" (*praying mantis*) da Spectratech, mostrada na Figura 1, acoplada a um espectrofotômetro de infra-vermelho.

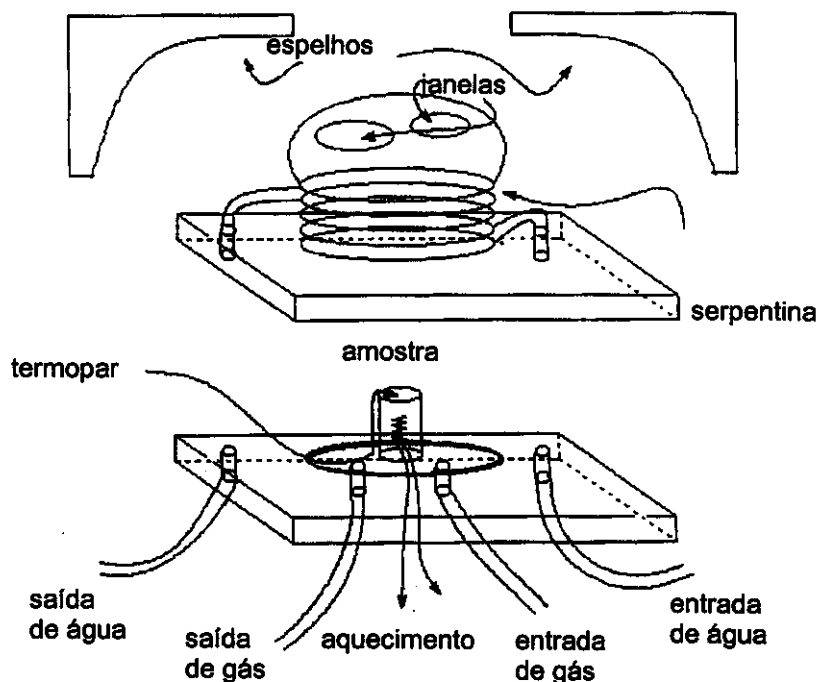


Figura 1: Célula "louva-a-deus" utilizada nos experimentos de IV *in situ*.

Depois da pré-ativação *in situ* dos catalisadores (80°C, 0,06 mbar, 2 h), os substratos, cicloexano ou cicloexanol foram arrastados para o interior da célula por um fluxo de oxigênio ou hélio (20 ml min⁻¹) saturado com os substratos. A formação dos produtos e a velocidade das reações foram acompanhadas através de espectros de infravermelho de feixe único registrados sucessivamente em curtos intervalos de tempo num espectrofotômetro Nicolet 730 e processados num microcomputador operando com o programa OMNIC na Universidade Católica de Leuven, Bélgica.

Creative and original as one might try to be, 99 percent of one's ideas, lectures, notes, and research work come directly or indirectly from stimulating associates.

J. Huheey, *Inorganic Chemistry*,
3^a ed, Harper & Row, N. Iorque, 1983.

Considerações sobre a síntese do AIPO-VFI

A síntese das peneiras moleculares AIPO-VFI foi baseada em dois artigos fundamentais [Davis, 1989a; Schmidt, 1992]. A receita original de Davis e colaboradores para sintetizar o AIPO-VFI foi seguida *ipsis litteris*, exceto quanto ao tempo de cristalização. Em vez das 20-24 h recomendadas, nossa experiência mostrou que períodos de cristalização mais longos do que 4 h resultam em crescente contaminação com AIPO-11. Essa discrepância pode estar associada à diferença na condutividade térmica das autoclaves utilizadas. Um grupo canadense, por exemplo, relatou haver cristalizado o AIPO-VFI a 142°C em menos de 2 h [Holmes, 1994]. Além disso, é importante notar que o envelhecimento dos géis foi feito à temperatura ambiente, que pode chegar a 35°C no verão de Campinas. O relato de Schmidt *et al.* [1992], que contém um estudo sobre contaminantes na síntese e como evitá-los, foi particularmente importante na caracterização do AIPO-VFI. Recentemente, uma revisão crítica dos métodos de síntese do AIPO-VFI foi publicada [Karlsson, 1997]. Há também um estudo, menos rigoroso no entanto, que propõe uma otimização da síntese do AIPO-VFI [Anderson, 1996]. O AIPO-VFI também pode ser preparado com isopropóxido de alumínio ou bayerita como fonte de alumínio [Azuma, 1995]. Finalmente, a síntese do AIPO-VFI em forno de microondas foi relatada recentemente [García Carmona, 1997].

AIPO-VFI a partir de sistema inorgânico

Aparentemente é possível sintetizar o AIPO-VFI na ausência de qualquer direcionador de estrutura orgânico [Duncan, 1992]. No entanto, vinte tentativas de reproduzir essa síntese em nosso laboratório não resultaram na estrutura VFI. Os produtos desses ensaios foram identificados como fases densas, como a tridimita em períodos mais longos de cristalização, e fases amorfas, inclusive o próprio precursor pseudoboehmita, em tempos de cristalização mais curtos.

Mecanismo de cristalização do AIPO-VFI

A existência de uma gama de direcionadores de estrutura orgânicos que podem ser usados para obter a estrutura VFI (Tabela 1) sugere que, na verdade,

o papel desses compostos seja tão somente moderar o pH do gel de síntese. Li e Davis [1994] chegam a sugerir que, em vez de se alojar dentro dos canais da peneira molecular, o direcionador de estrutura possa ocupar os espaços intercristalinos dos cristais aciculares de AIPO-VFI empacotados como esferas (*vide infra*: morfologia).

Tabela 1: Direcionadores de estrutura utilizados na síntese do AIPO-VFI*.

direcionador de estrutura	Síntese de
di- <i>n</i> -propilamina	Davis, 1989
hidróxido de tetrabutilamônio	Davis, 1989
dipentilamina	Perez, 1991
tributilamina + dipentilamina	Perez, 1991
dibutilamina	Grobet, 1989
2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol	Chang, 1989
HCl	Duncan, 1992

*Adaptado de He, 1994.

A cristalização do AIPO-VFI segue diferentes mecanismos, de acordo com o direcionador de estrutura orgânico utilizado [He, 1994]. O mecanismo de cristalização quando hidróxido de tetrabutilamônio é utilizado como direcionador foi investigada *in situ* por espectroscopia de RMN de ^{31}P com rotação no ângulo mágico. No gel de partida a pseudoboehmita é inicialmente revestida com ácido fosfórico, que reage lentamente com as camadas de pseudoboehmita. Quando aquecido, formam-se estruturas lamelares, que se reticulam conforme a reação progride, até que a estrutura VFI seja produzida segundo um mecanismo de transformação sólido-sólido [Li, 1994; He, 1994]. Relatos da existência de lamelas de aluminofosfatos de estrutura análoga à do AIPO-VFI corroboram a hipótese destas serem intermediários para aluminofosfatos de estrutura tridimensional. É impossível obter o AIPO-VFI quando a cristalização é feita sob agitação—uma consequência direta deste tipo de mecanismo de cristalização [Li, 1994]. Um estudo da síntese do AIPO-VFI com difração dispersiva de radiação síncrotron *in situ* indicou que a nucleação pode ocorrer já durante o envelhecimento do gel, pois o pico de difração de raios X em $2\theta = 16,5^\circ$ é visível depois de somente 13

min de aquecimento [Li, 1994]. Estudos com RMN de ^{27}Al e ^{31}P e análise da variação do pH dos géis precursores revelaram que o uso de isopropóxido de alumínio substituindo a pseudoboehmita como fonte de alumínio dispensa a necessidade de envelhecimento do gel antes da adição do direcionador, uma indicação de que neste caso existe um mecanismo diverso e mais simples [Prasad, 1994].

Estabilidade do MAPO-VFI

Não houve alteração no padrão de difração de raios X de uma amostra de TiAPO-VFI mesmo depois de armazenada por dezoito meses num recipiente com tampa. Essa estabilidade permite que a ativação seja feita somente antes de cada ensaio catalítico, como discutido abaixo (*vide* Ativação dos catalisadores).

Caracterização dos metalaluminofosfatos sintetizados

Topologia por difração de raios X

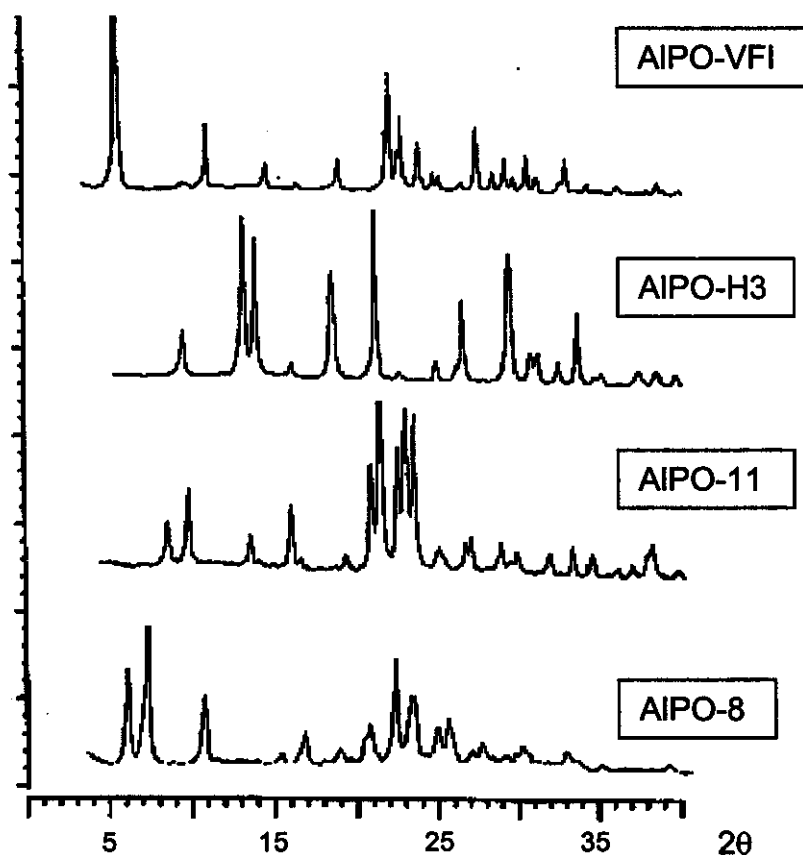


Figura 1: Difração de raios X de alguns aluminofosfatos [Schmidt, 1992]

Schmidt *et al.* [1992] compilaram os padrões de difração de raios X do AIPO-VFI e de alguns dos contaminantes mais comuns (Figura 1).

A estrutura dos aluminofosfatos sintetizados foi determinada pela comparação do padrão de difração de raios X obtido com dados da literatura.

Tabela 2: Ângulos 2θ do AIPO-VFI sintetizado e dados relatados [Davis, 1989a].

Este trabalho			Publicado por Davis 1989a		
2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0
5,47	16,15	100	5,38	16,43	100
9,46	9,34	3	9,32	9,49	2
10,86	8,14	22	10,75	8,23	14
14,39	6,15	5	14,26	6,21	6
16,25	5,45	3	16,16	5,48	2
18,77	4,72	10	18,68	4,75	6
21,74	4,08	12	21,76	4,08	20
21,94	4,05	12	21,92	4,05	22
22,41	3,96	8	22,39	3,97	14
22,63	3,92	8	22,56	3,94	15
23,65	3,76	13	23,59	3,77	10
24,54	3,62	6	24,46	3,64	4
26,33	3,38	1	26,12	3,41	2
27,23	3,27	14	27,17	3,28	16
28,24	3,16	6	28,19	3,17	5
29,03	3,07	4	28,96	3,08	7
29,48	3,02	4	29,48	3,03	4
30,32	2,94	8	30,28	2,95	8
30,93	2,89	5	30,88	2,90	5
32,73	2,73	6	32,71	2,74	7
34,13	2,62	1	34,05	2,63	2
35,93	2,49	3	35,86	2,50	3
38,78	2,32	3	38,32	2,35	3

Os ângulos 2θ , listados na Tabela 2, são comparáveis com os dados publicados por diferentes autores para AIPO-VFI. [Davis, 1989 a e c; Schmidt, 1992]. Difratogramas obtidos para todos os metalaluminofosfatos sintetizados mostraram que o método de síntese utilizado produziu materiais cristalinos puros, ou levemente contaminados com a fase AEL (Figuras 2, 3 e 4).

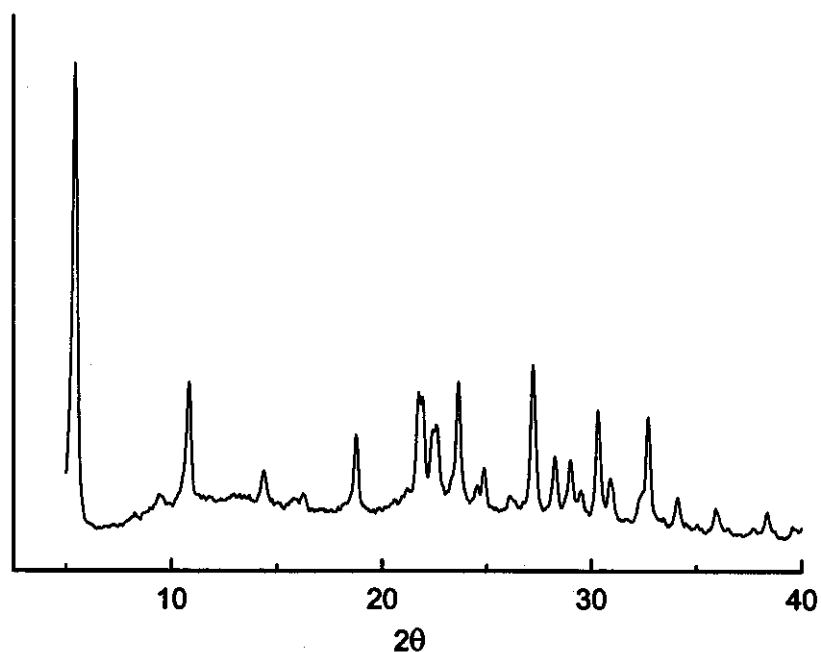


Figura 2: Padrão de difração de raios X do AIPO-VFI sintetizado.

Não se observam diferenças apreciáveis entre o difratograma do AIPO-VFI sem metais de transição e os das amostras dos metalaluminofosfatos sintetizadas.

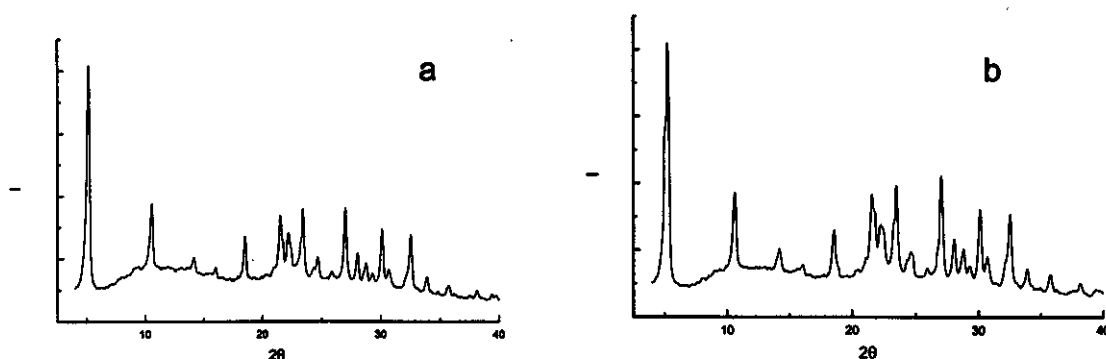


Figura 3: Difratogramas de raios X de (a)CrAPO-VFI e de (b)VAPO-VFI.

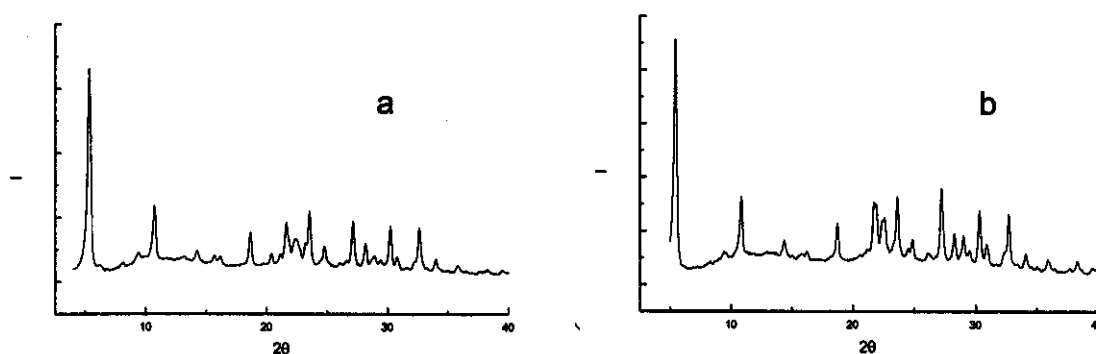


Figura 4: Difração de raios X do (a)FeAPO-VFI e (b)TiAPO-VFI sintetizados.

O principal contaminante, AIPO-11 (topologia AEL), evidenciado pela presença de picos em $2\theta \sim 8^\circ$ e $\sim 20^\circ$, observados nas sínteses iniciais dos metalaluminofosfatos e mostrado na Figura 5, foi eliminado reduzindo-se o tempo de cristalização para ca. 4 h.

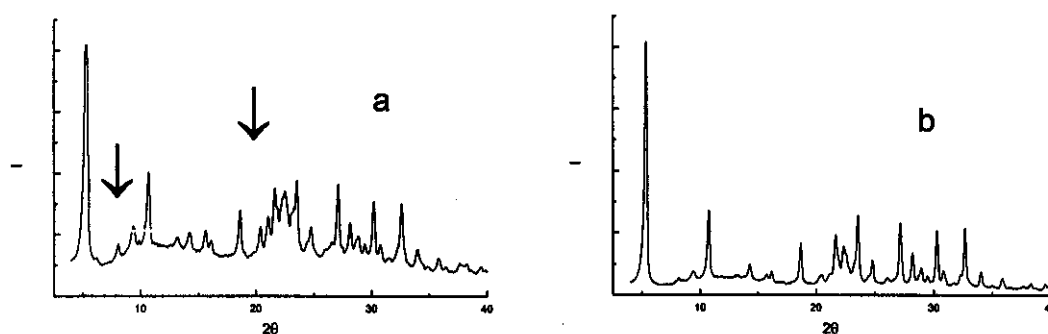


Figura 5: Difratoogramas de (a) MnAPO-VFI e (b) CoAPO-VFI. As setas indicam os picos correspondentes à contaminação com AIPO-11.

Microscopia eletrônica e a morfologia dos cristais

A morfologia e a dimensão dos cristais foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura. Os cristais sintetizados são esferas ou esferulitos (em forma de halteres), com diâmetro de ca. 200 μm . Além desses cristais maiores, esferas medindo ca. 20 μm de diâmetro também podem ser observadas na Figura 6. No entanto como a difração de raios X mostrou que somente a fase VFI está presente nas amostras, as esferas menores também devem ser AIPO-VFI, como já observado por Schmidt *et al.* [1992]. AIPO-11 forma

longos prismas de tamanhos variados agregados de forma irregular—essa fase não foi observada nas micrografias.

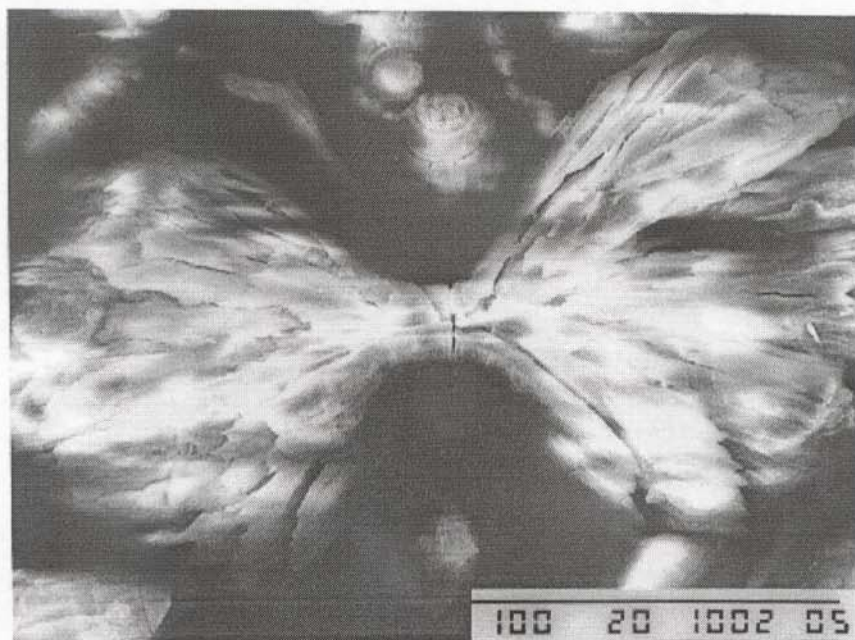


Figura 6: Micrografia do AIPO-VFI sintetizado mostrando aglomerado de segmentos para formar o halteres, típico da topologia VFI (barra = 100 μ m).

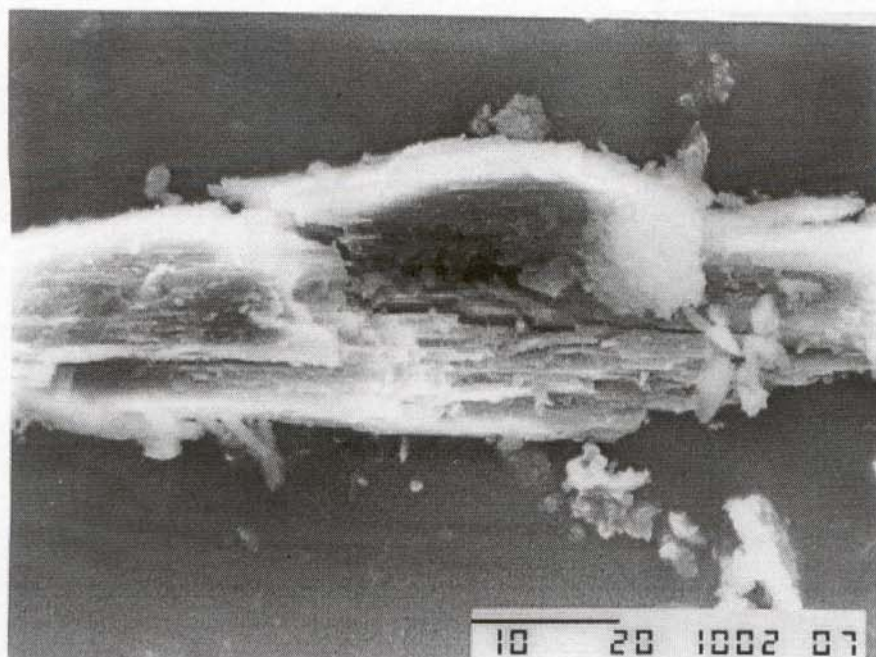


Figura 7: Cristal acicular de AIPO-VFI (barra = 10 μ m).



Figura 8: Esferulitos de AIPO-VFI sintetizado.

Os esferulitos são formados por agulhas que se aglomeram radialmente com uma das extremidades apontando para a origem e a outra formando sua superfície. Os cristais em forma de halteres devem ser esferas parcialmente formadas, o que pode fornecer uma indicação sobre o mecanismo do crescimento dos cristais. Provavelmente, os cristais crescem a partir da origem da esfera em direção à superfície externa, como esquematizado na Figura 9.

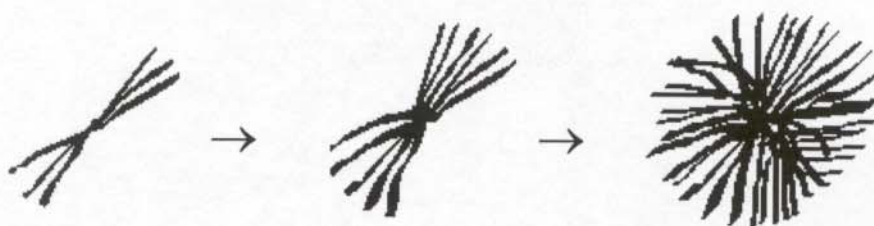


Figura 9: Um possível mecanismo de cristalização do AIPO-VFI.

A introdução de metais no AIPO-VFI para formar os MAPO e AIPO-M não causou alterações morfológicas visíveis com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura.

Composição e estrutura por espectroscopia no infravermelho

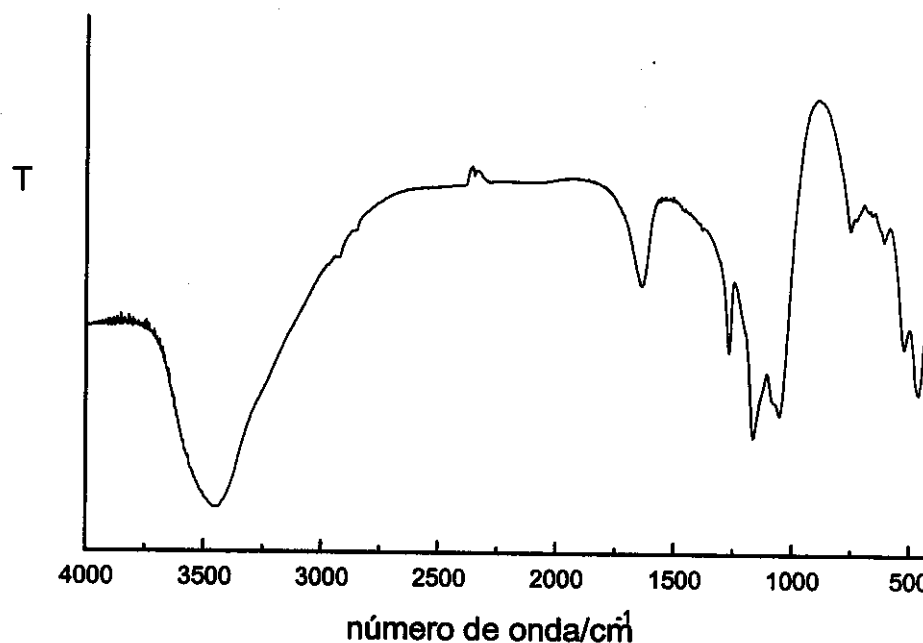


Figura 10: Espectro de infravermelho do AIPO-VFI em KBr.

Uma banda assimétrica fina em 1265 cm^{-1} , duas bandas mais largas entre 1200 e 1000 cm^{-1} , e quatro bandas mais fracas entre 800 e 400 cm^{-1} são típicas no espectro de infravermelho do AIPO-VFI [Duncan, 1992]. Um ombro fraco em ca. 1000 cm^{-1} , que pode ser observado na Figura 10, foi atribuído a vibrações envolvendo ninhos de $\equiv\text{Al-OH}$ (*vide* glossário) que resultam de vacâncias de átomos de P na estrutura, deduzido a partir de analogia com zeólitas desaluminizadas [Liu, 1991].

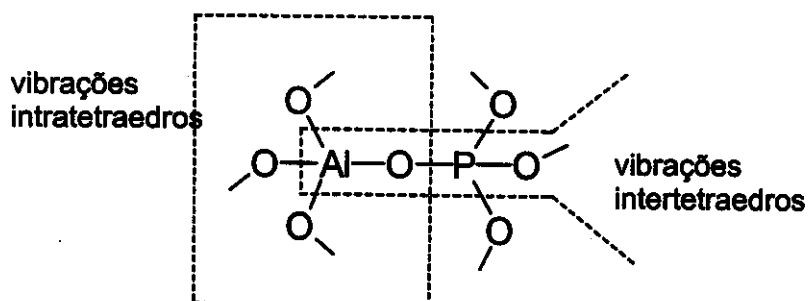


Figura 11: Natureza das vibrações estruturais em AIPOs [adaptado de Pastore, 1991].

O esquema da Figura 11 mostra as ligações químicas intra e inter-tetraedros de TO_4 cujas vibrações ocorrem em posições características na região do infravermelho. As vibrações intertetraedros são particulares a cada tipo de estrutura e podem ser utilizadas como ferramenta para auxiliar sua identificação. O AIPO-VFI tem sua banda estrutural característica em 1265 cm^{-1} , como evidenciado por Schmidt *et al.*[1992], que acompanharam por infravermelho a transformação de AIPO-VFI para AIPO-8, observando o desaparecimento desta banda, que se inicia a 70°C , mostrado na Figura 12.

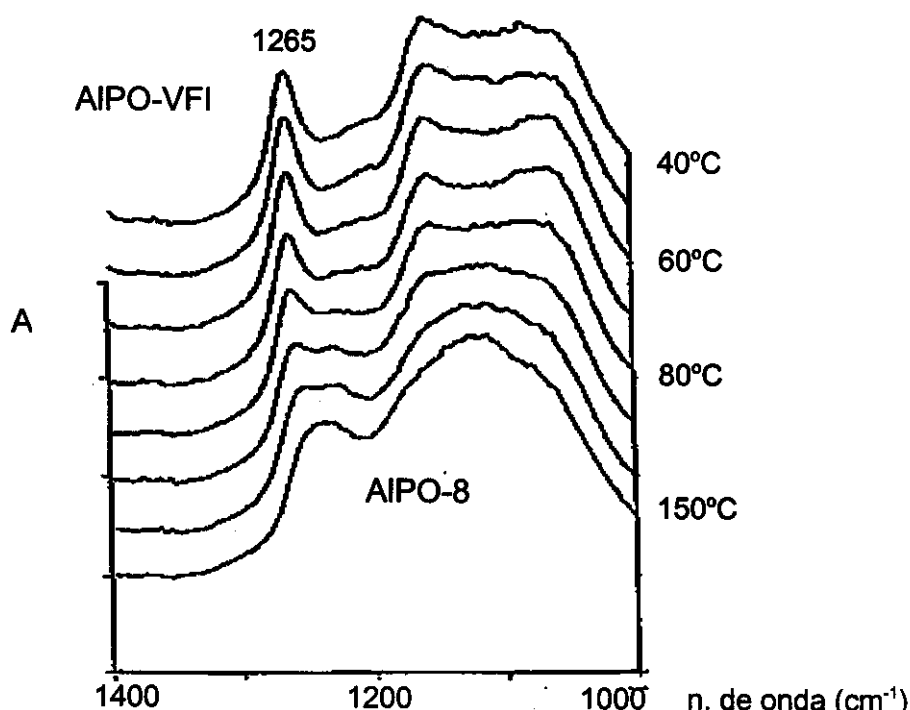


Figura 12: Estudo por IV da transformação do AIPO-VFI em AIPO-8 [Schmidt, 1992].

Os espectros de infravermelho dos metalaluminofosfatos sintetizados são mostrados na Figura 13. Não se observam picos que possam ser atribuídos ao direcionador de estrutura orgânico. Em todos os espectros, observa-se a banda característica da estrutura VFI em 1265 cm^{-1} [Schmidt, 1992]. Os espectros de CoAPO, CrAPO e FeAPO não apresentam nenhuma alteração em relação ao AIPO-VFI. Ombros largos entre 950 e 1050 cm^{-1} e em ca. 780 cm^{-1} no espectro de MnAPO são indicativos da presença de MnO no sólido. A presença de anatase, TiO_2 , que produz uma intensa absorção entre 800 e 400 cm^{-1} [Spinacé, 1995], não foi observada no espectro de infravermelho do TiAPO.

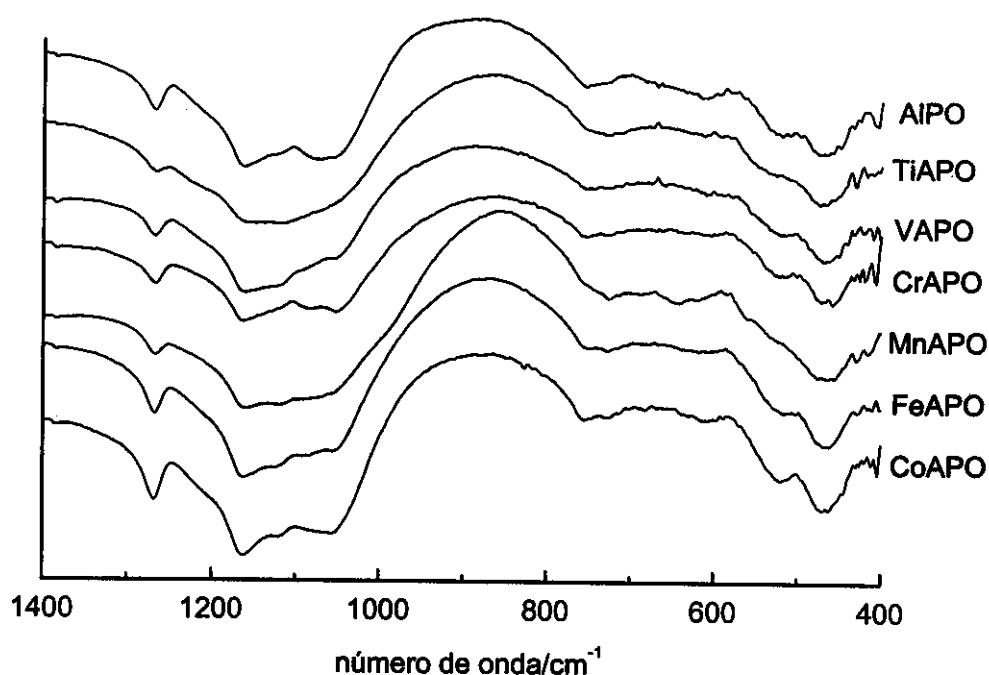


Figura 13: Espectros de infravermelho do AlPO-VFI e dos MAPO sintetizados.

Fluorescência de raios X e o teor de metais de transição

O conteúdo do metal de transição incorporado nos aluminofosfatos foi determinado através de fluorescência de raios X. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Conteúdo metálico nos materiais sintetizados (% em peso de metal *M*).

	AlPO-M	MAPO ^a	MAPO ^b	MAPO ^b /MAPO ^a
Ti	0,18	0,35	1,43	4,1
V	0,18	0,72	1,61	2,2
Cr	0,13	0,26	0,43	1,7
Mn	2,23	0,28	0,76	2,7
Fe	0,71	0,94	1,11	1,2
Co	2,6	0,99	1,50	1,5

a partir de géis contendo 0,002^a ou 0,004^b mol de metal *M*.

Exceto em TiAPO e MnAPO, em que houve depósitos dos óxidos de *M*, a duplicação da concentração de metal no gel de síntese resulta na duplicação (V- e CrAPO) ou no aumento de *ca.* 1 vez e meia (Fe- e CoAPO) do conteúdo do metal *M*. Pelo menos duas hipóteses podem ser consideradas para explicar o déficit do metal introduzido no caso de Fe- e CoAPO: (i) um gel de síntese pouco homogêneo resultaria numa distribuição desequilibrada dos metais substituintes e na formação de aglomerados que não cristalizaram; (ii) é possível que a estrutura do aluminofosfato não possa acomodar um número crescente de átomos de alguns metais substituintes. Prasad [1997], por exemplo, relatou que o FeAPO-VFI impõe um limite na quantidade de átomos de ferro que podem ser incorporados isomorficamente na estrutura VFI.

Ambiente dos metais substituintes por espectroscopia na região do U.V.-visível

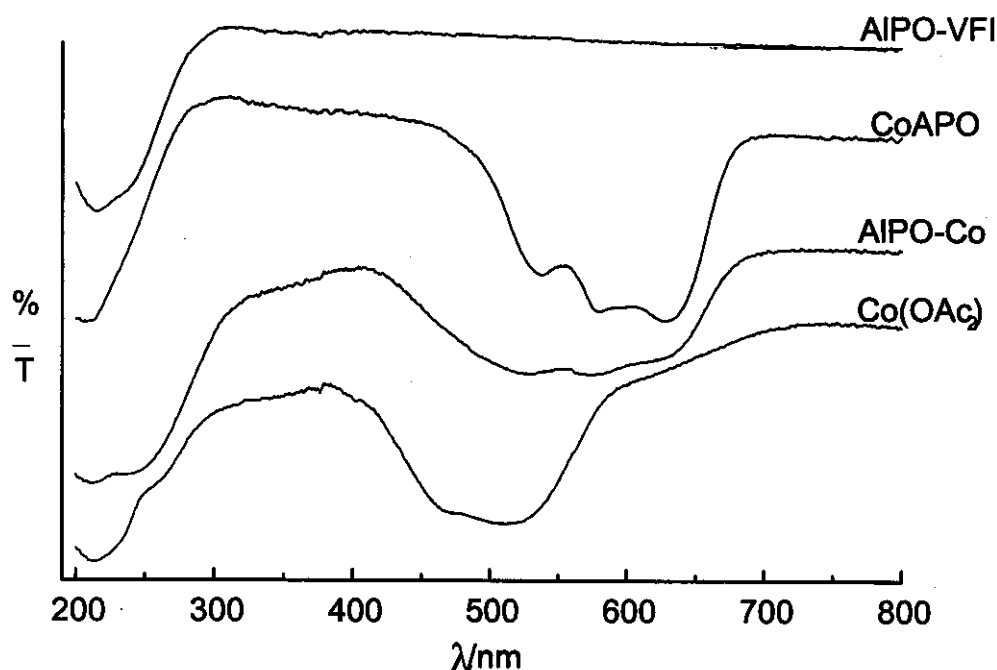


Figura 14: Comparação entre espectros de UV-visível dos compostos de cobalto.

O espectro de UV-visível com reflectância difusa (Figura 14) mostra que o CoAPO absorve fortemente entre 500 e 650 nm, com três máximos em 538, 580 e 630 nm. Kraushaar-Czarnetzki *et al.* [1991] sintetizaram uma série de CoAPO com diferentes estruturas e mostraram que todos apresentam três bandas idênticas às mostradas na Figura 14. Essas bandas são atribuídas a transições d-d de cobalto(II) d^7 tetraedricamente coordenado. A diferença entre os espectros

de CoAPO e AlPO-Co indica a existência de uma interação diversa entre o átomo de cobalto e a estrutura do aluminofosfato nesses dois compostos. A semelhança entre os espectros de Co(OAc)_2 e AlPO-Co pode ser explicada recordando que em AlPO-Co somente ocorreu depósito de Co(OAc)_2 nos canais do aluminofosfato.

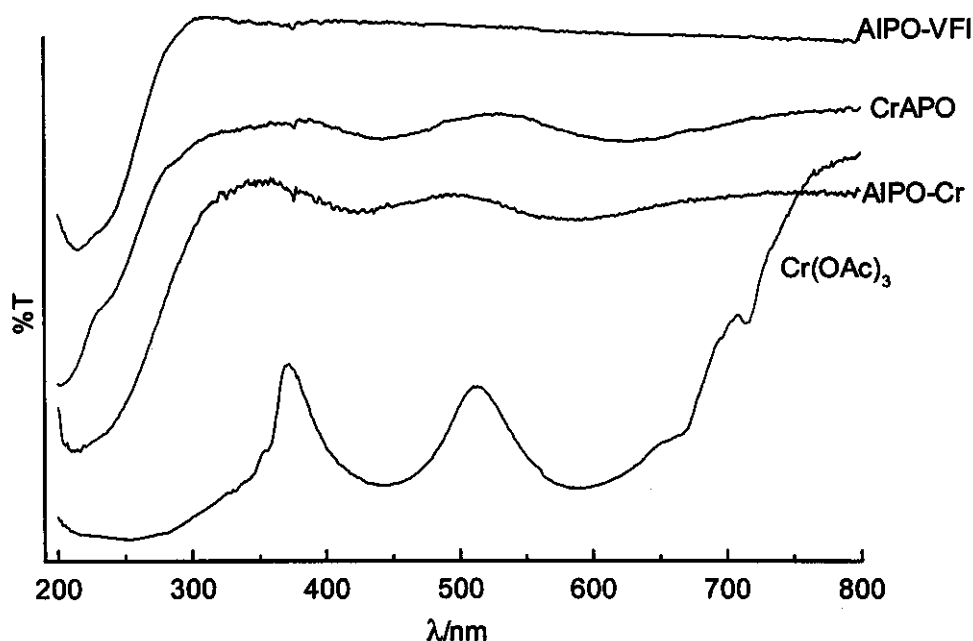


Figura 15: Comparação entre espectros de UV-visível dos compostos de crômio.

Um grande número de complexos de crômio(III) hexacoordenados, de configuração d^3 apresentam espectros semelhantes, em que duas bandas causadas pelas transições permitidas por spin (${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$) podem ser observadas quando o ligante não absorve na região do ultra-violeta [Lever, 1968]. Essas duas bandas estão presentes nos espectros de CrAPO e de AlPO impregnado com crômio, como mostrado na Figura 15. Entretanto, os máximos de absorção nos espectros de AlPO-Cr e CrAPO não são exatamente coincidentes, o que pode ser uma indicação de que o crômio em CrAPO se encontra num ambiente diverso do encontrado no AlPO-Cr.

Quando comparado ao do AlPO-VFI, o espectro do VAPO, mostrado na Figura 16, apresenta absorções adicionais em torno de 250 nm e em torno 650 nm. Essas absorções, que também podem ser observadas no espectro de VO_2SO_4 , indicam a presença de íons VO^{2+} no VAPO sintetizado. Esses cátions

provavelmente estão coordenados a átomos de oxigênio negativamente carregados, que estão presentes nos sítios defeituosos da peneira molecular. A presença de VO^{2+} em sítios defeituosos coordenados a oxigênio já foi descrita para silicatos [Whittington, 1991; Moudrakovski, 1994] e aluminofosfatos de vanádio [Montes, 1990, Rigutto, 1993]. A diferença entre os espectros de VAPO e AIPO-V indica a existência de uma interação diversa entre o vanádio e a estrutura do aluminofosfato nesses dois compostos.

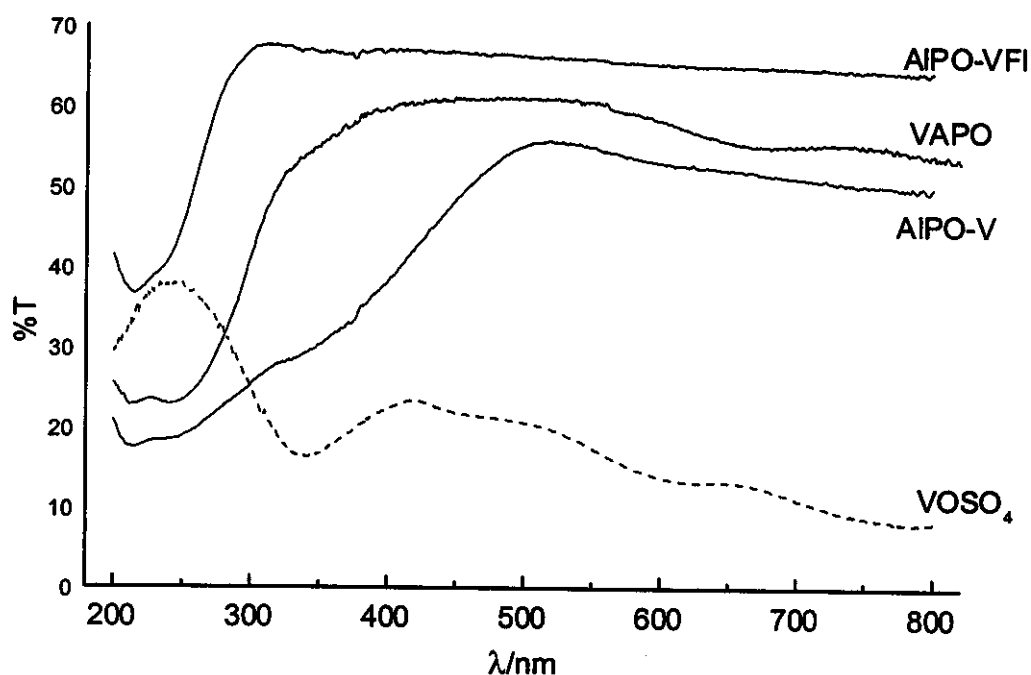


Figura 16: Comparação entre espectros de UV-visível dos compostos de vanádio.

Os espectros dos compostos contendo ferro são mostrados na Figura 17. No espectro de FeAPO não se observa a banda em ca. 500 nm, o que mostra a ausência de depósitos de Fe_2O_3 e portanto a incorporação isomórfica do ferro na estrutura, como observado por Prasad [1997], pode ser admitida. O espectro de AIPO-Fe difere do espectro de FeAPO na região entre 350 e 550 nm: observa-se a banda em ca. 500 nm do óxido férrico no espectro de AIPO-Fe, indicando que a impregnação causou o surgimento de *clusters* de Fe_2O_3 nesse material.

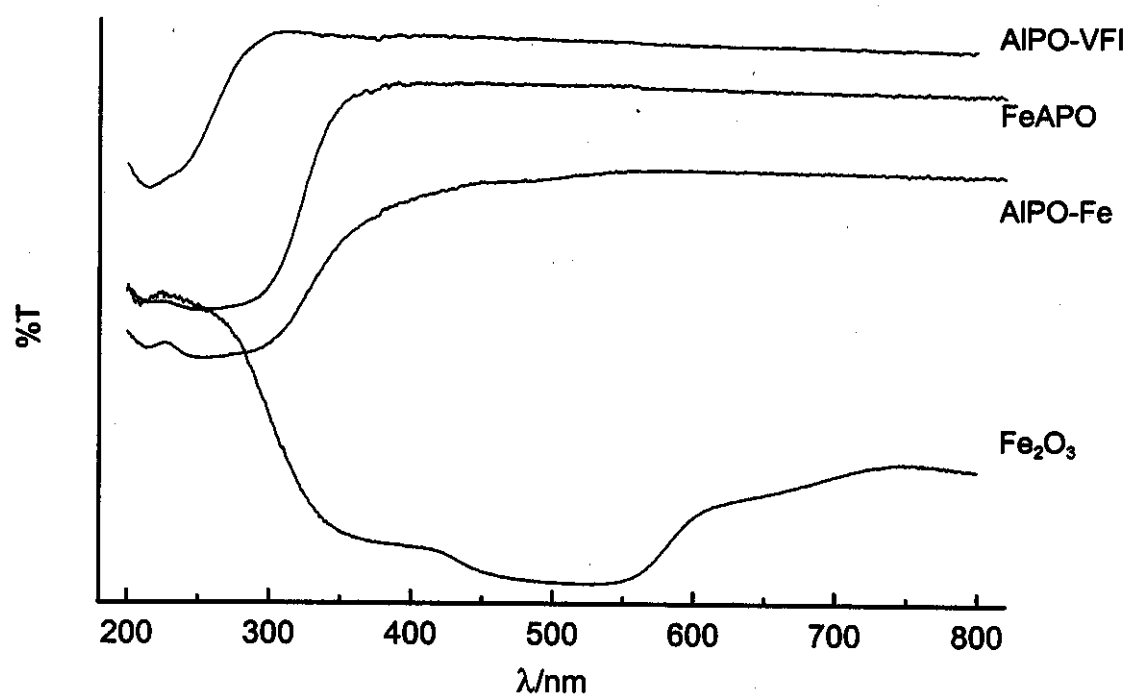


Figura 17: Comparação entre espectros de UV-visível dos compostos de ferro.

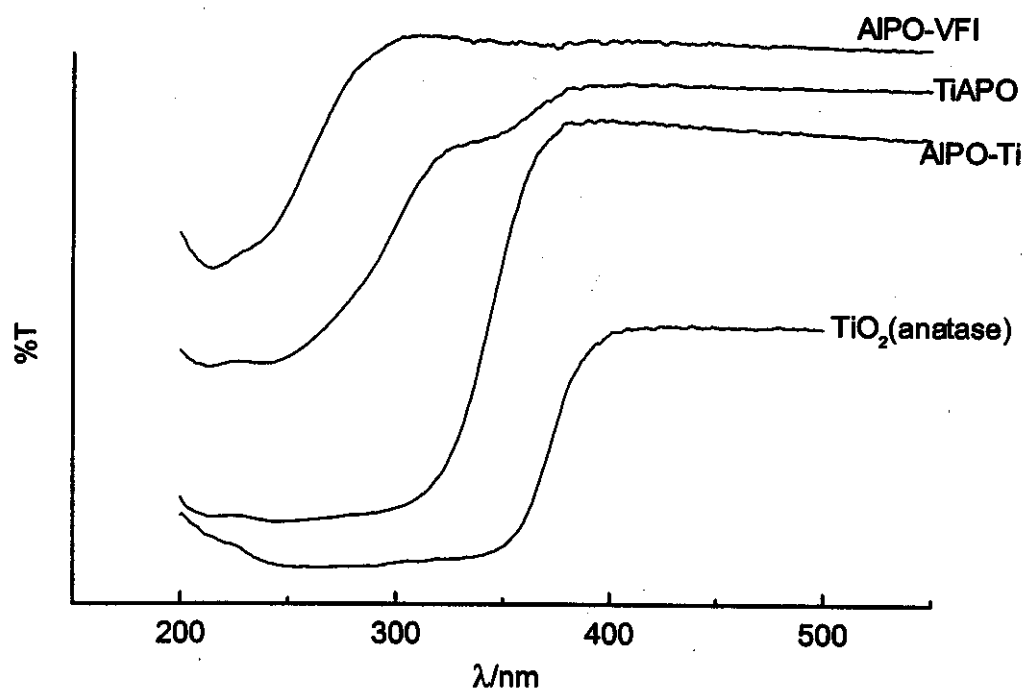


Figura 18: Comparação entre espectros de UV-visível dos compostos de titânio.

Os espectros das espécies contendo titânio são mostrados na Figura 18. Titânio em coordenação tetraédrica isolado na rede absorve em 220 nm, enquanto aglomerados de Ti mostram absorção entre 250 e 280 nm [Khow, 1994]. A banda em 330 nm, intensa na anatase e no AIPO-Ti, e fraca no TiAPO, foi atribuída a aglomerados de titânio tetraédrico ou octaédrico [Khow, 1994]. É possível portanto observar Ti tetraédrico isolado no TiAPO e titânio aglomerado no AIPO-Ti, além de depósitos de anatase nos dois casos.

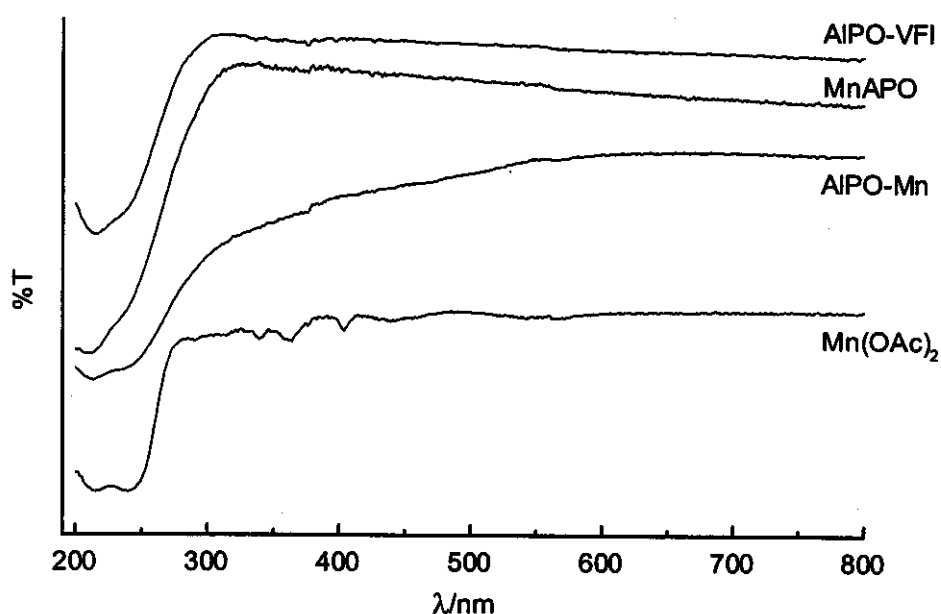


Figura 19: Espectros de UV- visível de compostos contendo manganês.

Como mostra a Figura 19, não se observa diferença entre os espectros de UV-visível do AIPO-VFI e o do MnAPO, que pode ser uma indicação da incorporação isomórfica do manganês na estrutura. No AIPO-Mn, impregnado com o metal de transição, é visível a absorção devida ao manganês depositado nos canais, quando comparado ao espectro do acetato de manganês.

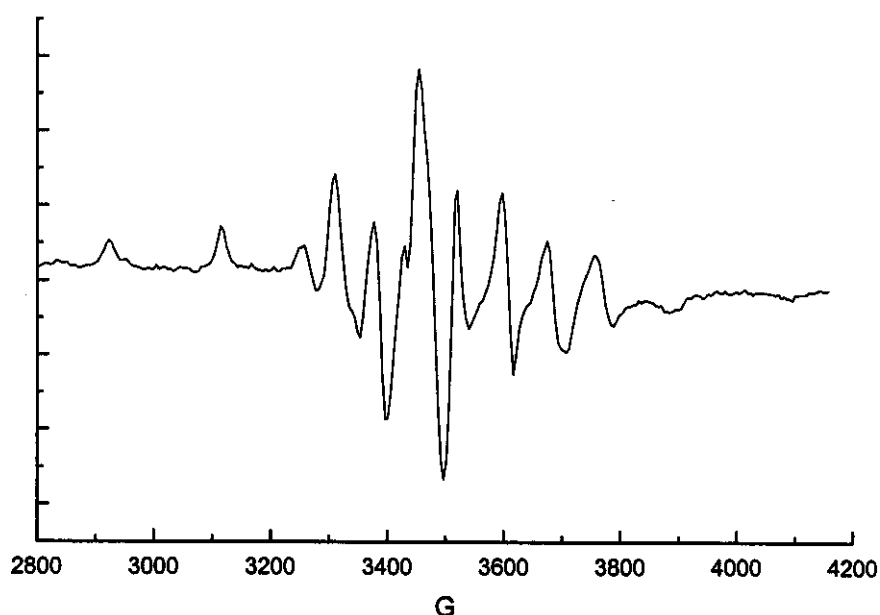
Estado dos metais substituintes por ressonância paramagnética eletrônica

Figura 20: Espectro de RPE do VAPO-VFI.

Os metalaluminofosfatos contendo manganês, vanádio, e crômio recém-sintetizados foram analisados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

O espectro de RPE do VAPO-VFI sintetizado, mostrado na Figura 20, é idêntico ao obtido para o VAPO-5 contendo 0,9% de vanádio [Haanepen, 1996]. Nesse trabalho, Haanepen afirma tratar-se de um espectro anisotrópico com estrutura hiperfina típico do acoplamento do elétron isolado do V(IV) com o núcleo ($I=7/2$; 8 linhas). Este tipo de espectro indica a existência de íons vanadilas (VO^{2+}) em geometria piramidal de base quadrada ou pseudo-octaédrica. O vanádio deve formar as outras quatro ligações com o retículo cristalino do aluminofosfato, caracterizando sua presença em sítios defeituosos, como esquematizado na Figura 21 .

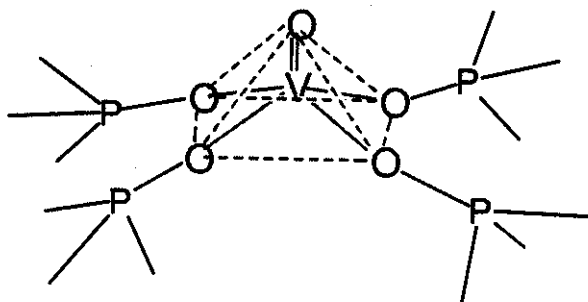


Figura 21: Vanadila substitui alumínio em sítio defeituoso do VAPO [Haanepen, 1996].

Um espectro de RPE semelhante ao mostrado na Figura 22 para o MnAPO-VFI foi obtido por Spinacé *et al.* [1997b] para o MnSAPO-37. Esses autores afirmam que a banda larga com $g=2,0$ é causada pela interação *spin-spin*, e as seis linhas hiperfinas foram atribuídas a manganês(II) estrutural coordenado a duas moléculas de água [Spinacé, 1997b].

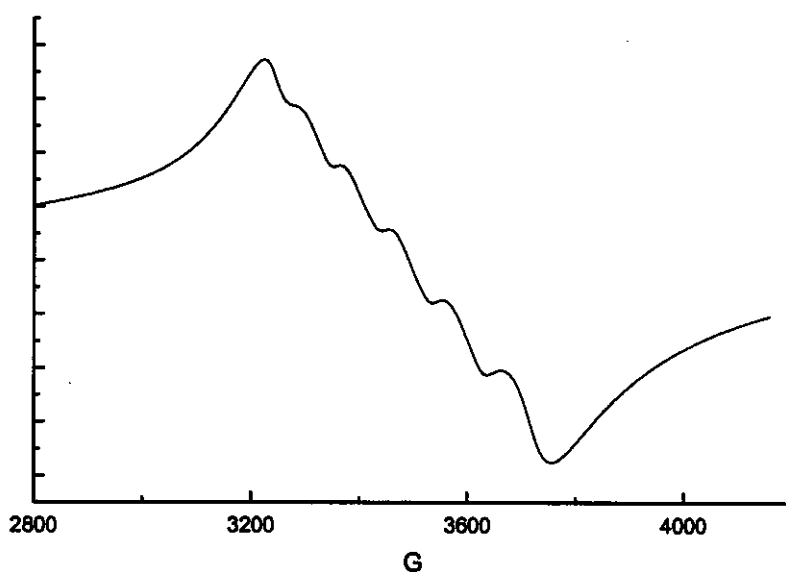


Figura 22: Espectro de RPE de MnAPO-VFI.

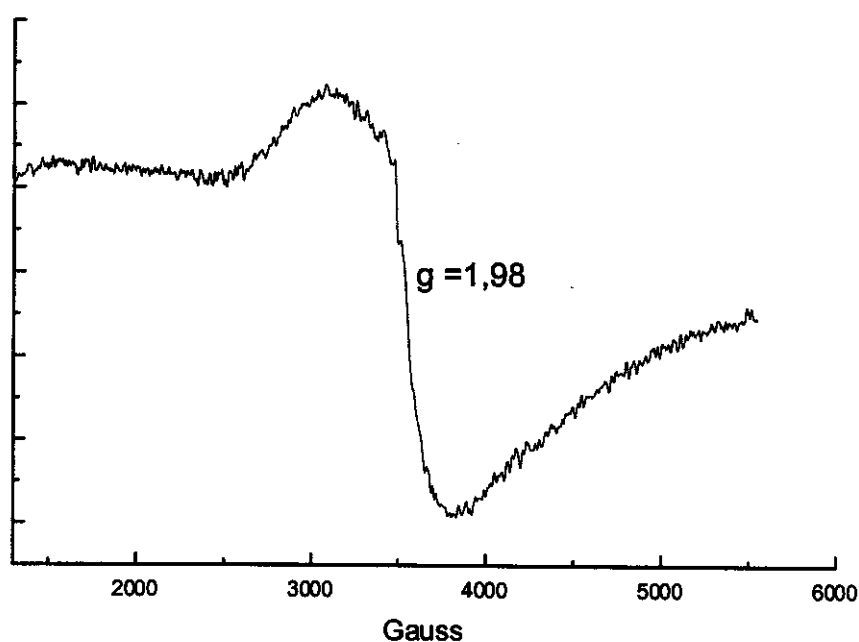


Figura 23: Espectro de RSE de CrAPO-VFI.

O Cr^{3+} no CrAPO-5 não tende a assumir a coordenação tetraédrica necessária para substituição isomórfica no aluminofosfato. Essa afirmação é baseada no alto valor da energia de estabilização do campo cristalino do Cr^{3+} octaédrico (224 kJ mol^{-1}) em relação ao tetraédrico (67 kJ mol^{-1}). Dessa forma, um íon d^3 , como Cr^{3+} , tem forte preferência pela coordenação octaédrica e dificilmente assumiria coordenação tetraédrica em condições de síntese [Weckhuysen, 1994]. Kuchеров *et al.* [1995] atribuíram um sinal em $g=4,3$ em espectros de RPE de crômio a aglomerados de Cr_2O_3 na peneira molecular. Esse sinal não é observado na Figura 23, excluindo a presença de óxido de crômio no CrAPO sintetizado aqui. Um sinal em $g=1,98$, como observado na Figura 23, foi atribuído a crômio(III) em geometria octaédrica provavelmente ligado a átomos de oxigênio da estrutura do CrSAPO-37 [Spinacé, 1997b]. Esta hipótese está de acordo com a estrutura do sítio de crômio proposta por Chen [1995] para o CrAPO-5, uma peneira molecular de composição idêntica ao CrAPO-VFI, mas de poros menores. A estrutura sugerida por Chen [1995] é mostrada na Figura 24.

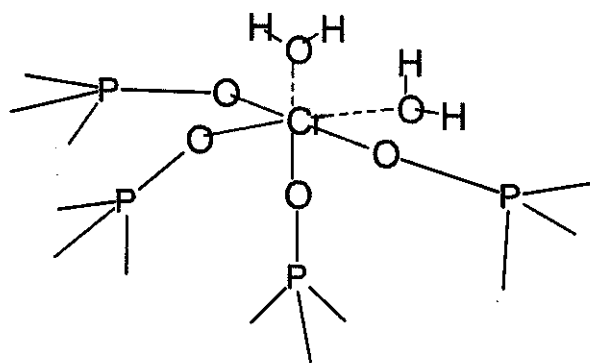


Figura 24: Sítio defeituoso contendo crômio octaédrico em CrAPO [Chen, 1995].

Substituição isomórfica por Ressonância magnética nuclear de ^{31}P e de ^{27}Al

Uma recente revisão publicada na *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* [Klinowski, 1997] discute as dificuldades do emprego de RMN para estudar aluminofosfatos:

The AlPO_4 materials are a challenge to multinuclear solid state MR, given the wide variety of new crystal structures and the fact that they contain two different kinds of 100% abundant nuclei (^{31}P and ^{27}Al) in close proximity. Furthermore, framework aluminum in AlPO_4 can be linked to one or two oxygen species such as $-\text{OH}$ or $-\text{OH}_2$, so that some of the aluminum atoms may be five- or six-coordinate with respect to oxygen. Another challenge are the strong quadrupolar effects involving ^{27}Al as a result of which the quadrupole correction to chemical shifts is much larger than in zeolites.

Apesar disso, há consenso sobre as atribuições das ressonâncias devidas ao fósforo no $\text{AlPO}_4\text{-VFI}$ tanto recém-sintetizado quanto em seu estado desidratado [Rocha, 1992]. O espectro de RMN de fósforo do $\text{AlPO}_4\text{-VFI}$ recém-sintetizado mostra três picos com intensidades na proporção 1:1:1, como na Figura 26. Esse desdobramento é observado porque existem três átomos de fósforo diferenciados pela presença de moléculas de água na esfera de coordenação do átomo de alumínio localizado na junção do dois anéis fundidos de 4 membros, como mostra a Figura 25.

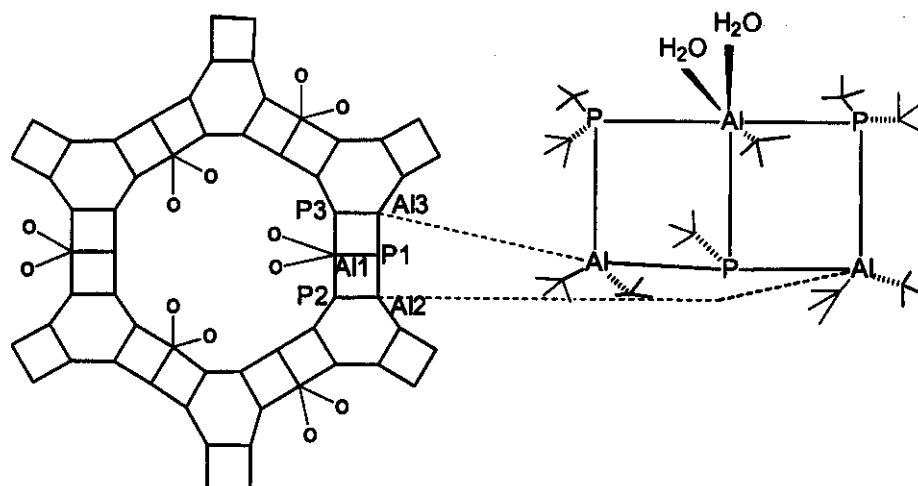


Figura 25: O alumínio octaédrico na estrutura do AlPO-VFI.

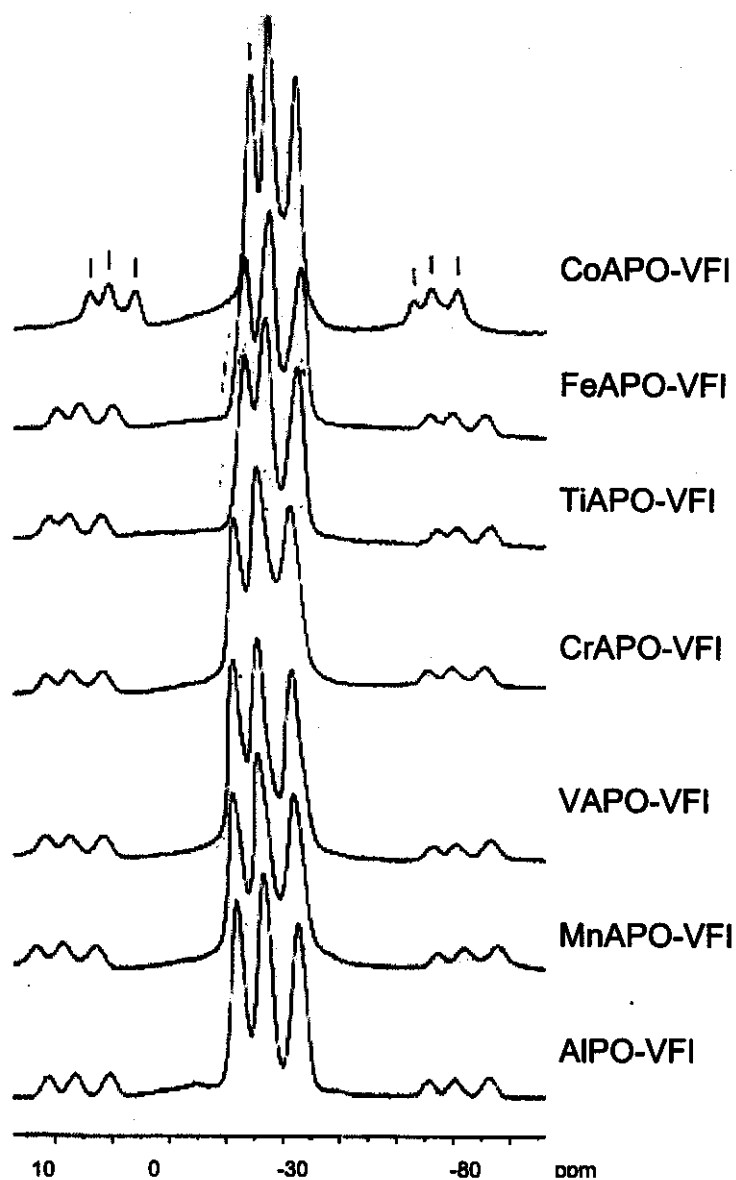


Figura 26: Espectros de RMN de ³¹P dos materiais sintetizados.

O aumento na largura do pico e a diminuição nos valores de deslocamento químico observados nos espectros de ressonância de fósforo dos metalaluminofosfatos de Co, Cr, Fe e Ti, comparados aos picos do AIPO-VFI (Figura 26) podem ser uma indicação da substituição desses metais por átomos de alumínio na rede cristalina. Os espectros de ^{31}P do VAPO e do MnAPO são semelhantes ao de AIPO-VFI, no entanto um pequeno decréscimo na intensidade do pico de VAPO é sugestivo de interação de cátions vanadila com a rede cristalina.

A interpretação do espectro de RMN de ^{27}Al do AIPO-VFI suscitou um longo debate entre os vários grupos de pesquisa que se dedicaram ao problema [Davis, 1989b; Grobet, 1989; Wu, 1990; Maistriau, 1991; Maistriau, 1992; Perez, 1991; Stöcker, 1991; Grobet, 1991; Schmidt, 1992; Rocha, 1992; Akporiaye, 1992; Li, 1993; Li, 1994; Rocha, 1994]. Recentemente, o AIPO-VFI foi analisado por espectroscopia de RMN de ^{27}Al multiquântica em ângulo mágico bidimensional [Rocha, 1996].

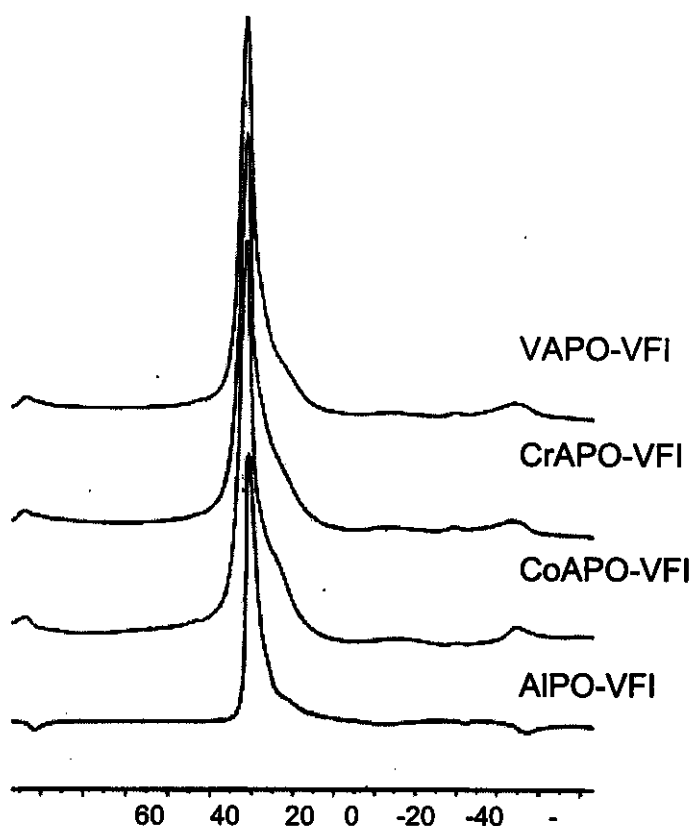


Figura 27: Espectros de RMN de ^{27}Al dos materiais sintetizados.

Neste trabalho, Rocha confirma que o AIPO-VFI contém um átomo de alumínio em coordenação octaédrica ligado a duas moléculas de água (além dos quatro átomos de oxigênio da rede), o que causa o desdobramento observado no espectro de RMN de ^{31}P . O espectro de RMN de ^{27}Al com rotação no ângulo mágico do AIPO-VFI, Co-, Cr- e VAPO sintetizados são mostrados na Figura 27. Nos casos do MnAPO, FeAPO e TiAPO, os espectros mostraram-se idênticos ao de AIPO-VFI. Um ombro adicional no pico em torno de 40 ppm no espectro do VAPO, CrAPO e do CoAPO confirma a interação observada nos espectro de RMN de fósforo. A influência do efeito quadrupolar torna largo e assimétrico o sinal da ressonância magnética do núcleo de alumínio [Smart, 1992]. Tais problemas dificultam o uso da espectroscopia RMN de ^{27}Al na análise da substituição isomórfica de metais de transição em aluminofosfatos.

Presença de carbono, hidrogênio e nitrogênio

A literatura afirma que o direcionador de estrutura utilizado na síntese do AIPO-VFI é eliminado durante a lavagem após a cristalização [Schmidt, 1992]. Efetivamente, somente 0,01% de nitrogênio foi detectado no AIPO-VFI sintetizado (Tabela 4). O hidrogênio (ca. 2%) detectado na análise elementar é devido ao conteúdo de água remanescente nos materiais recém sintetizados (ca. 20% de H_2O), como demonstrou a análise térmica discutida abaixo.

Tabela 4: Análise elementar do AIPO-VFI e dos MAPO-VFI sintetizados.

Material	carbono (%)	hidrogênio (%)	nitrogênio (%)
AIPO	0,28	2,31	0,01
TiAPO	1,60	1,48	0,23
CrAPO	0,51	1,73	0,12
CoAPO	1,39	1,41	0,25
VAPO	1,15	1,85	0,26
MnAPO	1,58	1,83	0,25
FeAPO	0,71	1,83	0,10

No entanto, a introdução dos metais de transição causa o aumento na quantidade de carbono e nitrogênio nas amostras de metalaluminofosfatos analisadas. É possível que resíduos do direcionador orgânico sejam retidos na estrutura interagindo com a carga elétrica introduzida juntamente com os metais de transição (Figura 28). Note que as quantidades residuais são menores no Cr(III)APO e Fe(III)APO, que ao substituir o Al(III) não provocam desbalanceamento de cargas na estrutura.

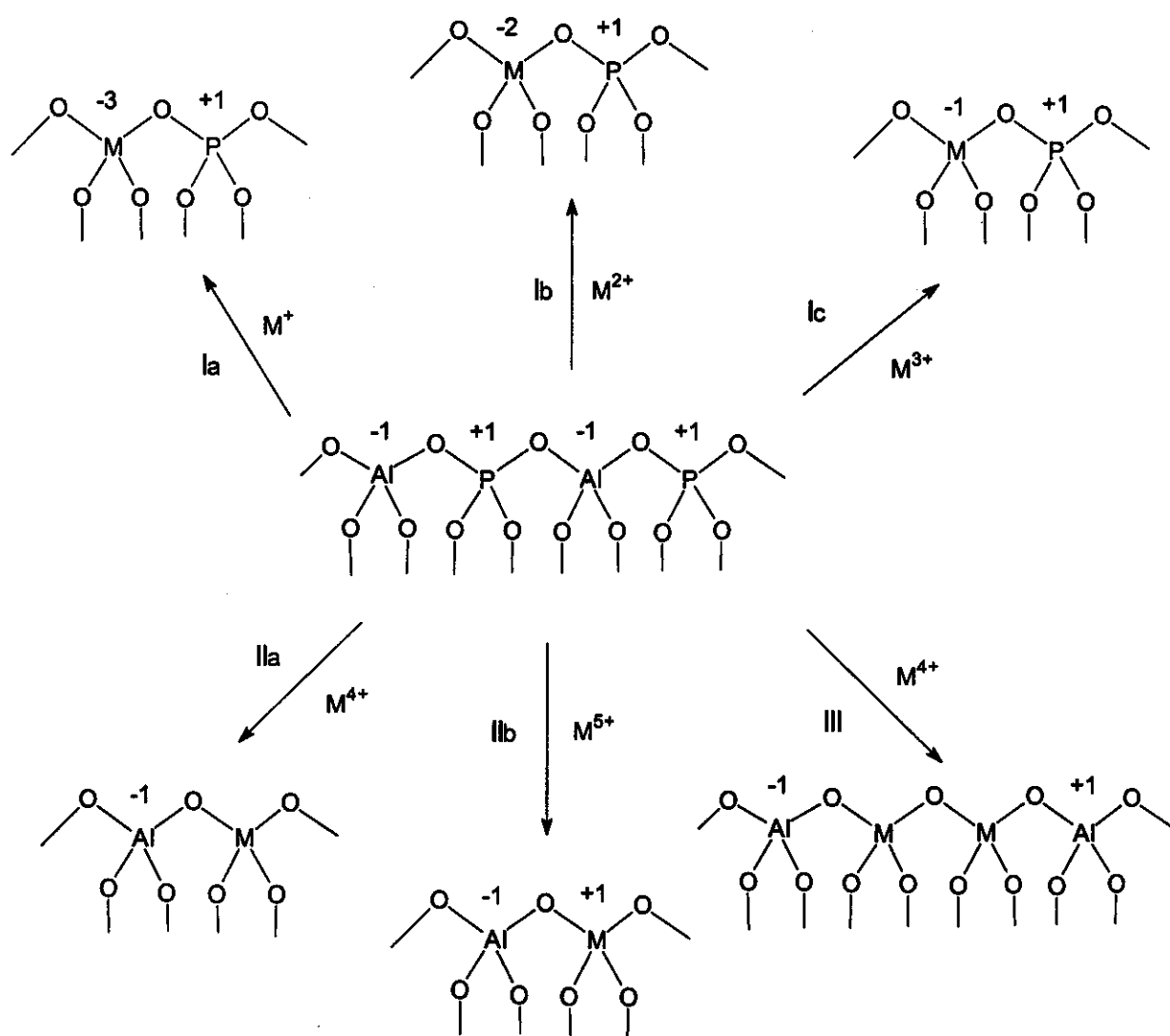


Figura 28: Mecanismos de introdução de metais em aluminofosfatos [Martens, 1997].

Ativação dos catalisadores

Termogravimetria e o conteúdo de água

Os metalaluminofosfatos sintetizados apresentaram um conteúdo de água variável entre 18 e 21% da massa, como mostram os resultados de análises termogravimétricas compilados na Tabela 5.

Tabela 5: Variação de massa por análise termogravimétrica de AlPO e MAPO.

Material	% de perda	t/°C	% de perda	t/°C
AlPO	24	114	1,3	414
TiAPO	19	98	1,9	283
VAPO	21	103	1,8	289
CrAPO	20	101	1,9	359
MnAPO	18	108	3,0	384
FeAPO	21	103	1,4	343
CoAPO	18	96	2,7	283

t = temperatura onde ocorre maior velocidade de perda de massa.

A perda de massa mais importante em torno de 100°C deve-se à dessorção da água que ocupa os canais das peneiras moleculares. A variação no conteúdo de água nos diferentes metalaluminofosfatos sintetizados pode ser devida ao bloqueio de poros por depósito do sal ou óxido do metal de transição introduzido, como observado no espectro de infravermelho do MnAPO contaminado por Mn_xO_y , e no espectro de UV-visível do TiAPO mostrando a presença de anatase. Moléculas de água na esfera de coordenação dos metais de transição introduzidos também devem causar a redução da água removível em ca. 100°C nos metalaluminofosfatos. A perda de ca. 3% de massa acima de 200°C foi atribuída a condensações de grupos P-OH de sítios defeituosos [Kenny, 1991].

É necessário desbloquear os canais dos metalaluminofosfatos antes de submetê-los aos testes catalíticos para tornar possível o acesso do substrato aos sítios ativos. A dessorção da água e subsequente adsorção de vapor d'água pelo AIPO-VFI foram analisadas por análise termogravimétrica e por fisissorção [Kenny, 1991]. Os resultados mostraram que existem três estágios na perda de água, de aproximadamente 10, 9 e 3%. O primeiro e o segundo estágios correspondem à água zeolítica fraca e fortemente adsorvida, respectivamente. Os 3% do último estágio são oriundos da água adsorvida em sítios defeituosos específicos formados por grupos P-OH na superfície. Nesse trabalho, a secagem do AIPO-VFI foi realizada em três temperaturas, 298, 393 e 673 K por 16 h, mas somente a 673 K todo o conteúdo de água foi removido, inclusive dos sítios defeituosos, sem que houvesse a transição estrutural para $\text{AlPO}_4\text{-8}$ [Kenny, 1991]. Por outro lado, Rudolf e Crowder, utilizando o método de Rietveld de análise de padrões de raios X, afirmam que todos os 25% de água presente no AIPO-VFI se encontram dentro dos poros formados pelos anéis de 18 átomos, formando camadas fracamente associadas de uma forma análoga à água líquida. Seguindo sugestões da literatura [Stöcker, 1991; Schmidt, 1992], a remoção da água foi realizada a 80°C por 2 h sob vácuo, para evitar o colapso da estrutura VFI para AIPO-8. De acordo com as curvas de termogravimetria mostradas na Figura 29, o tratamento térmico utilizado reduz o conteúdo de água removível abaixo de 100°C na peneira de 18,5% para 2,5%. A difratometria de raios X mostrou que a estrutura VFI dos metalaluminofosfatos sintetizados não sofre colapso após esse tratamento.

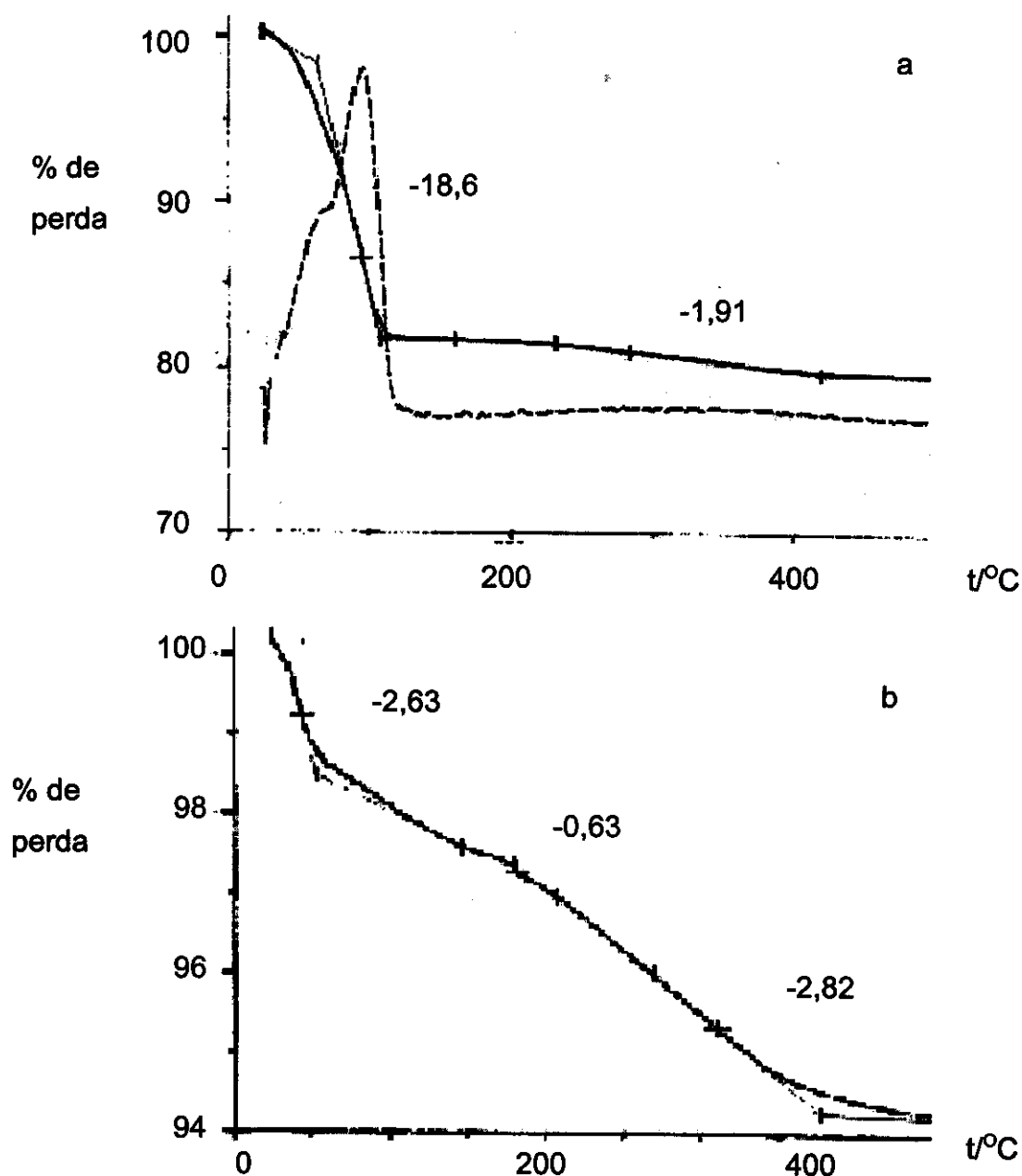


Figura 29: TGA de TiAPO-VFI (a) antes e (b) depois da ativação a 80 $^{\circ}\text{C}$ sob vácuo.

A ativação do catalisador da maneira como é feita neste trabalho também fornece informações sobre a estrutura e composição dos metalaluminofosfatos. Uma amostra de CrAPO-VFI pode ser submetida a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 h sob vácuo, sem que ocorram alterações de cor ou morfologia (Tabela 6). No entanto, quando um CrAPO de poros menores, recém-sintetizado, é submetido ao mesmo

tratamento, a cor muda de verde para marrom. O mesmo ocorre quando TBHP foi adicionado a uma amostra de CrAPO-11 não calcinada. A mudança de cor, nesses dois casos, ocorre devido à oxidação do direcionador de estrutura orgânico incluído nos canais. Ao contrário do AlPO-VFI cujo direcionador é eliminado durante a síntese, AlPOs de poros menores requerem a remoção do direcionador por calcinação a ca. 500°C.

Tabela 6: Variação da cor de alguns cromaluminofosfatos sob aquecimento.

material	cor (recém-sintetizado)	tratamento	após o tratamento
CrAPO-VFI	verde	80°C e vácuo	verde
CrAPO-8	verde	80°C e vácuo	marrom
CrAPO-11	verde	adição de TBHP	marrom

Oxidação de hidrocarbonetos saturados catalisada por metalaluminofosfatos

Oxidação catalítica de cicloexano

A atividade catalítica dos metalaluminofosfatos (MAPO-VFI) foi testada na oxidação do cicloexano com hidroperóxido de *terc*-butila. Os principais produtos são a cicloexanona e o cicloexanol, abreviados como ona e ol, respectivamente.

As quantidades de ona e ol produzidas com a utilização de cada um dos metalaluminofosfatos sintetizados, como também a conversão e os números de *turnover* são mostrados na Tabela 7. Testes em branco, realizados com AIPO-VFI sem os metais de transição, revelaram quantidades de produtos menores que o nível de erro do método de análise utilizado.

Tabela 7: Produtos da oxidação de cicloexano catalisada com MAPO-VFI.

material	% de metal	ona mmol	ol mmol	número <i>turnover</i>	conversão %
TiAIPO	0,35	0,12	0,029	10	0,2
VAIPO	0,72	7,2	0,47	271	4,4
CrAIPO	0,43	5,7	0,54	380	3,8
MnAIPO	0,76	0,10	0,012	4	0,2
FeAIPO	0,94	0,11	0,082	6	0,1
CoAIPO	0,99	0,14	0,017	5	0,3

Condições: 15,6 g cicloexano, 200 mg catalisador, 10 mmol TBHP, 70°C, 24 h, pressão ambiente; para CoAIPO: 25 bar O₂ como oxidante, 110°C, 24 h.

Os resultados mostram que o intermediário Ti-peroxo esperado na oxidação catalisada por TiAIPO não é suficientemente ativo a 70°C. Nas condições de reação, o ferro não chega a formar um complexo oxo de valência alta ($\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$) e portanto também não é ativo. As condições usadas na autooxidação do cicloexano com CoAPO (pressão de O₂, 110°C) se mostraram demasiadamente brandas para a produção de cicloexanona [Arends, 1997]. Por outro lado, V- e CrAPO-VFI formam complexos oxo reativos a 70°C convertendo cicloexano com altos números de *turnover*. Conversões em torno de 4%, como as

encontradas aqui são comparáveis aos valores dos processos atualmente utilizados na indústria [Schuchardt, 1993].

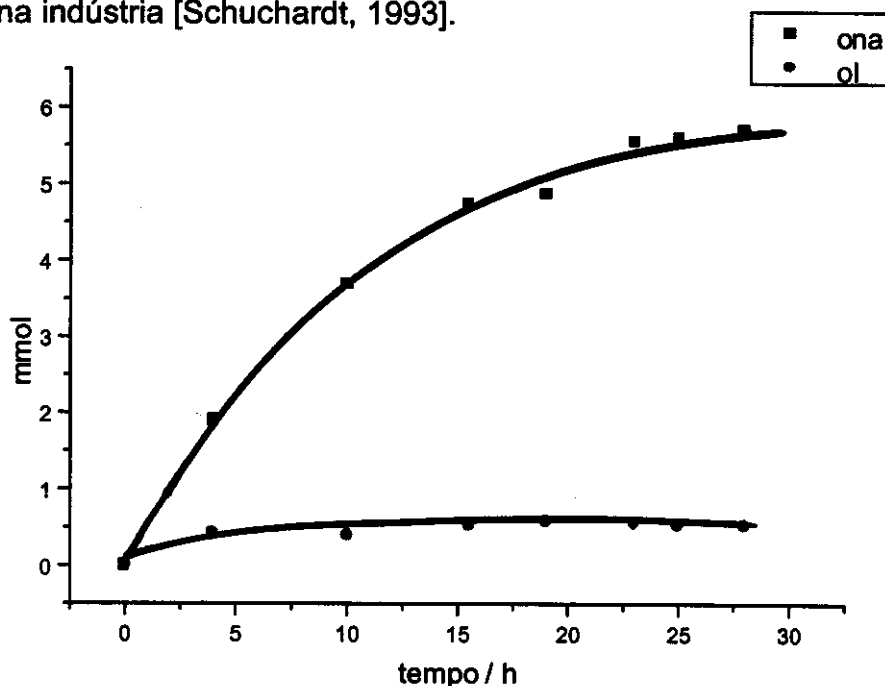


Figura 30: Estudo cinético da oxidação de cicloexano catalisada por CrAPO
(■ cicloexanona, • cicloexanol)

O acompanhamento cinético da oxidação catalítica do cicloexano com CrAPO-VFI, o catalisador mais eficiente entre os metalaluminofosfatos sintetizados, é mostrado na Figura 30. O aumento na quantidade de produtos cessa depois de ca. 24 h. Inicialmente, as quantidades de ol e ona aumentam de forma aproximadamente linear, indicando que são produzidos de forma independente. No entanto, o valor constante da quantidade de ol produzido após 5 h de reação pode indicar a ocorrência de sobre-oxidação de ol para ona.

Resultados comparando a atividade do CrAPO-VFI, contendo crômio ligado à rede cristalina, com o AlPO-Cr, em que o crômio se encontra depositado na superfície ou nos canais da peneira molecular são mostrados na Tabela 8. Aqui dois fatos podem ser considerados: (i) AlPO-Cr produz o dobro da quantidade de ol obtida com o CrAPO, mas uma baixa quantidade de ona; (ii) uma reciclagem da amostra de CrAPO-VFI não afeta a quantidade de ona. A produção de ona com CrAPO-VFI é catalisada por espécies crômio(VI). É possível especular que a produção de ol por AlPO-Cr mostrada na Tabela 8 é

catalisada por Cr(III) heterogeneizado na superfície do aluminofosfato. A amostra inicial de CrAPO também conterá Cr(III) heterogeneizado na superfície, mas a reciclagem causa a perda de Cr(III), portanto observa-se a queda na produção de ol.

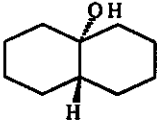
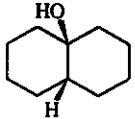
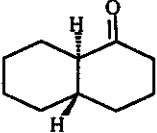
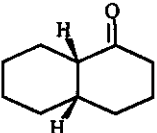
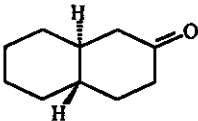
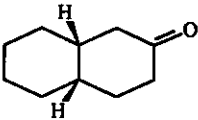
Tabela 8: Resultados da oxidação de cicloexano com catalisadores contendo Cr.

catalisador	% Cr	ona/mmol	ol/mmol	n° turnover
CrAPO	0,43	5,7	0,54	380
CrAPO reciclado	0,43	5,6	0,02	304
AlPO-Cr	0,13	0,04	1,2	34

A produção de ol catalisada por Cr(III) já foi observada na decomposição de hidroperóxido de cicloexila com $\text{Cr}(\text{acac})_3$ dissolvido em cicloexano resultando numa proporção ona : ol igual a 1 e baixos valores de conversão [Anéas, 1988]. A proporção ona:ol superior a 10 observada com CrAPO-VFI é devida a espécies de Cr(VI), portanto é razoável admitir que o ol produzido com AlPO-Cr se deve a Cr(III) heterogeneizado na peneira molecular.

Oxidação catalítica de decalina

Tabela 9: Produtos da oxidação da *cis*-decalina com TBHP usando CrAPO.

substrato	mmol produzido	seletividade/%
	0.36	50
	0.10	14
	0.12	7
	0.03	3
	0.09	12
	0.05	7

Condições: 19 mmol (2.7 g) de *cis*-decalina, 6 mmol de TBHP (sol. 82% em ciclohexano) 70 °C, 24 h, refluxo.

CrAPO-VFI foi utilizado na oxidação de *cis*-decalina para avaliar se a reação ocorre via mecanismo radicalar. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 9, a conversão do substrato atingiu 5%. A produção do álcool terciário em ambas configurações *cis* e *trans* significa que no mecanismo da reação de oxidação da decalina houve a formação de um intermediário planar. A relação *cis:trans* de 1:3 encontrada é típica de solventes apolares e representa a probabilidade do ataque acontecer nas duas faces do radical planar [Shul'pin, 1996].

Lixiviação dos metais de transição nos catalisadores

A lixiviação dos metais incorporados na peneira molecular para o líquido reacional é um dos principais problemas encontrados na oxidação catalítica heterogênea em fase líquida [Sheldon, 1998]. Além disso, a estrutura VFI pode sofrer transição para uma fase mais densa nas condições utilizadas nos ensaios de catálise [Martens, 1991].

VAPO e CrAPO, os dois catalisadores que se mostraram ativos na oxidação do cicloexano, foram submetidos a estudos de reciclagem para avaliar a estabilidade em relação à lixiviação e ao decaimento da fase cristalina. A Figura 31 mostra a quantidade de cicloexanona produzida em ciclos consecutivos de oxidação do cicloexano utilizando uma mesma amostra de VAPO e de CrAPO. De acordo com essa figura, a atividade do VAPO sofre uma queda de ca. 33% em cada ciclo logo a partir da primeira reação. O CrAPO, por outro lado, mostra-se estável nos três primeiros ciclos, até perder a atividade no sexto ciclo do ensaio catalítico.

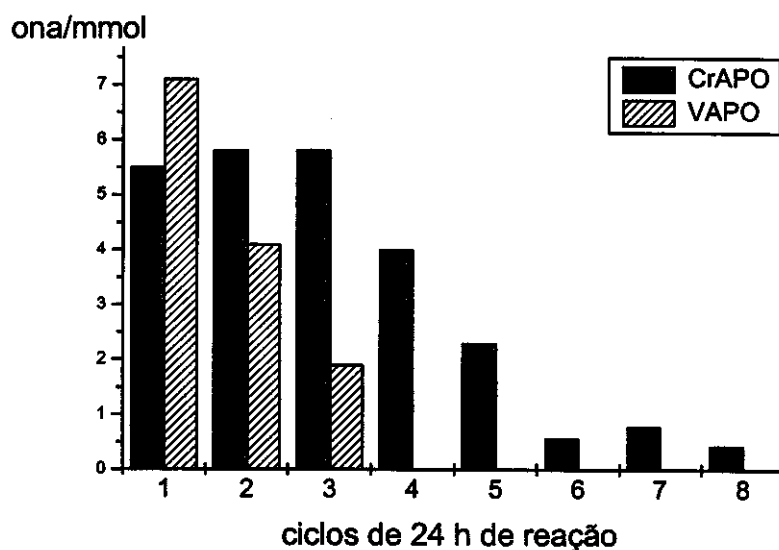


Figura 31: Produção de cicloexanona na reciclagem de VAPO e CrAPO.

No caso do VAPO, a perda de atividade observada nos ensaios catalíticos é acompanhada por uma diminuição no conteúdo de vanádio medido por fluorescência de raios X, como mostra a Tabela 12. Por outro lado, apesar de haver queda na produção de cicloexanona com o CrAPO a partir do quarto ciclo

de reação, não foi observada variação no conteúdo de cromo mesmo depois de oito reciclagens de acordo com as medidas de FRX realizadas.

Tabela 10: Conteúdo de *M* no catalisador antes e depois das reciclagens.

amostra	conteúdo de cromo (%)	conteúdo de vanádio (%)
original	$0,43 \pm 0,08$	$0,72 \pm 0,1$
final	$0,48 \pm 0,08$	$0,27 \pm 0,1$

Difratometria de raios X foi utilizada para verificar a estabilidade da estrutura VFI no CrAPO utilizado nesse estudo de reciclagem. De acordo com a Figura 32, a perda de atividade do CrAPO é acompanhada de uma transição de fase: depois de oito ciclos, o padrão de difração obtido corresponde ao da estrutura AEI (AlPO-8). Além de possuir poros menores do que a VFI, a área superficial do sistema poroso AEI é bastante reduzida, devido ao aparecimento de falhas de empilhamento durante a transição [Martens, 1991]. Seria razoável portanto atribuir a perda de atividade à transição de fase observada. No entanto, essa explicação não pode ser considerada definitiva.

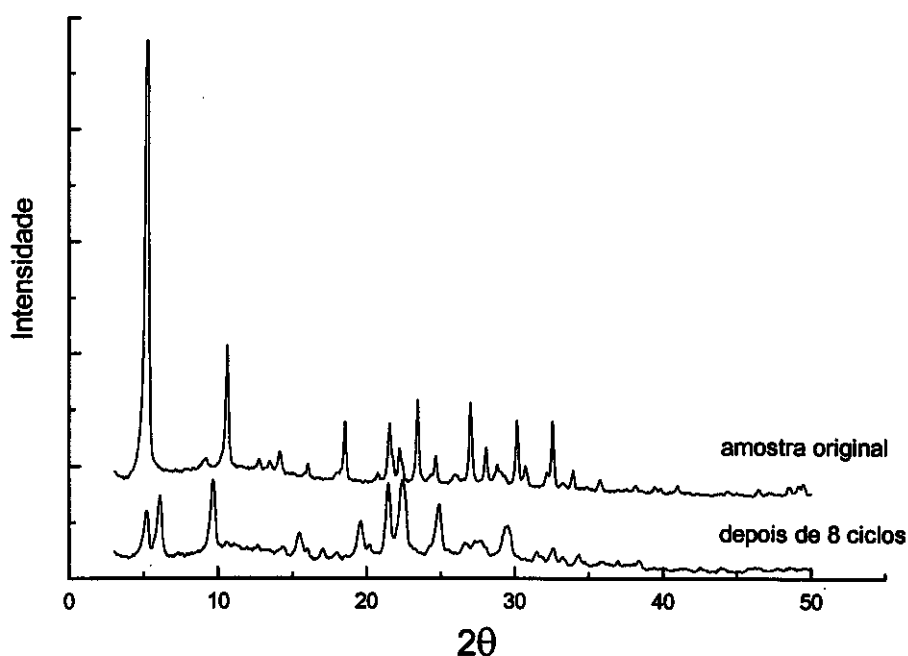


Figura 32: Mudança de fase VFI para AlPO-8 depois da reciclagem do CrAPO.

Num estudo com CoAPO-5, Vanoppen *et al.* [1995] afirmam que é possível ocorrer a reprecipitação do metal lixiviado sobre o catalisador sólido durante o resfriamento da mistura reacional. Se o cromo lixiviar na temperatura da reação, e, em seguida, reprecipitar sobre a peneira, não haverá variação na quantificação do metal, mas a oxidação terá sido de natureza homogênea.

A fim de detectar a ocorrência de lixiviação de cromo no CrAPO, além dos testes catalíticos discutidos abaixo, realizamos medições do conteúdo metálico das amostras através de fluorescência de raios X, como também o mapeamento da distribuição do metal na superfície do CrAPO através de microscopia eletrônica de varredura acoplada a EDS. Essa técnica, capaz de quantificar metais numa camada superficial de aproximadamente 1 μm , revelou uma distribuição homogênea de sítios metálicos nos cristais tanto nas amostras recém-sintetizadas quanto naquelas submetidas a testes catalíticos.

Os resultados da análise com EDS são mostrados nas Figuras 33 e 34. A Figura 33 mostra um cristalito de CrAPO de uma amostra utilizada em ensaio de oxidação do cicloexano e a Figura 34 mostra a distribuição de cromo nesse cristalito. Como não foi observada nenhuma alteração na distribuição superficial do cromo após o ciclo catalítico, tanto a migração de sítios de metal dentro dos cristais quanto a reprecipitação do metal sobre a peneira ao final da reação podem ser descartadas.



Figura 33: Micrografia de cristalito de CrAPO usado em ensaio de catálise.

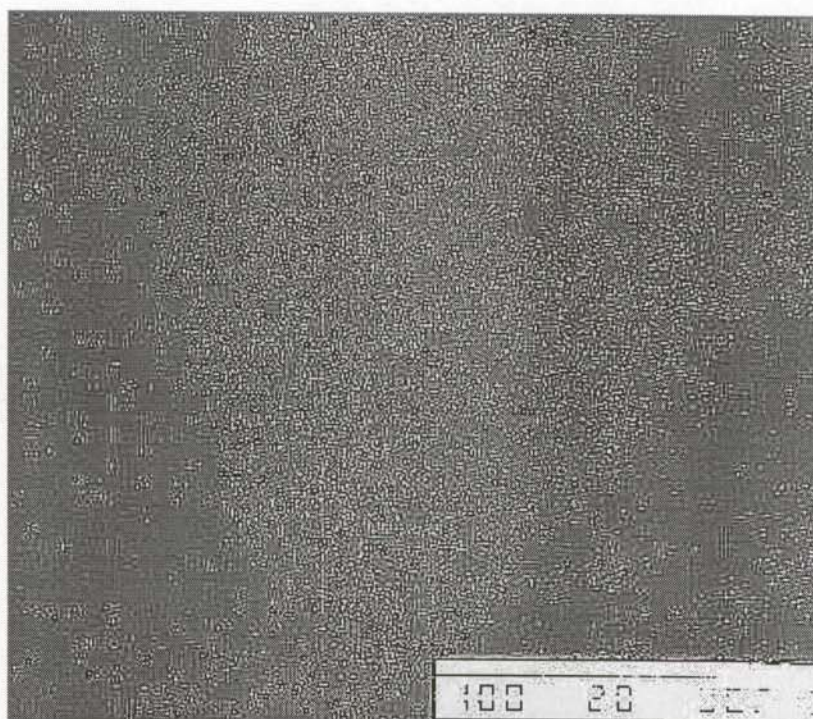


Figura 34: Distribuição de cromo no cristalito da Figura 33 por SEM-EDS.

A análise da atividade do líquido reacional depois de removido o catalisador sólido pode ser usada para avaliar a natureza homogênea ou heterogênea da reação [Hamlin, 1980]. Nesse teste, o catalisador sólido foi removido do meio reacional quando a velocidade da reação se encontra no seu máximo, que ocorre por volta de 4 h, de acordo com a cinética apresentada na Figura 35. Nessa figura, a seta pontilhada indica os valores esperados se a reação fosse interrompida pela remoção do catalisador. No entanto, o aumento na concentração dos produtos observado implica na existência de uma quantidade de cromo ativo em fase homogênea suficiente para promover a oxidação do substrato mesmo depois da remoção do CrAPO.

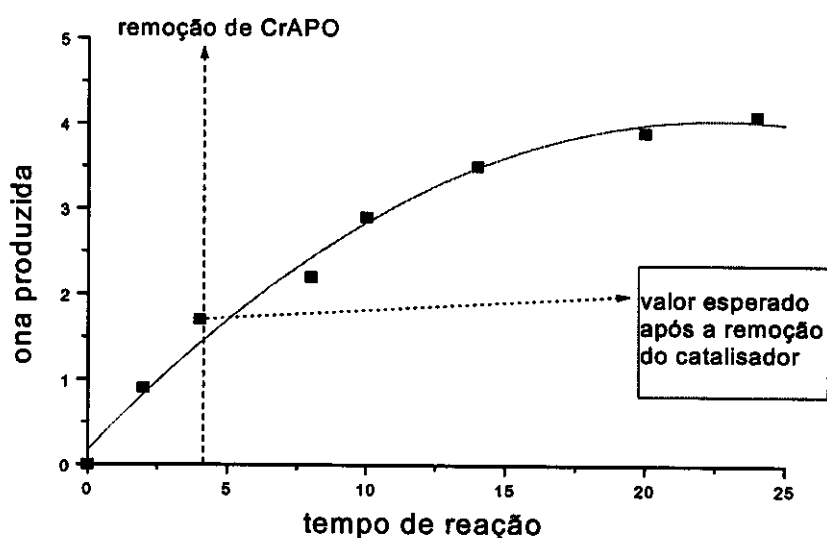


Figura 35: Produção de cicloexanona com CrAPO e depois de sua remoção.

A concentração de cromo no meio reacional foi determinada por espectroscopia por plasma induzido (ICP), e mostrou um valor igual a $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$ de cromo dissolvido na fase líquida. De acordo com estudos realizados sobre a oxidação de cicloexano com CrAPO-5 [Lempers, 1997], uma concentração de cromo dessa ordem é suficiente para responder pela produção de cicloexanona observada com o CrAPO-VFI utilizado aqui. Durante os primeiros três ciclos uma quantidade semelhante de Cr lixivia e promove a formação de onas com boa seletividade. A redução na quantidade de onas produzidas após três ciclos poderia

ser explicada pela diminuição da lixiviação causada pelo bloqueio dos poros que acontece com a mudança de fase para AlPO-8.

Autoxidação de hidrocarbonetos por infravermelho *in situ*

Autoxidação de cicloexano

A autoxidação de cicloexano em fase gasosa catalisada por CrAPO pode ser acompanhada *in situ* utilizando um espectrofotômetro de infravermelho contendo uma célula do tipo *praying mantis*. Esta célula, acoplada ao espectrofotômetro, permite que se varie a temperatura, que se faça vácuo, ou que se introduzam fluxos de gases enquanto são registrados espectros de reflectância de infravermelho de amostras sólidas pulverizadas. O acompanhamento por infravermelho das transformações que sofrem os substratos orgânicos interagindo com a peneira molecular pode fornecer informações sobre a adsorção/dessorção de compostos, velocidade das reações, natureza dos produtos formados e a formação e decomposição de intermediários.

A introdução de um fluxo de oxigênio saturado com cicloexano sobre uma amostra de CrAPO mantida a 40°C causa inicialmente o aparecimento de bandas no espectro de infravermelho do CrAPO em ca 2910, 2850 e 1450 cm^{-1} , mostrando a adsorção do cicloexano no catalisador.

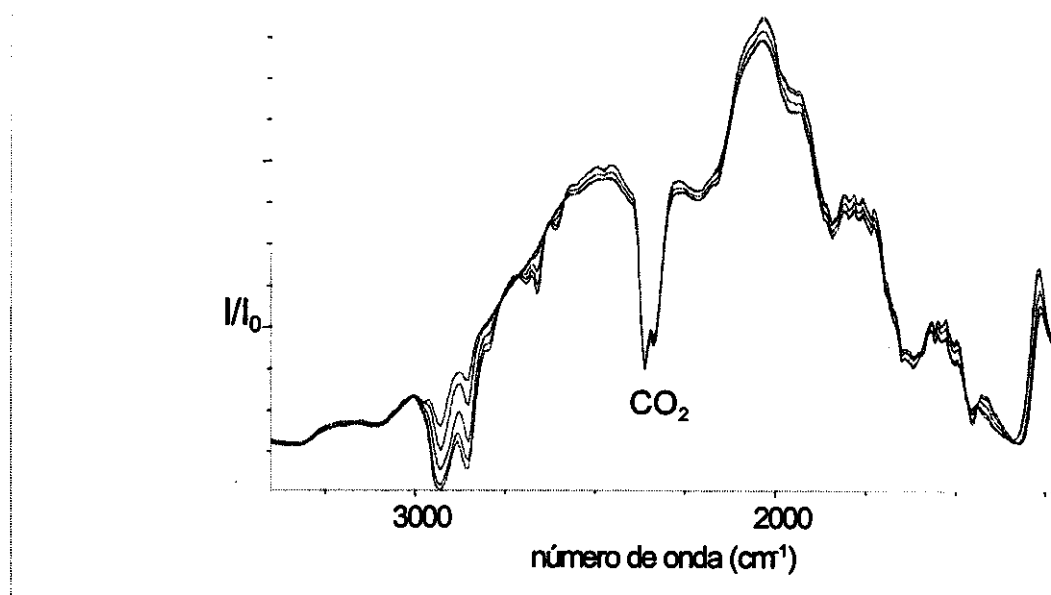


Figura 36: Espectro de infravermelho de CrAPO mostrando crescimento de bandas devidas à adsorção e desidrogenação de cicloexano a 40°C.

As outras absorções intensas do cicloexano em 2790 e 2660 cm^{-1} aparecem como ombros de uma banda mais larga causada pelo CrAPO. Essas transformações são mostradas na Figura 36.

Em seguida, dentro de um tempo de reação inferior a 2 min, o surgimento gradual de novas bandas em 2950, 2870, 1590, 1257 e 1190 cm^{-1} , que não podem ser atribuídas ao cicloexano, indica a ocorrência de uma reação. A ausência de absorção em 1700 cm^{-1} , correspondente à frequência do estiramento da carbonila, exclui a ocorrência de oxigenação do cicloexano a 40°C. A absorção que surge em 1590 cm^{-1} , atribuível ao estiramento da ligação C=C em cicloolefinas, é indicativa da desidrogenação do cicloexano para formar cicloexeno. A Figura 37 mostra o surgimento da banda atribuída à olefina em 1590 cm^{-1} .

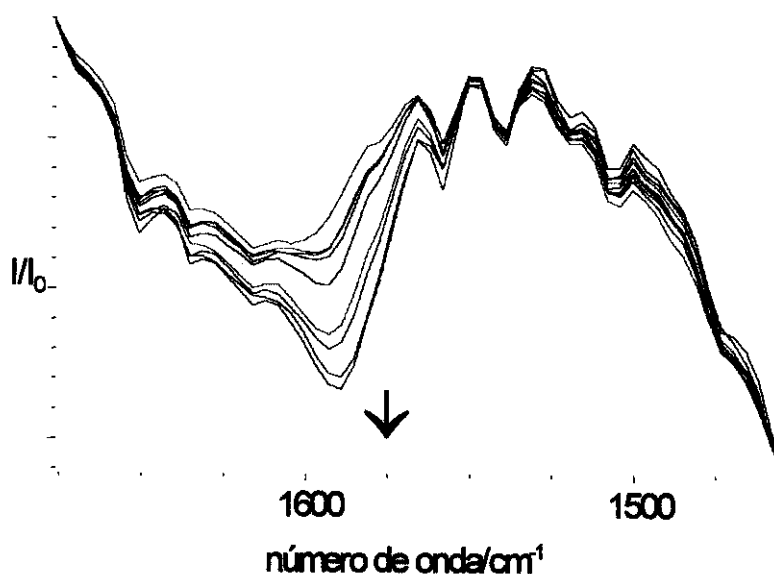


Figura 37: Detalhe da Figura 36 mostrando a evolução da absorção em 1590 cm^{-1} depois da introdução de oxigênio impregnado com cicloexano a 40°C.

Somente as bandas correspondentes ao cicloexano foram observadas quando um fluxo de hélio saturado com cicloexano foi introduzido na célula contendo CrAPO nas mesmas condições. A reação de desidrogenação também não ocorre caso o pré-tratamento de 2 h a 80°C, sob vácuo, não seja realizado.

A desidrogenação do cicloexano sobre CrAPO também pode ser observada a 80°C. No entanto, nessa temperatura, 3 min após iniciado o fluxo de

oxigênio/cicloexano, o surgimento gradual de uma banda em 1700 cm^{-1} indica a ocorrência concomitante da oxigenação do substrato. Nesse caso, a interpretação dos espectros é dificultada porque, além do progresso de duas reações simultâneas, os fenômenos de adsorção e dessorção de substâncias na peneira molecular têm que ser levados em consideração. Como o software utilizado permite a manipulação matemática dos espectros, foi possível subtrair o espectro do CrAPO puro dos espectros registrados durante a reação. O resultado dessa operação fornece um espectro cujas absorções são devidas somente aos reagentes e produtos adsorvidos no catalisador sólido.

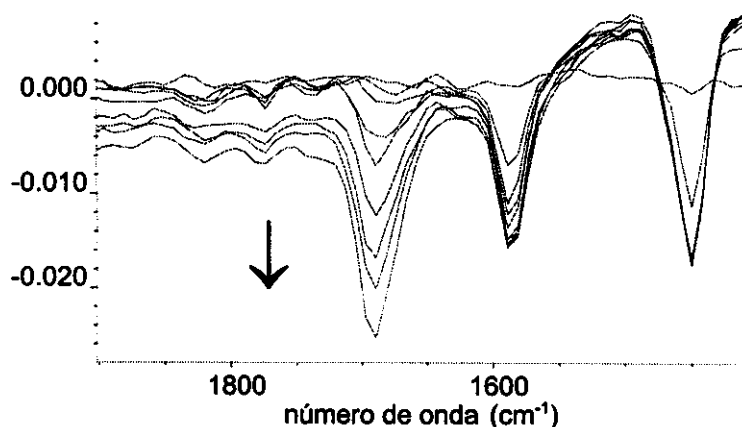


Figura 38: Espectros subtraídos revelando o crescimento da absorção da carbonila em 1700 cm^{-1} na oxidação do cicloexano a 80°C .

Na Figura 38, espectros tratados através da subtração das absorções devidas ao CrAPO puro mostram o surgimento da banda da carbonila durante a oxidação do cicloexano a 80°C . A cinética dessa autooxidação pode ser acompanhada pelo aumento na intensidade das bandas em 1700 e 1590 cm^{-1} em relação ao tempo de reação, como mostrado na Figura 39.

Os perfis das curvas apontam para a ocorrência de duas reações independentes, ou seja, a carbonilação e a desidrogenação do cicloexano. Enquanto o crescimento da banda da carbonila é lento e aproximadamente linear com o tempo, a formação da olefina mostra tendência ao equilíbrio depois de 30 min. Tanto a interrupção da produção de cicloexeno após 30 min, quanto a

ocorrência da dessorção deste com a mesma velocidade que sua produção, podem ser responsáveis pelo equilíbrio observado.

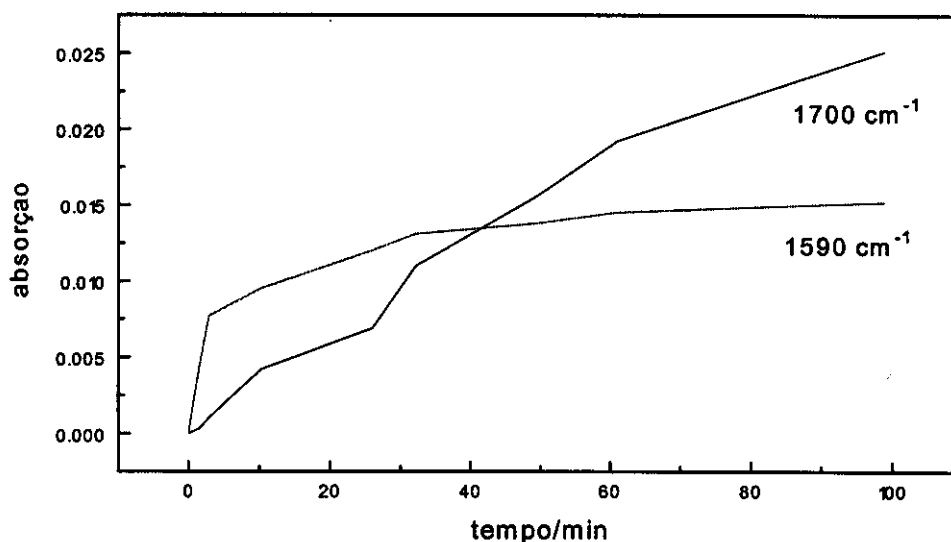


Figura 39: Acompanhamento cinético da banda da carbonila (1700 cm^{-1}) e da olefina (1590 cm^{-1}) na autooxidação do cicloexano a 80°C .

Foram realizadas tentativas de regenerar o catalisador após o final das reações submetendo-o a 80°C e vácuo de 6×10^{-2} mbar por 2 h. Não há possibilidade de regeneração do catalisador quando o produto formado contém carbonila. Somente no caso da desidrogenação oxidativa do cicloexano realizada a 40°C foi possível regenerar o catalisador por três ciclos consecutivos através desse tratamento. É possível que a interação do produto carbonilado com a estrutura hidrofílica do aluminofosfato impeça a remoção desse produto de dentro dos poros [Kitao, 1996; Kitao, 1994]. No caso da desidrogenação oxidativa, o produto pode ser mais facilmente removido por causa de seu caráter hidrofóbico, indicando que o catalisador pode ser utilizado para esta reação durante períodos mais longos.

Desidrogenação de cicloexanol

A desidrogenação do cicloexanol em fase gasosa na presença de oxigênio molecular é rápida e pode ser facilmente acompanhada pelo aparecimento de uma banda em 1700 cm^{-1} . Essa reação foi utilizada para comparar as atividades do CrAPO, AlPO-Cr e AlPO sem metal de transição e os resultados são mostrados na Figura 40. O resultado do teste em branco em que hélio foi utilizado para arrastar o cicloexano sobre CrAPO também é mostrado na Figura 40. Observou-se uma ordem de atividade igual a $\text{CrAPO} \gg \text{AlPO} > \text{AlPO-Cr}$. Curiosamente, o AlPO sem metal de transição também exibe atividade. No entanto, a importância da presença de sítios de cromo isolado nessa reação foi demonstrada pelo aumento observado na atividade do CrAPO em relação ao AlPO.

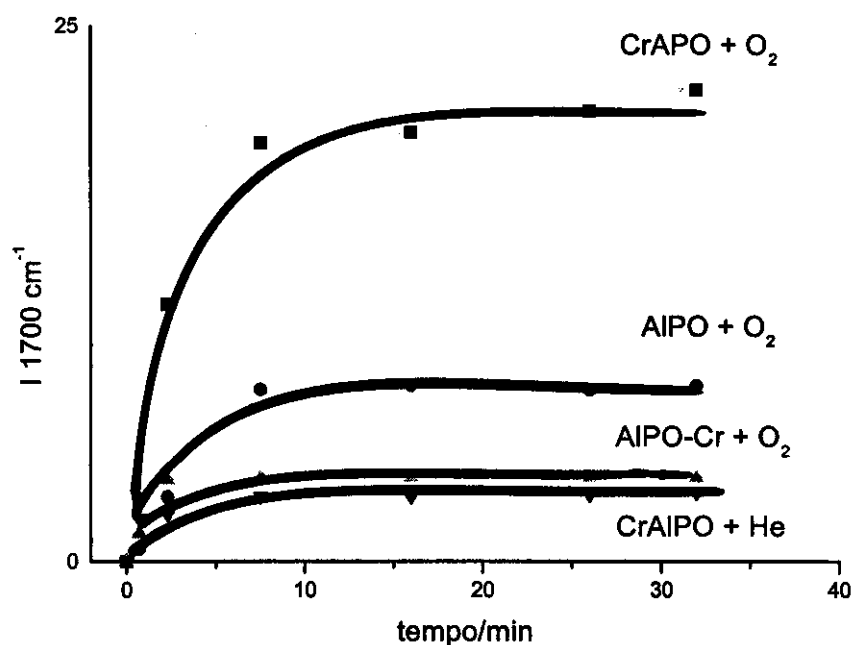


Figura 40: Intensidade da banda em 1700 cm^{-1} em função do tempo durante a exposição de cicloexanol sobre catalisadores na presença de O_2 ou He.

Conclusão e Apêndices

4

Wer genug gelernt hat, hat nichts gelernt.

E. Canetti, *Die Fliegenpein*, F S & G, N. Iorque, 1994.

Conclusões

(i) Amostras puras e cristalinas da peneira molecular de aluminofosfato com topologia VFI (VPI-5) contendo entre 0,3 e 1,6% de titânio, ferro, crômio, vanádio, manganês ou cobalto incorporados à estrutura foram produzidas pela adição de sais desses metais ao gel de síntese.

(ii) CrAPO-VFI e VAPO-VFI são catalisadores ativos para a oxidação do cicloexano em fase líquida com *terc*-butil hidroperóxido. No entanto, vanádio lixivia facilmente para o líquido reacional, caracterizando catálise homogênea. CrAPO-VFI mostrou-se ativo durante três reciclagens até sofrer colapso de estrutura. No entanto provamos que pequenas quantidades de Cr que lixiviam para o líquido reacional promovem a oxidação observada.

(iii) CrAPO-VFI é um catalisador ativo e estável para a autooxidação de cicloexano na interface gás-sólido, promovendo a desidrogenação e/ou oxigenação do substrato em condições brandas.

(iv) Recomendamos que futuros estudos sobre peneiras moleculares de aluminofosfatos em catálise devem priorizar a fase gasosa, *e.g.*, CrAPO-VFI para a desidrogenação catalítica de hidrocarbonetos saturados.

Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido de Fósforo e Alumínio

Tabela 1: Deslocamentos químicos (em ppm) na RMN de fósforo dos MAPOs.

material	hidratado	Δ	6-MR	Δ	4-MR	Δ
AIPO-VFI	22,3	-	27,1	-	33,1	-
MnAPO	22,3	0	27,0	0,1	32,9	0,8
VAPO	22,7	0,4	27,0	0,1	33,1	0
CrAPO	23,0	0,7	27,3	0,2	33,0	0,1
FeAPO	23,0	0,7	27,3	0,2	33,1	0
TiAPO	23,8	1,5	27,4	0,3	33,2	0,1
CoaPO	23,9	1,6	27,5	0,4	32,8	0,3

6-MR = anel de seis membros, 4-MR = anel de quatro membros, Δ = variação em relação a AIPO-VFI

Tabela 2: Deslocamentos químicos (em ppm) na RMN de fósforo dos AIPO-M.

material	hidratado	Δ	6-MR	Δ	4-MR	Δ
AIPO-VFI	22,3	-	27,1	-	33,1	-
Mn	23,6	1,3	27,3	0,2	33,1	0
Ti	23,8	1,5	27,4	0,3	33,3	0,2
Fe	23,4	1,1	27,5	0,4	33,3	0,2
Cr	23,9	1,6	27,6	0,5	33,4	0,3
V	24,2	1,9	27,6	0,5	33,5	0,4
Co	22,9	0,6	26,2	-0,9	31,9	-1,2

6-MR = anel de seis membros, 4-MR = anel de quatro membros, Δ = variação em relação a AIPO-VFI

Tabela 3: Deslocamentos químicos (em ppm) na RMN de alumínio dos MAPOs.

Material	deslocamento	Δ	ombro
AIPO-VFI	39,4		32,2
FeAPO	40,1	0,7	30,9
TiAPO	40,3	0,9	31,3
MnAPO	40,4	1	30,5
VAPO	41,1	1,7	-
CrAPO 3 MHz	41,0	1,6	-
CrAPO 4 MHz	41,1	1,7	-
Co	40,3	0,9	-

 Δ = variação em relação a AIPO-VFI

Tabela 4: Deslocamentos químicos (em ppm) na RMN de alumínio dos AIPO-Me.

Material	deslocamento	Δ	ombro
AIPO-VFI	39,4	-	32,2
AIPO-V	40,4	1,0	-
AIPO-Ti	40,6	1,2	-
AIPO-Mn	40,9	1,5	-
AIPO-Cr	40,8	1,4	-
AIPO-Fe	41,1	1,7	-
AIPO-Co	41,3	1,9	-

 Δ = variação em relação a AIPO-VFI

Publicações

Artigos

1. "Chromium Containing VPI-5 Molecular Sieve as Catalyst for the Liquid- and Gas-Phase Oxidation of Cyclohexane"; Fernando J. Luna, Martin Wallau, Pierre A. Jacobs, Ulf Schuchardt; *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, no prelo.
2. "Heterogenization of $H_6PMo_9V_3O_{40}$ and Palladium Acetate in VPI-5 and MCM-41 and its Use in Catalytic Oxidation of Benzene to Phenol"; Luís C. Passoni, Fernando J. Luna, Martin Wallau, Regina Buffon, Ulf Schuchardt; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1998**, 132 (2-3), 373-379.
3. "Cyclohexane Oxidation Using Transition Metal Containing Aluminophosphates (MAIPO₄-VFI)"; Fernando J. Luna, Sílvia E. Ukawa, Martin Wallau, Ulf Schuchardt; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1997**, 117, 405-411.

Participações em Congressos

4. "Oxidação de Cicloexano em Fase Gasosa Catalisada pelo Aluminofosfato VPI-5 Contendo Crômio Estrutural"; Fernando J. Luna, Pierre A. Jacobs, Ulf Schuchardt, Apresentação oral na 21^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, 1998.
5. "Estabilidade da Peneira Molecular do Tipo Redox CrAPO-VFI na Oxidação do Cicloexano"; F. J. Luna, S. E. Ukawa, M. Wallau, U. Schuchardt; 20^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, 1997.
6. "Aluminofosfatos de Estrutura VFI Contendo Crômio e Vanádio como Catalisadores para Oxidação de Alcanos"; F. J. Luna, S. E. Ukawa, M. Wallau, U. Schuchardt; 1^o Encontro Regional de Catálise do Nordeste, Natal-RN, 1996.

Glossário

Agente mineralizante: Espécie, geralmente OH^- ou F^- , adicionada à mistura reacional para auxiliar a dissolução dos precursores na fase inicial da síntese de zeólitas [Arends, 1997].

Ativação de oxigênio molecular: Aumento na reatividade de oxigênio molecular, geralmente pela coordenação deste com um centro metálico [Sheldon, 1981]

Atividade: Uma medida da velocidade em que dada reação é catalisada. Pode ser expressa pela velocidade ou constante de velocidade da reação [Gates, 1992].

Autoxidação: Oxidação de um composto orgânico com oxigênio molecular, geralmente através de processo radicalar em cadeia [Sheldon, 1981].

Catalisador: Uma substância que, ligando-se quimicamente com um ou mais reagentes, acelera a velocidade de uma reação química sem ser consumida substancialmente durante a reação [Gates, 1992]. A espécie química que realmente está envolvida no mecanismo geralmente é diferente daquela que foi adicionada à reação como catalisador (precursor) [Sheldon, 1981].

Coluna de Vigreux: Equipamento obsoleto usado em destilação fracionada em escala de laboratório. Trata-se de um longo tubo de vidro com dobras nas paredes, um termômetro no topo e um braço lateral conectado a um condensador [Parker, 1984].

Conversão: Quantidade de reagente consumida durante uma reação, geralmente expressa em porcentagem da quantidade inicial de reagente [Sheldon, 1981]

Craqueamento: Redução do peso molecular de hidrocarbonetos pela quebra de ligações químicas por métodos térmicos ou catalíticos [Parker, 1984].

Frequência de turnover : Número de *turnover* dividido pela unidade de tempo especificada.

Metal redox: Um metal que catalisa uma oxidação (transformação oxidativa) e normalmente é reduzido [Arends, 1997].

Ninho de Hidroxila (hydroxyl nest):

Falha estrutural contendo quatro hidroxilas gerada pela ausência de um átomo T na estrutura da zeólita.

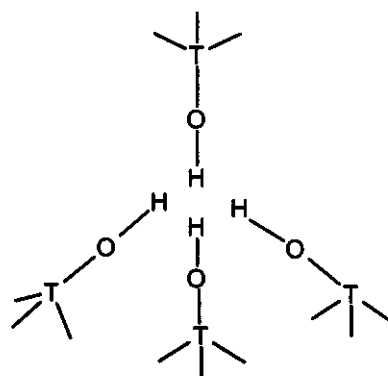


Figura 1: Ninho de hidroxila.

Número de turnover: quantidade de substrato convertido (em mmol) dividida pela quantidade de metal, ou de sítios contendo metais ativos, (em mmol) presente no catalisador [Parker, 1984].

Oxidação: Remoção de um elétron de uma espécie química. Em química orgânica, a eliminação de um hidrogênio de um composto, ou a substituição deste por um átomo mais eletronegativo, como o oxigênio [Sheldon, 1981].

Pseudoboehmita: Hidróxido de óxido de alumínio; uma boehmita (Figura 2) finamente cristalina formada por camadas octaédricas no plano xz, sem possuir estrutura tridimensional por causa do número limitado de celas unitárias na direção y. Contém mais água entre as lamelas octaédricas do que a boehmita.

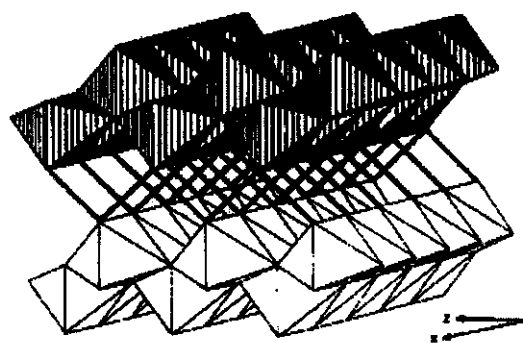


Figura 2: Estrutura da boehmita, $\text{AlO}(\text{OH})$. Os vértices são átomos de oxigênio; Al se encontram no centro dos octaedros. Linhas duplas são pontes de H ligando as lamelas de octaedros.

Reflectância Difusa: Fenômeno que acontece quando a radiação eletromagnética penetra a camada superficial das partículas do sólido, excita modos vibracionais da molécula. A radiação é espalhada em todas as direções e analisada em seguida [Skoog, 1996].

Regra de Löwenstein: Dois tetraedros de AlO_4 não podem ser vizinhos um do outro em zeólitas—os quatro vizinhos de qualquer AlO_4 têm necessariamente de ser tetraedros de SiO_4 . Por outro lado, um SiO_4 pode ser vizinho de outro SiO_4 [Gates, 1992].

Regra de Ostwald (envelhecimento de Ostwald): Regra empírica geralmente observada em transformações de fase: substâncias que podem existir como diferentes polimorfos tendem a cristalizar inicialmente na forma em que se encontraria a altas temperaturas, ou seja, as transformações de fase acontecem passo a passo atravessando diferentes estados metaestáveis [Keller, 1994].

Rotação no ângulo mágico: Técnica que elimina o alargamento dos sinais de RMN normalmente observado em amostras sólidas. O alargamento é devido a diferentes interações anisotrópicas que contém um termo $(3\cos^2 \theta - 1)$. Quando

$\cos\theta=(1/3)^{1/2}$, i.e, $\theta=54^{\circ}44''$ este termo torna-se zero. Mantendo-se a amostra em rotação em torno de um eixo inclinado na direção do campo magnético elimina a anisotropia e melhora a resolução do deslocamento químico dos espectros [Smart, 1992].

Seletividade: Termo usado para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas. É a propriedade mais importante do catalisador industrial, já que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias. Neste trabalho, é definida como:

$$\text{seletividade} = \frac{\text{mmol produto desejado}}{\sum \text{mmol produtos formados}}.$$

Substrato: Reagente. O termo substrato também é usado com sinônimo de “suporte” [Gates, 1992].

Suporte: Um sólido cuja superfície contém componentes catalíticos. A superfície do suporte pode ou não estar envolvida no mecanismo da catálise [Gates, 1992]

Turnover: Um ciclo catalítico ou um evento de reação. Para demonstrar a ocorrência de catálise, o químico deve provar que o número de ciclo ou de eventos de reação por sítio catalítico é maior do que 1 [Gates, 1992].

Unidades de construção secundárias: Anéis ou prismas de vários tamanhos formados pela combinação de tetraedros de TO_4 , que combinam-se para formar as estruturas das zeólitas [Roland, 1996].

Bibliografia

M. W. Anderson, J. Shi, D. A. Leigh, A. E. Moody, F. A. Wade, B. Hamilton e S. W. Carr, The confinement of Buckminsterfullerene in One-dimensional Channels, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 533.

J. R. Anderson, W. R. Jackson, D. Hay, Z. Yang e E. M. Campi, Optimization of a VPI-5 Synthesis, *Zeolites* **1996**, 16, 15.

W. Anéas Jr. e U. Schuchardt, Estudo da Decomposição do Cicloexil-hidroperóxido (CHHP) Catalisada por Sais de Metais de Transição, *Anais do 9º Simpósio Iberoamericano de Catálise*, **1988**, 1501.

M. J. Annen, D. Young, M. E. Davis, O. B. Calvin e C. R. Hubbard, Thermal and Hydrothermal Stability of Molecular Sieve VPI-5 by in Situ X-ray Powder Diffraction, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1380.

I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau e U. Schuchardt, Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1144.

Y. Azuma, N. Chiyoda e N. Ohsima, Synthesis of Aluminophosphate Molecular sieve VPI-5, *Inorg. Materials* **1995**, 257, 252.

P. Ball, *Designing the Molecular World—Chemistry at the Frontier*, Princeton University Press, Princeton, **1994**.

D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.

S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola e G. Vlaic, Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods, *J. Catal.* **1996**, 158, 486.

J. P. van Braam Houckgeest, B. Kraushaar-Czarnetzki, R. J. Dogterom e A. de Groot, Variable-temperature Solid-State ³¹P NMR Spectroscopic Study of VPI-5, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1991**, 666.

M. A. Camblor, M. Yoshikawa, S. I. Zones, M.E. Davis, Synthesis of VPI-8: the first large zincosilicate, *Chem. Ind.* **1997**, 69, 243.

W. A. Carvalho, *Tese de doutorado: Oxidação seletiva de hidrocarbonetos saturados catalisada por metais de transição incorporados em peneiras moleculares do tipo MCM-41*, Universidade Estadual de Campinas, **1997**.

J. L. Casci, The Preparation and Potential Applications of Ultra-large Pore Molecular sieves – A Review, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **1994**, 85, 329.

H. Cauffriez, L. Delmotte e J. L. Guth, Fast crystallization of aluminophosphates with a VFI framework topology, *Zeolites* **1992**, 12, 121.

K. Chaudhari, T. Kr. Das, A. J. Chandwadkar, J. G. Chandwadkar e S. Sivasanker, Synthesis, characterization and catalytic properties of vanadium containing VPI-5, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 253.

G. Cheetham e M. M. Harding, VPI-5: Structure refinement with single crystal synchrotron radiation diffraction data, *Zeolites* **1996**, 16, 245.

Q. J. Chen, J. Fraissard, H. Cauffriez e J. L. Guth, ^{129}Xe n.m.r. study of VPI-5 and $\text{AlPO}_4\text{-8}$ molecular sieves, *Zeolites* **1991**, 11, 534.

J. D. Chen, J. Dakka, E. Neeleman, R. A. Sheldon, Chromium-substituted Aluminophosphate-5: a Recyclable Catalyst for the Selective Oxidation of Secondary Alcohols, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1379.

J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse e J. M. Thomas, A novel open-framework cobalt phosphate containing a tetrahedrally coordinated cobalt(II) center: $\text{CoPO}_4\cdot 5\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 639.

J. D. Chen, *Tese de doutorado: Liquid Phase Oxidations over Chromium- and Related Metal-Substituted Molecular Sieve Catalysts*, Technische Universiteit Delft, **1995**.

A. Corma, From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.

R. F. Cracknell e K. E. Gubbins, Molecular Simulation of Adsorption and Diffusion in VPI-5 and Other Aluminophosphates, *Langmuir*, **1993**, 9, 824.

M. L. S. Corrêa, M. Wallau e U. Schuchardt, Zeólitas do tipo AIPO: Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas, *Quím. Nova* **1996**, 19, 43.

M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces e C. Crowder, A molecular sieve with eighteen-membered rings, *Nature* **1988(a)**, 331, 698.

M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces e C. Crowder, VPI-5: The first molecular sieve with pores larger than 10 Ångstroms, *Zeolites* **1988(b)**, 8, 362.

M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J.M. Garces, Synthesis of aluminophosphate and element substituted aluminophosphate VPI-5, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989(a)**, 42, 199.

M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhancet, D. L. Hasha e J. M. Garces, Physicochemical Properties of VPI-5, *J. Am. Chem. Soc.* **1989(b)**, 111, 3919.

M. E. Davis, C. Montes e J. Garces, Chapter 21: Synthesis of VPI-5 [in] ACS Symposium Series, 398, M. Ocelli e H. Robson, eds., American Chemical Society, Washington, **1989(c)**.

- M. E. Davis, Grand openings for cloverite, *Nature* **1991**, 352, 281.
- M. E. Davis, New vistas in Zeolite and Molecular Sieve Catalysis, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 111.
- M. E. Davis, Zeolites: Can they be synthesized by design ?, *Chemtech* **1994**, 22.
- M. E. Davis, A. Katz e W. R. Ahmad, Rational Catalyst Design via Imprinted Nanostructured Materials, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1820.
- M. E. Davis, The Quest for Extra-Large Pore, Crystalline Molecular Sieves, *Chem. Eur. J.* **1997**, 11, 1745.
- B. Duncan, M. Stöcker, D. Gwinup, R. Szostak e K. Vinje, Template-free synthesis of the aluminophosphate H1 through H4, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 98.
- M. Endregard, D. G. Nicholson, M. Stöcker e B. Beagley, Cobalticinium Ions Adsorbed on Large-pore Aluminophosphate VPI-5 Studied by X-Ray Absorption, ^{13}C Solid-state NMR and FTIR Spectroscopy, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 485.
- M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche e H. Kessler, A Synthetic Gallophosphate Molecular-Sieve with a 20-Tetrahedral-atom Pore Opening, *Nature* **1991**, 352, 320.
- J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1987**.
- E. M. Flanigen, Zeolites and Molecular Sieves An Historical Perspective, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 13.
- J. García Carmona, R. Rodríguez Clemente e J. Gómez Morales, Comparative preparation of microporous VPI-5 using conventional and microwave heating techniques, *Zeolites* **1997**, 18, 340.
- B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1992**.
- D. Goldfarb, H.-X. Li e M. Davis, Dynamics of Water Molecules in VPI-5 and AIPO-5 Studied by ^2H NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3690.
- P. J. Grobet, J. A. Martens, I. Balakrishnan, M. Mertens e P. A. Jacobs, The Very Large Pore Molecular Sieve VPI-5: An Aluminophosphate-hydrate! *Applied Catal.* **1989**, 56, L21.
- P. J. Grobet, A. Samoson, H. Geerts, J. A. Martens e P. A. Jacobs, Crystallographic Site Discrimination in Aluminophosphate Molecular Sieves by Solid-State NMR: Influence of the Field-Dependent Isotropic Second-Order Quadrupolar Shift on High-Resolution ^{27}Al DOR NMR, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9620.

A. Gügel, K. Müllen, H. Reichert, W. Schmidt, G. Schön, F. Schüth, J. Spickermann, J. Titman e K. Unger, The Incorporation of C₆₀ in Molecular Sieves, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 556.

J. M. Haanepen, *Tese de doutorado: Application of VAPO as catalyst for liquid phase oxidation reactions*, Technische Universiteit Eindhoven, **1996**.

J. M. Haanepen, A. M. E. Mehring, J. H. C. van Hoof, VAPO as catalyst for liquid phase oxidation reaction. 2. Stability of VAPO-5 during catalytic operation, *Appl. Catal.* **1996**, 152, 203.

J. E. Hamlin, K. Hirai, A. Millan e P. M. Maitlis, A Simple Practical Test for Distinguishing a Heterogeneous Component in a Homogeneously Catalysed Reaction, *J. Mol. Cat.* **1980**, 7, 543.

M. Hartmann e L. Kevan, Generation of ion-exchange capacity by silicon incorporation into the aluminophosphate VPI-5/AlPO-8 molecular sieve system, *J. Chem Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 3661.

H. He e J. Klinowski, Synthesis of TBA-VPI-5 and DPA-VPI-5, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1192.

N. Herron, A cobalt oxygen carrier in zeolite Y: a molecular ship in a bottle, *Inorganic Chemistry* **1986**, 25, 4714.

A. J. Holmes, S. J. Kirkby, G. A. Ozin e D. Young, Raman Spectra of the Unidimensional Aluminophosphate Molecular Sieves AlPO₄-11, AlPO₄-5, AlPO₄-8, and VPI-5, *J. Phys. Chem.* **98**, **1994**, 4677.

S. B. Hong, S. J. Kim e Y. S. Uh, Formation of Paramagnetic Defect Centers in Aluminophosphate Molecular Sieves, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8102.

S. B. Hong, S. J. Kim e Y. S. Uh, Fundamental Defect Centers in AlPO₄-5 and VPI-5 Molecular Sieves, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15923.

G. J. Hutchings, R. Wells, S. Feast, M. R. H. Siddiqui, D. J. Willock, F. King, C. H. Rochester, D. Bethell e P. C. Bulman Page, Enantioselective dehydration of butan-2-ol using zeolite Y modified with dithiane oxides: comments on the nature of the active site, *Catal. Letters*, **1997**, 46, 249.

J. Issakov, E. Litvin, Ch. Minachev, G. Öhlmann, V. Scharf, R. Thome, A. Tissler e B. Unger, Use of very large pore molecular sieves for the gas-phase synthesis of 2,4-diphenyl-4-methylpentenes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 2005.

IZA Synthesis Comission, Adequate reporting of zeolite synthesis in the literature, *Zeolites* **1993**, 13, 399.

Y.-M. Jin e H. Chon, A novel method for encapsulation of dyes into AlPO₄-8 molecular sieve, *Chem. Commun.* **1996**, 135.

- A. Karlsson, D. Akporiaye e M. Stöcker, A Critical Assessment of Reported Procedures for the Synthesis of Thermally Stable VPI-5, *Microporous Materials* **1995**, *4*, 31.
- H. G. Karge, Post-synthesis Modification of Microporous Materials by Solid-State Reactions, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 1901.
- A. Keller, M. Hirosaka, S. Rastogi, A. Toda, P. J. Barham e G. Goldbeckwood, An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization – effect of finite-size, metastability, and Ostwald rule of stages, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2579.
- M. B. Kenny, K. S. Sing, C. R. Theocharis, The adsorption of water vapour by VPI-5, a large pore molecular sieve, *Chem. Commun.* **1991**, 974.
- C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger e M. E. Davis, Studies on the catalytic oxidation of alkanes and alkenes by titanium silicalites, *J. Catal.* **1994**, *149*, 195.
- O. Kitao e K. E. Gubbins, Theoretical studies on VPI-5.2. Energy Decomposition Analysis of the Hydrophilicity, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12424.
- O. Kitao e K. E. Gubbins, Theoretical studies on VPI-5. Origin of the hydrophilicity, *Chem. Phys. Letters*, **1994**, *227*, 545.
- J. Klinowski, Molecular Sieves: Crystalline Systems [in] D. M. Grant e R. K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, **1997**.
- Y. S. Ko, T. K. Han, J. W. Park e S. I. Woo, Propene polymerization catalyzed over MCM-41 and VPI-5-supported $\text{Et}(\text{ind})_2\text{ZrCl}_2$ catalysts, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 749.
- W. Kolodziejewski, J. Rocha, H. He e J. Klinowski, High resolution solid-state ^1H nuclear magnetic resonance spectra of organic template in hydrated aluminophosphate VPI-5, *Applied Catal.* **1991**, L1.
- B. Kraushaar-Czarnetzki, W. G. M. Hoogervorst, R. R. Andréa, C. A. Emels e W. H. J. Stork, Characterisation of Co^{II} and Co^{III} in CoAPO Molecular Sieves, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 891.
- B. Kraushaar-Czarnetzki, R. J. Dogterom, W. H. J. Stork, K. A. Emeis e J. P. van Braam Houckgeest, Isomorphous substitution and the generation of catalytic activity in VPI-5, *J. Catal.* **1993**, *141*, 140.
- A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, G. K. Beyer e G. Borbely, The status of chromium in aluminum-free chromosilicate with the ZSM-5 structure, *Zeolites* **1995**, *15*, 431.
- E. B. Lempers e R. A. Sheldon, The stability of chromium in chromium molecular sieves under the conditions of liquid phase oxidations with tert-butyl hydroperoxide, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 1061.

A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1968.

H.-X. Li e M. E. Davis, Further Studies on Aluminophosphate Molecular Sieves Part 2—VPI-5 and Related Aluminophosphate Materials, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 957.

H.-X. Li e M. E. Davis, Phosphate-based molecular sieves with pores comprised of greater than 12-rings, *Catal. Today* **1994**, 19, 61.

X. Liu, H. He e J. Klinowski, Synthesis and Structural Characterization of the Aluminophosphate Molecular Sieve DPA-VPI-5, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9924

F. J. Luna, S. E. Ukawa, M. Wallau e U. Schuchardt, Cyclohexane oxidation using transition metal-containing aluminophosphates (MAPO-VFI), *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1997**, 117, 405.

L. Maistriau, Z. Gabelica, E. G. Derouane, E.T.C. Vogt e J. van Oene, Solid-state n.m.r. study of the transformation of VPI-5/MCM-9 into AlPO₄-8/SAPO-8, *Zeolites* **1991**, 11, 583.

L. Maistriau, Z. Gabelica, E. G. Derouane, Dehydration of (DPA) VPI-5: in situ variable temperature multinuclear NMR investigations, *App. Catal.* **1992**, 772.

J. A. Martens, E. Feijen, J. L. Lievens, P. J. Grobet e P. A. Jacobs, Structure and effective pore size of the dehydrated forms of the molecular sieve VPI-5, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10025.

J. A. Martens, W. Souverijns, W. van Rhijn e P. A. Jacobs, Acidity and Basicity in Zeolites [in] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, G. Ertl, H. Knözinger e J. Weitkamp (eds.), VCH mbH, Weinheim, 1997.

L. B. McCusker, Ch. Baerlocher, E. Jahn e M. Bülow, The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5, *Zeolites* **1991**, 11, 308.

W. M. Meier e D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3^a. ed., Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.

E. Mielczarski, S. B. Hong e M. E. Davis, Aromatization of n-hexane by platinum-containing molecular sieves: III. Reactivity of platinum aluminophosphates. *J. Catal.* **1992**, 134, 370.

C. Montes, M. E. Davis, B. Murray e M. Narayana, Isolated redox centers within microporous environments. 1. Cobalt-containing aluminophosphate molecular sieve five, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6425.

C. Montes, M. E. Davis, B. Murray e M. Narayana, Isolated redox centers within microporous environments. 2. Vanadium-containing aluminophosphate molecular sieve five, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6431.

I. L. Moudrakovski, A. Sayari, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester e K. F. Preston, Vanadium-modified zeolite with the structure ZSM-12: EPR and NMR studies, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10895.

A. Müller, H. Reuter e S. Dillinger, Supramolecular Inorganic Chemistry: Small Guests in Small and Large Hosts, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328.

R. A. Nyquist e R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, New York, **1971**.

J. W. Park e H. Chon, Isomorphous Substitution of Iron Ions into Aluminophosphate Molecular Sieve, AlPO₄-5, *J. Catal.* **1992**, 133, 159.

S. P. Parker, *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 3^a. ed., McGraw-Hill, New York, **1984**.

R. Parton, F. Thibault-Starzyk, R.A. Reynders, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, C.P. Bezoukhanova, W. Sun e Y. Wu, Stacked phthalocyanines in VPI-5 pores as evidenced by CPDOR ¹H-²⁷Al NMR, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1995**, 97, 183.

R. Parton, L. Uytterhoeven e P. A. Jacobs, Iron-phthalocyanines encaged in zeolite Y and VPI-5 molecular sieve as catalysts for the oxyfunctionalization of n-alkanes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 59, 395.

L. C. Passoni, F. J. Luna, M. Wallau, R. Buffon e U. Schuchardt, Heterogenization of H₆PMo₉V₃O₄₀ and Palladium Acetate in VPI-5 and MCM-41 and their Use in the Catalytic Oxidation of Benzene to Phenol, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1998**, 132, 1822.

H. de O. Pastore, *Tese de doutorado: Alguns estudos em zeólitos e peneiras moleculares*, Universidade Estadual de Campinas, **1991**.

H. de O. Pastore, A Lógica da Substituição Isomórfica em Peneiras Moleculares, *Quím. Nova* **1996**, 19, 372.

M. P. J. Peeters, M. Busio, p. Leijten, Autoxidation of *p*-cresol to *p*-hydroxy benzaldehyde using CoCl₂, CoAPO-5 and CoAPO-11, *Appl. Catal.* **1994**, 118, 51.

J. O. Perez, P. J. Chu e A. Clearfield, Solid-State NMR Study of 18-Ring Large Pore Aluminophosphate Molecular Sieves, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9994.

D. D. Perrin e W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a. ed., Pergamon, Oxford, **1988**.

D. M. Poojary, J. O. Perez e A. Clearfield, Crystal Structures of Dehydrated VPI-5 and H1 Aluminum Phosphates from X-ray Powder Data, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7709.

S. Prasad e S.-B. Liu, Roles of Amine Additives and Gel Aging on the Synthesis of AlPO₄ Molecular Sieves, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 633.

S. Prasad, Characterization of iron in Fe-VPI-5 and its thermally transformed product, FAPO-8, *Microporous Mat.*, **1997**, 12, 123.

R. Raja e P. Ratnasamy, Selective oxidation with copper complexes incorporated in molecular sieves, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 181.

J. W. Richardson, Jr., J. V. Smith e J. J. Pluth, Theoretical nets with 18-ring channels: enumeration, geometrical modeling, and neutron diffraction study of $\text{AlPO}_4\text{-54}$, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8212.

M. S. Rigutto e H. van Bekkum, Vanadium site in VAPO-5: characterization and catalytic properties in liquid-phase alkene epoxidation and benzylic oxidation *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1993**, 81, 77.

R. Robert e P. Ratnasamy, Activation of dioxygen by copper complexes incorporated in molecular sieves, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1995**, 100, 93.

J. Rocha, W. Kolodziejski, H. He e J. Klinowski, Solid-State NMR Studies of Hydrated Porous Aluminophosphate VPI-5, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4884.

J. Rocha, W. Kolodziejski, I. Gameson e J. Klinowski, Solid-State NMR Spectroscopic and X-Ray Diffraction Studies of the Low-Temperature Structural Transformation of Hydrated Porous Aluminophosphate VPI-5, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 610.

E. Roland e P. Kleinschmit, [in] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a ed., vol. A28 (B. Elvers e S. Hawkins, eds.) VCH, Weinheim, **1996**, 476.

P. R. Rudolf e C. E. Crowder, Structure Refinement and Water Location in the Very Large-Pore Molecular Sieve VPI-5 by X-Ray Rietveld Techniques, *Zeolites* **1990**, 10, 163.

M.-H. Ryoo e H. Chon, The characterization of Co(saloph) complexes encapsulated into VPI-5 and AIPO-8, *Microporous Mater.* **1997**, 10, 35.

W. Schmidt, F. Schüth, H. Reichert, K. Unger, B. Zibrowius, VPI-5 and related aluminophosphates: preparation and thermal stability, *Zeolites* **1992**, 12, 2.

U. Schuchardt, W. A. Carvalho e E. V. Spinacé, Why is it Interesting to Study Cyclohexane Oxidation ?, *Synlett* **1993**, 10, 713.

R. A. Sheldon e J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.

R. A. Sheldon, Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Oxidations with Peroxide Reagents, *Top. Curr. Chem.*, **1993**, 164, 21.

R. A. Sheldon, J. D. Chen, J. Dakka, E. Neeleman [in] *New Developments in Selective Oxidation*, Elsevier Publishers, Amsterdam, **1993**; G.1-1.

R. A. Sheldon e J. Dakka, Heterogeneous Catalytic Oxidations in the Manufacture of Fine Chemicals, *Catal. Today* **1994**, *19*, 215.

R. A. Sheldon, Redox Molecular Sieves as Heterogeneous Catalysts for Liquid Phase Oxidations [in] Grasselli *et al.* (eds.), 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, Elsevier, Amsterdam, **1997**.

R. A. Sheldon, M. Wallau, I.W.E.C Arends e U. Schuchardt, Heterogeneous Catalysis for Liquid Phase Oxidations: Philosopher's Stones or Trojan Horses ?, *Acc. Chem Res.* **1998**, *31*, 485.

R. F. Shinde e I. Balakrishnan, EPR studies of iron substitution in the molecular sieve VPI-5, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, *24*, 1486.

G. B. Shul'pin, M. C. Guerreiro e U. Schuchardt, Oxidations by the Reagent O₂-H₂O₂-Vanadium complex-Pyrazine-2-carboxylic acid, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 13051.

P. S. Singh, R. A. Shaikh, R. Bandyopadhyay e B. S. Rao, Synthesis of CoVPI-5 with Bifunctional Catalytic Activity, *Chem. Commun.* **1995**, 2255.

D. A. Skoog, D. M. West e F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry* 7th ed., Saunders College Pub, N. York, **1996**.

L. Smart e E. Moore, *Solid State Chemistry, An Introduction*, Chapman & Hall, Londres, **1992**.

E. V. Spinacé, *Tese de doutorado: Estudo da oxidação de cicloexano com peróxido de hidrogênio catalisada por titanossilicalita-1 (TS-1)*, Universidade Estadual de Campinas, **1995**.

E. V. Spinacé, D. Cardoso e U. Schuchardt, Incorporação de Manganês na Estrutura SAPO-37, 9^o Congresso Brasileiro de Catálise, **1997(a)**, *1*, 365.

E. V. Spinacé, D. Cardoso e U. Schuchardt, Incorporation of iron(III) and chromium(III) in SAPO-37, *Zeolites* **1997(b)**, *19*, 6.

M. Stöcker, D. Akporiaye e K.-P. Lillerud, Solid-state NMR investigations of AlPO-8. Its transformation from VPI-5 and interaction with water, *Appl. Catal.* **1991**, *69*, L7.

H. Sun, F. Blatter e H. Frei, Cyclohexanone from Cyclohexane and O₂ in Zeolite under Visible Light with Complete Selectivity, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6873.

R. Szostak, Nomenclature Clarification, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8201.

J. M. Thomas, Uniform Heterogeneous Catalysis: The Role of Solid-State Chemistry in their Development and Design, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1673.

J. M. Thomas, Turning Points in Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 913.

D. L. Vanoppen, D. E. De Vos, M. J. Genet, P. G. Rouxhet e P. A. Jacobs, Cobalt-Containing Molecular Sieves as Catalysts for the Low Conversion Autoxidation of Pure Cyclohexane, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 560.

D. L. Vanoppen, D. E. De Vos e P. A. Jacobs, Cation effects in the oxidation of adsorbed cyclohexane in Y zeolite: an *in situ* IR study, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 105, 1045.

K. Vinje, J. Ulan, R. Szostak e R. Gronsky, Stacking disorders in VPI-5 and AlPO₄-8 and the related loss of adsorption capacity, *Appl. Catal.* **1991**, 72, 361.

S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, R. T. Cannan e E. M. Flanigen, Aluminophosphates: a new family of molecular sieves, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.

S. T. Wilson, B. Synthesis of AlPO₄-Based Molecular Sieves, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 137.

B. M. Weckhuysen e R. A. Schoonheydt, Synthesis and chemistry of chromium in CrAPO-5 molecular sieves, *Zeolites* **1994**, 14, 360.

B. I. Whittington e J. R. Anderson, Vanadium-containing ZSM-5 zeolites: reaction between vanadyl trichloride and ZSM-5/silicalite, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3306.

F. d'Yvoire, Étude des phosphates d'aluminium et de fer trivalent. I.- L'orthophosphate neutre d'aluminium, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 1762.