



ALUMINOFOSFATOS E MAGNESOALUMINOFOSFATOS MESOPOROSOS OBTIDOS SOBRE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES

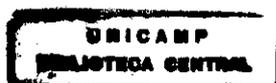
Nancy Cristina Masson

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Heloise de Oliveira Pastore

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual de Campinas como
requisito parcial à obtenção do Título de
Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

CAMPINAS
Dezembro, 2000.



Que estranha é a sina que cabe a nós, mortais!
Cada um de nós está aqui para uma temporada;
com que propósito, não se sabe [...].

Os ideais que têm iluminado meu caminho, e
repetidamente têm renovado a coragem para
enfrentar a vida com ânimo, são
a **Bondade**, a **Beleza** e a **Verdade**.

Albert Einstein
The world as I see it (1931).

Agradecimentos

À Profa. **Heloise O. Pastore** pela atenção dedicada à realização deste trabalho.

À **Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)**, em especial ao Instituto de Química, pelas boas condições de trabalho (pessoal técnico e do desenho, biblioteca, equipamentos, sala de estudos, oficinas) a mim oferecidas durante o desenvolvimento da minha pesquisa.

Ao **CNPq** pela bolsa oferecida.

À **Denise A. Masson Maiolino**, pela revisão dos originais.

A todos os professores do IQ-UNICAMP, em especial a **Celso A. Bertran, José de A. Simoni, Solange Cadore, Celso U. Davanzo, Maria do Carmo Gonçalves, Nivaldo Bacan, Pedro O. Volpe, Francisco B. T. Pessine, Raquel M. Braga e Adriana V. Rossi**, pelas discussões sempre oportunas e amigáveis.

À Prof^a. **Sonia Giubilei (FE-UNICAMP)** pela oportunidade oferecida no trabalho com ensino supletivo e, principalmente, pelo exemplo e pela persistência na Educação.

Às Prof^{as}. **Wanda de Oliveira, Sílvia H. P. Serrano e Sílvia M. L. Agostinho (IQ-USP)** por todo apoio e amizade desde o início.

À Prof^a. **Elizabete R. F. Sparapan (EESG Prof. Antônio Alves Cruz)** porque suas aulas fizeram com que eu começassem a olhar o mundo com olhos diferentes, despertando a curiosidade pela Química.

À minha família, que não entende nada do conteúdo deste trabalho, mas que me deu os alicerces necessários à realização de qualquer trabalho em minha vida.

Aos meus três mosqueteiros: **RP (Ricardo Pedro) Perinha (Lucas C. Hahn) e Função (Marcos Fernando)**, pela amizade que torna a realização de qualquer trabalho possível.

Adriana, agradeço a você em especial, pela amizade e pelo maravilhoso afilhado que você me deu – **Michel**, cuja lembrança do sorriso esteve sempre presente durante a confecção desta tese.

Fernanda & Cia (Paulo, Victor e Julia), meu "muito obrigado" por tudo, e por fazer com que eu sinta que também faço parte dessa maravilhosa família.

À **TODOS**. Porque quando começamos a desenvolver uma "tese", ficamos tão envolvidos com o trabalho às vezes que, nem sempre, damos a devida atenção àquelas pessoas que cruzam o nosso caminho. Com isso, acabamos desperdiçando raras oportunidades... Mas, quando estamos chegando ao término de tal empreitada, conseguimos perceber que a realização de tudo o que fizemos somente foi possível por causa das inúmeras colaborações, dos mais variados tipos e sob todo e qualquer aspecto.

Há alguns outros nomes que não poderia deixar de citar: Luis C. Kakimoto, Vicentina, Danilo, Claudinha, Betinha, Bete-mãe, Cristina, Lucília, Savuri, Márcia, Carla, Laís, Paulo H. Campos, Ferrão, Eder N. Rezende, Trettei, Fernando J. Maiolino, André Poeta, Jéssica, Luciano Romenius, Ernesto, Silvana, Brígida, Cláudia Martelli, Pia, Trio Virgulino, Mário (Véio), Marilene, Carolina, Artur e demais integrantes do GPMMM. Muitas coisas aprendi com vocês ao longo deste trabalho. Espero que, algum dia, consiga retribuir pelo menos um pouquinho...

Resumo

Aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos mesoporosos obtidos sobre arranjos supramoleculares

Autor: Nancy Cristina Masson

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Heloíse de Oliveira Pastore

Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP.

Palavras-chave: aluminofosfatos, magnesoaluminofosfatos, mesoporosidade

Aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos mesoporosos foram sintetizados utilizando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente direcionador de estrutura em presença de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). Foram estudados os seguintes parâmetros reacionais: concentração de agente direcionador, tempo de síntese, temperatura do tratamento hidrotérmico, ordem de adição dos reagentes, presença de agente mineralizante e influência da razão molar Mg/Al. A mesoestrutura hexagonal foi evidenciada pela presença de duas difrações bem definidas na região de 2θ , entre 2° e 5° . A mesma mesoestrutura foi observada nos aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos preparados com concentração de direcionador de, no mínimo 0,5, independentemente da concentração de cátions magnésio adicionada ao gel de síntese, dentro da faixa examinada, de 0,005 a 0,030.

Foi estudado um método de remoção da fase orgânica para desbloqueio dos canais, que não provocasse o colapso estrutural. Dentre os processos comuns descritos na literatura, a extração com água seguida da adição de etanol, a calcinação e a extração em Soxhlet em meio ácido provocaram o colapso da mesoestrutura, provavelmente devido à polimerização incompleta da matriz inorgânica. Como procedimento alternativo, foi realizada a extração em Soxhlet em meio básico, utilizando solução de n-butilamina em etanol, que foi eficiente na remoção do CTAB: houve a desorganização parcial da estrutura para tubos não paralelos, que se mantêm como tal após a calcinação para a completa remoção de resíduos do direcionador e de n-butilamina/n-butilamônio que tenham ficado ocluídos nos canais.

Os materiais foram caracterizados por análise elementar, difração de raios-X, espalhamento de raios-X em ângulos pequenos, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{31}P e ^{27}Al , microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, determinação da área específica, e adsorção de nitrogênio.

A confirmação da presença de sítios ácidos de Brønsted gerados na estrutura pela introdução dos cátions magnésio foi realizada por análise termogravimétrica (DTG) de NH_4^+ -meso-MAPO. Observou-se que o aumento do teor de magnésio na síntese resulta em um aumento no número total de sítios ácidos de Brønsted, evidenciado pelo aumento do pico de dessorção de amônia em aproximadamente 607 K a partir de amostras trocadas com amônio. Fazendo-se espectros no infravermelho após adsorção de piridina em amostras de magnesoaluminofosfato totalmente desidratado, observou-se apenas banda em 1447 cm^{-1} significando que o material desidratado possui apenas acidez de Lewis.

Abstract

Mesoporous aluminophosphates and magnesium-aluminophosphates obtained on supramolecular arrays

Author: Nancy Cristina Masson

Tutor: Dr. Heloíse de Oliveira Pastore

Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP.

Key words: aluminophosphates, magnesium-aluminophosphates, mesoporosity

Mesoporous aluminophosphates and magnesium-aluminophosphates have been synthesized with the use of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the structure-directing agent in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAOH). The influence of the concentration of the structure-directing agent, duration of synthesis, temperature of the hydrothermal treatment, order of addition of reagents, presence of mineralizing agent and influence of Mg/Al molar ratios was analyzed. A hexagonal mesostructure has been evidenced by the presence of two very well defined diffractions within the range of 2θ , between 2° and 5° . The same mesostructure was observed in the aluminophosphates and magnesium-aluminophosphates that have been prepared with a concentration of the structure-directing agent of 0.5 minimum, regardless of the concentration of magnesium added to the gel, within the range of 0.005 to 0.030 that has been studied.

A method to remove the organic phase which would not lead to the collapse of the structure, was also studied. Among the usual processes described in the literature, the extraction with water followed by the addition of ethanol, the calcination and the Soxhlet extraction in acid solutions resulted in the collapse of the mesostructure, probably because of the incomplete polymerization of the inorganic matrix. As an alternative to those procedures, the Soxhlet extraction has been conducted in the alkaline medium, with the use of a solution of ethanol/*n*-butylamine that has proved to be efficient for the removal of CTAB. It was observed the partial disorganization of the structure to non-parallel tubes which remains as such after calcination.

The products have been characterized by elemental analyses (ICP-AES), powder X-ray diffraction (XRD), small angle X-ray scattering (SAXS), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry analyses (DTG), magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (MAS-NMR) of ^{31}P and ^{27}Al ; transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) surface area and pore-size measurements by N_2 adsorption.

The confirmation of the presence of Brønsted acidic sites generated in the structure by the incorporation of magnesium in the framework has been made by thermal analyses (DTG) on NH_4^+ exchanged samples. It has been observed that the increase of the concentration of magnesium in the material determines an increase in the total amount of Brønsted acidic sites, what can be confirmed by the increase of the ammonia evolution in approximately 600K from ammonium exchanged samples. FTIR spectrum of adsorbed pyridine on a dehydrated magnesium-aluminophosphate sample showed only a band in 1447 cm^{-1} suggesting that Lewis acidity is prevalent in this type of material.

Curriculum Vitae

Nancy Cristina Masson

Dados Pessoais

Data de nascimento: 06 de setembro de 1971
Naturalidade: São Paulo – SP
Nacionalidade: Brasileira
Registro Geral: 17.731.519-2 – SSP/SP
Nome em citações bibliográficas: MASSON, N.C.

Formação

Pós-Graduação

Doutorando em Ciências pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Projeto desenvolvido entre Novembro de 1996 e Dezembro de 2000.

Mestre em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), sob orientação do Prof. Dr. Fernando Galembeck e co-orientação da Dr^a. Elizabeth Fátima de Souza. O título da dissertação é *Géis, Vidros e Compósitos de Polifosfato de Cálcio, Ferro (III) e Mistos*. Projeto desenvolvido entre Agosto de 1993 e Agosto de 1996.

Graduação

Bacharel em Química, pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). De Março de 1989 a Dezembro de 1992.

Licenciatura em Química pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). Em andamento.

Trabalhos Publicados

Anais em Congressos

MASSON, N.C.; OLIVEIRA, E.C. de; MASCARENHAS, A.J.S.; PASTORE H.O. – *Novas Rotas de Síntese para Aluminofosfatos e Magnesoaluminofosfatos Mesoporosos*. Anais do 14^o CBECIMAT, 2000.

Revistas

MASSON, N.C.; PASTORE, H.O. – *Synthesis and Characterization of Tubular Aluminophosphate Mesoporous Materials Containing Magnesium*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, no prelo.

MASSON, N.C.; SOUZA, E.F.; GALEMBECK, F. – *Calcium and Iron (III) Polyphosphate Gel Formation and Aging*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 121, 241.

Livros

GALEMBECK, F.; LIMA, E.C. de O.; BEPPU, M.M.; SASSAKI, R.M.; MASSON, N.C.; MONTEIRO, V.A.R.; SOUZA, E.F. – "Polyphosphate Nanoparticles and Gels". In: Pelizzetti, E. (ed.) - *Fine Particles Science and Technology From Micro to Nanoparticles*. Dordrecht, Kluwer, 1996, 267-279.

Trabalhos Apresentados em Congressos, Simpósios e Reuniões Científicas Internacionais

MASSON, N.C.; PASTORE, H.O. – *Synthesis and Characterization of Tubular Aluminophosphate Mesoporous Materials Containing Magnesium*. *International Symposium on Mesoporous Molecular Sieves*, Québec, Canadá, Agosto de 2000, (15).

MASSON, N.C.; FERNANDES, P.R.; CURY, R.; SILOTO, R.C. - *Gestão Interativa: Uma Experiência em Educação Continuada*. III Congresso Latino-americano de Administração da Educação. UNICAMP, Campinas, Julho de 1997, (9.2).

GALEMBECK, F.; LIMA, E.C. de O.; MASSON, N.C.; SOUZA, E.F. - *Cation Effect on Polyphosphate Gel Formation, Contraction and Swelling*. 70^o Colloid & Surface Science Symposium. Postdam, New York, Junho de 1996, (337).

GALEMBECK, F.; LIMA, E.C. de O.; BEPPU, M.M.; SASSAKI, R.M.; MASSON, N.C.; MONTEIRO, V.A.R.; SOUZA, E.F. - *Polyphosphate Nanoparticles and Gels*. Nato Advanced Research Workshop - Fine Particles Science and Technology From Micro to Nanoparticles, Itália, Julho de 1995.

Trabalhos Apresentados em Congressos, Simpósios e Reuniões Científicas Nacionais

MASSON, N.C.; OLIVEIRA, E.C. de; MASCARENHAS, A.J.S.; PASTORE, H.O. - *Novas rotas de síntese para aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos mesoporosos*. Anais do 14^o CBECIMAT, São Pedro - SP, Dezembro de 2000, (TC111-033).

KATO, L.; MASSON, N.C. - *A interdisciplinaridade da química na educação de adultos*. 1^o Simpósio Regional do Grupo de Estudos e Pesquisas em Educação de Jovens e Adultos (GEPEJA), Indaiatuba - SP, Junho de 2000, (sub-tema: Experiências no Trabalho Docente com Educação de Jovens e Adultos).

MASSON, N.C.; PASTORE, H.O. - *Efeitos dos tratamentos pós-síntese na estrutura de magnesoaluminofosfatos mesoporosos*. 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG, Maio de 2000, (QM - 098).

MASSON, N.C.; PASTORE, H.O. - *Preparação de magnesoaluminofosfatos com mesoestrutura hexagonal*. 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG, Maio de 1999, (QM - 076).

MASSON, N.C.; PASTORE, H.O. - *Preparação de aluminofosfatos mesoestruturados sobre arranjos supramoleculares*. 21^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG, Maio de 1998, (QM - 058).

MASSON, N.C.; AZEVEDO, M.M.M.; SOUZA, E.F.; LIMA, E.C. de O.; GALEMBECK, F. - *Separação de fases em sistemas polifosfato/cátions metálicos*. 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG, Maio de 1997, (FQ - 033).

MASSON, N.C.; SOUZA, E.F.; GALEMBECK, F. - *Formação e envelhecimento de géis de polifosfato de cálcio e ferro (III)*. 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG, Maio de 1996, (FQ - 088).

SILVA, M.C.V.M.; MASSON, N.C.; BEPPU, M.M.; MONTEIRO, V.A.R.; SOUZA, E.F.; GALEMBECK, F. - *Redes bicontínuas de polifosfato de alumínio e polímeros termoplásticos*. 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG, Maio de 1996, (QM - 012).

MASSON, N.C.; GALEMBECK, F. - *Géis de polifosfato de cálcio e ferro: obtenção e preparação de um composto com papel*. 18^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caxambu - MG, Junho de 1995, (QM - 056).

GALEMBECK, F.; SOUZA, E.F.; BEPPU, M.M.; LIMA, E.C. de O.; MASSON, N.C. - *Construindo novos materiais: as leis da forma e da tectônica molecular*. 18^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caxambu - MG, Junho de 1995, (MC - 009).

MASSON, N.C.; GALEMBECK, F. - *Vitrificação de um Gel de Polifosfato de Cálcio. Efeito de Polímeros Hidrossolúveis*. 1º Simpósio de Vidros. Águas de Lindóia - SP, Março de 1995.

MASSON, N.C.; SANTOS, J. dos; ESPELETA, A. de F.; BRUNS, R.E. - *Investigação fatorial da reação de corrosão do cobre*. 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caxambu - MG, Maio de 1994, (EQ - 033).

MASSON, N.C.; SILVA, J.A.F. da; AGOSTINHO, S.M.L. - *Comportamento eletroquímico do cobre em meio de ácido sulfúrico contendo íons dicromato na ausência e presença de orto-fenantrolina*. 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caxambu - MG, Maio de 1992, (IC - 095).

MASSON, N.C.; PESSOA, M.M.A.; AGOSTINHO, S.M.L. - *Efeito da natureza do oxidante e da natureza do eletrólito suporte na ação de um inibidor de corrosão: um experimento para laboratório de terceiro grau*. 1º Encontro Norte-Nordeste de Educação Química - ENNEQ - UFRPE. Recife - PE, Novembro de 1991.

MASSON, N.C.; PESSOA, M.M.A.; AGOSTINHO, S.M.L. - *Ação inibidora da orto-fenantrolina na corrosão do cobre em diferentes meios oxidantes*. VIII Semana da Química. Universidade de São Paulo (USP), São Paulo - SP, Setembro de 1991.

Comunicação Oral

MASSON, N.C.; PASTORE, H.O. - *Preparação de aluminofosfatos mesoestruturados sobre arranjos supramoleculares*. Sessão Coordenada de Química de Materiais realizada no dia 28 de maio de 1998 na 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas - MG.

Experiência Profissional

Docente no Programa de Educação Continuada PEC/UNICAMP/Secretaria do Estado da Educação/PNUD, no sub-projeto *Capacitação de Escolas e Professores para o Uso do Laboratório de Ensino de Química*. Carga horária equivalente a 96 (noventa e seis) horas, de Fevereiro de 1997 a Outubro de 1998.

Docente Voluntária de Química no PROJETO EDUCATIVO DE INTEGRAÇÃO SOCIAL, ministrando aulas para supletivo abordando tópicos relacionados ao conteúdo da primeira série do Ensino Médio. Trabalho desenvolvido sob a orientação da Prof. Sônia Giubilei (Faculdade de Educação - UNICAMP), do primeiro semestre de 1996 ao segundo semestre de 1999.

Auxiliar Didático na disciplina de Química Analítica Instrumental no curso de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), no segundo semestre de 1996, sob a orientação do Prof. Dr. Luiz Manoel Aleixo.

Auxiliar Didático na disciplina de Química Aplicada no curso de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), no segundo semestre de 1995, sob a orientação da Profª. Drª. Maria do Carmo Gonçalves.

Docente de Química na Escola Estadual de Segundo Grau Professor Manuel Ciriádão Buarque - DRECAP 3, São Paulo, ministrando aulas para a primeira e a segunda série do Ensino Médio, de Fevereiro a Julho de 1993.

Lista de Tabelas

Tabela		Página
1	Acrônimos de aluminofosfatos.	7
2	Parâmetros de síntese de cada amostra de aluminofosfato preparada utilizando isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio, sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico a 343 K (.00).	22
3	Parâmetros de síntese dos magnesoaluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico a 343 K (.00).	24
4	Avaliação do grau de organização de amostras de aluminofosfatos sintetizadas com diferentes razões r, Série II, à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00).	37
5	Avaliação do grau de organização das amostras de aluminofosfatos sintetizadas com razões r = 1,00 e com diferentes ordens de adição dos reagentes, Série II, à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00).	40
6	Avaliação do grau de organização das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas com diferentes concentrações de CTAB no meio reacional, Série II: à temperatura ambiente (.a), e sob tratamento hidrotérmico (.00).	45
7	Avaliação do grau de organização dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com razão $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e diferentes razões z (Mg/Al) à temperatura ambiente (.a), e sob tratamento hidrotérmico (.00).	49
8	Avaliação do grau de organização das amostras dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com razão $CTAB/(Al+Mg) = 0,50$ e diferentes razões z (Mg/Al) à temperatura ambiente (.a), e sob tratamento hidrotérmico (.00).	52
9	Avaliação do grau de organização das amostras dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com razão $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$, z = 0,020 e diferentes valores de pH à temperatura ambiente (.a), e sob tratamento hidrotérmico (.00), Série II de sínteses.	68
10	Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria da amostra 107 sintetizada com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e z = 0, sob tratamento hidrotérmico submetidos a extração em meio básico com diferentes concentrações de n-butilamina.	66

Tabela		Página
11	Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria das amostras de aluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00) com diferentes razões r, Série II de sínteses.	73
12	Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00) com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50 e com diferentes razões z, Série II de sínteses.	74
13	Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizados à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00) com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e com diferentes razões z, na Série I de sínteses.	76
14	Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00) com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e com diferentes razões z, na Série II de sínteses.	79
15	Análise elementar dos aluminofosfatos.	81
16	Razão P/Al (y) das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50, nas duas séries de sínteses.	83
17	Razão P/Al (y) das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00, nas duas séries de sínteses, à temperatura ambiente.	84
18	Razão P/Al (y) das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00, nas duas séries de sínteses sob tratamento hidrotérmico.	85
19	Distâncias de ligação calculadas para alguns aluminofosfatos microporosos isomorficamente substituídos.	87
20	Resultados da análise textural de aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos calcinados.	100

Lista de Figuras

Figura		Página
1	<i>Classificação das peneiras moleculares segundo a sua composição.</i>	4
2	<i>Mecanismos de introdução de substituição isomórfica em aluminofosfatos, onde X representa elementos trivalentes como, por exemplo, Al³⁺ ou Ga³⁺.</i>	6
3	<i>Natureza dual dos sítios ácidos de Brønsted nos MeAPOs.</i>	9
4	<i>Classificação dos materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos em função do diâmetro de poro.</i>	14
5	<i>Estruturas pertencentes à família M41S.</i>	15
6	<i>Fluxograma de síntese de aluminofosfatos, Série I.</i>	20
7	<i>Perfis de difração de raios-X característicos das mesoestruturas obtidas dos materiais da família M41S.</i>	31
8	<i>Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma de raios-X: I mesoestrutura hexagonal e II poros não paralelos.</i>	32
9	<i>Difratogramas de raios-X de aluminofosfatos sintetizados com diferentes concentrações de CTAB (r) no meio reacional: (A) à temperatura ambiente (B) sob tratamento hidrotérmico, Série II de sínteses.</i>	36
10	<i>Difratogramas de raios-X de aluminofosfatos sintetizados com diferentes tempos de reação à temperatura ambiente, Série I.</i>	38
11	<i>Difratogramas de raios-X de aluminofosfatos sintetizados com r = 1,00, com diferentes ordens de adição dos reagentes: (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico, Série II. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (X).</i>	39
12	<i>Difratogramas de raios-X do aluminofosfato sintetizado com r = 0,11 a 343 K e a 393 K, Série II. Nos difratogramas os sinais referentes aos poros não paralelos estão marcados com (■); com (°) estão marcados os sinais indicativos da presença de fase lamelar, e com (x), os sinais referentes à presença de fase cristalina.</i>	41

Figura		Página
13	<i>Difratogramas de raios-X dos aluminofosfatos sintetizados com diferentes razões CTAB/Al (r), sem ácido fluorídrico (s = 0), Série II (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase hexagonal pobremente organizada estão marcados com (▲); com (•), estão marcados os sinais indicativos da presença de fase lamelar, e com (X), os sinais indicativos da presença de fase cristalina.</i>	42
14	<i>Difratogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com diferentes concentrações de CTAB no meio reacional, Série II: (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico.</i>	44
15	<i>Difratogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00: (A), à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico, Série I. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (X).</i>	46
16 (A)	<i>Difratogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, à temperatura ambiente, Série II. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (X).</i>	47
16 (B)	<i>Difratogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, sob tratamento hidrotérmico, Série II. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (X).</i>	48
17	<i>Difratogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 0,50, Série II: (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico. Nos difratogramas os sinais marcados com (*) são sinais fantasmas.</i>	51
18	<i>Difratogramas de raios-X dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, Série II: (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico.</i>	53
19	<i>Difratogramas de raios-X do magnesoaluminofosfato 097 sintetizado com CTAB/(Al+Mg) = 0,50 e z = 0,015, sob tratamento hidrotérmico, Série II: (00) recém-sintetizado, e (00.02) calcinado sob argônio e oxigênio, sem nenhum tratamento prévio de remoção do agente direcionador.</i>	56
20	<i>Difratogramas de raios-X do magnesoaluminofosfato 080 sintetizado com CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e z = 0,030, à temperatura ambiente, Série I, submetido a diferentes tipos de tratamento para a remoção do agente direcionador utilizado na síntese: (___) recém-sintetizado, (___) extração em água e etanol; (___) extração com solução etanol/heptano/ácido clorídrico; (___) troca iônica com solução de NaCl, e (___) troca iônica com solução de NH₄Cl. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (X).</i>	58

Figura		Página
21	<i>Espectros no infravermelho do magnesoaluminofosfato 080 sintetizado com CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e z = 0,030, à temperatura ambiente, Série I, submetido a diferentes tipos de tratamento para a remoção do agente direcionador utilizado na síntese: (__) recém-sintetizada, (__) extração em água e etanol; (__) extração com solução etanol/heptano/ácido clorídrico; (__) troca iônica com solução de NaCl, e (__) troca iônica com solução de NH₄Cl. Os símbolos (*) indicam as bandas características de CTAB.</i>	59
22	<i>Curvas termogravimétricas do magnesoaluminofosfato 080 sintetizado com CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e z = 0,030, à temperatura ambiente, Série I, submetido a diferentes tipos de tratamento para a remoção do direcionador utilizado na síntese: (__) recém-sintetizado; (__) extração em água e etanol; (__) extração com solução etanol/heptano/ácido clorídrico; (__) troca iônica com solução de NaCl, e (__) troca iônica com solução de NH₄Cl. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.</i>	60
23	<i>Derivadas das curvas termogravimétricas do magnesoaluminofosfato 080 sintetizado com CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e z = 0,030, à temperatura ambiente, Série I, submetido a diferentes tipos de tratamento para a remoção do direcionador utilizado na síntese: (__) recém-sintetizado, (__) extração em água e etanol; (__) extração com solução etanol/heptano/ácido clorídrico; (__) troca iônica com solução de NaCl, e (__) troca iônica com solução de NH₄Cl. Velocidade de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.</i>	61
24	<i>Difratogramas de raios-X do aluminofosfato 107 sintetizado com r = 1,00, sob tratamento hidrotérmico, Série II: (a) recém-sintetizado, e submetido a extração do direcionador com solução n-butilamina/etanol com diferentes concentrações: (b) 0,1 mol dm⁻³ (c) 0,3 mol dm⁻³ e (d) 0,5 mol dm⁻³ por 30 h.</i>	64
25	<i>Curvas termogravimétricas do aluminofosfato 107 sintetizado com r = 1,0, Série II, sob tratamento hidrotérmico (__) recém-sintetizado, e submetido à extração em meio básico com solução etanólica de n-butilamina com concentração: (__) 0,1 mol dm⁻³, (__) 0,3 mol dm⁻³, e (__) 0,5 mol dm⁻³. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.</i>	65
26	<i>Derivadas das curvas termogravimétricas do aluminofosfato 107 sintetizado com r = 1,00, Série II, sob tratamento hidrotérmico (__) recém-sintetizado, e submetido à extração em meio básico com solução etanólica de n-butilamina com concentração: (__) 0,1 mol dm⁻³, (__) 0,3 mol dm⁻³, e (__) 0,5 mol dm⁻³. Velocidade de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.</i>	65
27 (A)	<i>Difratogramas de raios-X dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, com diferentes teores de cátions magnésio adicionados à síntese, sob tratamento hidrotérmico – Série I, submetidos à remoção do direcionador por extração com solução de n-butilamina/etanol (0,5 mol dm⁻³). Nos difratogramas os sinais marcados com (*) são sinais fantasmas.</i>	67

Figura		Página
27 (B)	<i>Difratogramas de raios-X dos magnesioaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, com diferentes teores de cátions magnésio adicionados à síntese, à temperatura ambiente – Série II, submetidos à remoção do direcionador por extração com solução de n-butilamina/etanol (0,5 mol dm⁻³).</i>	67
27 (C)	<i>Difratogramas de raios-X dos magnesioaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, com diferentes teores de cátions magnésio adicionados à síntese: sob tratamento hidrotérmico – Série II, submetidos à remoção do direcionador por extração com solução de n-butilamina/etanol (0,5 mol dm⁻³).</i>	68
28	<i>Difratogramas de raios-X do aluminofosfato preparado com r = 1,00 (104) sob tratamento hidrotérmico, (a) recém-sintetizado; (b) extraído com solução de n-butilamina/etanol (0,5 mol dm⁻³), e (c) extraído com solução de n-butilamina/etanol e calcinado.</i>	69
29	<i>Difratogramas de raios-X do magnesioaluminofosfato preparado com CTAB/(Al+Mg) = 0,50 e z = 0,015 (097) sob tratamento hidrotérmico: (a) recém-sintetizado; (b) extraído com solução de n-butilamina/etanol (0,5 mol dm⁻³) e (c) extraído com solução de n-butilamina/etanol e calcinado.</i>	69
30 (A)	<i>Difratogramas de raios-X do magnesioaluminofosfato preparado à temperatura ambiente com CTAB/(Al+Mg) = 1,04 e z = 0,030 (116): (a) recém-sintetizado; (b) extraído com solução de n-butilamina/etanol (0,5 mol dm⁻³), e (c) extraído com solução de n-butilamina/etanol e calcinado.</i>	70
30 (B)	<i>Difratogramas de raios-X do magnesioaluminofosfato preparado sob tratamento hidrotérmico com CTAB/(Al+Mg) = 1,04 e z = 0,030 (116): (a) recém-sintetizado; (b) extraído com solução de n-butilamina/etanol (0,5 mol dm⁻³), e (c) extraído com solução de n-butilamina/etanol e calcinado.</i>	70
31	<i>Perfis de perda de massa dos aluminofosfatos sintetizados com diferentes razões r, Série II, (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico: () r = 0,11; () r = 0,25; () r = 0,50, e () r = 1,00. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.</i>	72
32	<i>Curvas de análise termogravimétrica do magnesioaluminofosfato 097.00 preparado com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50, z = 0,015, Série II: (A) recém-sintetizado, e (B) extraído em meio básico, com solução n-butilamina/etanol 0,5 mol dm³. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.</i>	75
33	<i>Curvas de análise termogravimétrica de magnesioaluminofosfatos sintetizados com diferentes teores de magnésio, Série II: (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.</i>	77/78

Figura		Página
34	Curvas de análise termogravimétrica do magnesioaluminofosfato 096.00 preparado com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e $z = 0,020$, Série II: (A) recém-sintetizado e (B) extraído em meio básico. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.	80
35	Fração molar de cátions magnésio nos magnesioaluminofosfatos da Série I (●) e da Série II (◆) de sínteses, preparados com CTAB/(Al+Mg) = 0,50, sob tratamento hidrotérmico e (♦) à temperatura ambiente, em função da fração molar de cátions magnésio na mistura reacional, à temperatura ambiente e sob tratamento hidrotérmico, em que $X_{Mg} = [n_{Mg}/(n_{Mg} + n_{Al} + n_p)]$.	83
36	Fração molar de cátions magnésio dos magnesioaluminofosfatos da Série I (●) e da Série II (◆) de sínteses, preparados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00 em função da fração molar de cátions magnésio na mistura reacional, à temperatura ambiente, em que $X_{Mg} = [n_{Mg}/(n_{Mg} + n_{Al} + n_p)]$.	84
37	Fração molar de cátions magnésio dos magnesioaluminofosfatos da Série I (●) e da Série II (◆) de sínteses, preparados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, em função da fração molar de cátions magnésio na mistura reacional, sob tratamento hidrotérmico, em que $X_{Mg} = [n_{Mg}/(n_{Mg} + n_{Al} + n_p)]$.	85
38	Espectros de RMN de sólidos ^{31}P dos magnesioaluminofosfatos e aluminofosfato preparados na Série I de sínteses, com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, e diferentes teores de cátions magnésio adicionados à mistura reacional, (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico. Os sinais (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Bruker AC 300 P.	88
39	Espectros de RMN de ^{27}Al dos magnesioaluminofosfatos e aluminofosfato preparados na Série I de sínteses, com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, e diferentes teores de cátions magnésio adicionados à mistura reacional, (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico. Os sinais (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Bruker AC 300 P.	89
40	Espectros de RMN de sólidos de ^{31}P (A) e de ^{27}Al (B) do aluminofosfato 121.00 preparado na Série II de sínteses: (a) recém-sintetizado, (b) extraído em meio básico, e (c) calcinado após a extração em meio básico. Os sinais marcados com (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Varian Inova 500.	91
41	Espectros de RMN de sólidos de ^{31}P (A) e de ^{27}Al (B) do magnesioaluminofosfato 097.00 preparado na Série II de sínteses: (a) recém-sintetizado, (b) extraído em meio básico, e (c) calcinado após a extração em meio básico. Os sinais marcados com (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Varian Inova 500.	92

Figura		Página
42	<i>Espectros de RMN de sólidos de ^{31}P (A) e de ^{27}Al (B) do magnesoaluminofosfato 116.00 preparado na Série II de sínteses: (a) recém-sintetizado, (b) extraído em meio básico, e (c) calcinado após a extração em meio básico. Os sinais marcados com (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Varian Inova 500.</i>	92
43	<i>Micrografias obtidas por MEV de aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos preparados na Série I de sínteses: (a) e (b) amostra de aluminofosfato 051.00 ($r = 1,00$); (c) e (d) do magnesoaluminofosfato 073.00 ($r = 1,01$ e $z = 0,005$), e (e) e (f) do magnesoaluminofosfato 080.00 ($r = 1,03$ e $z = 0,030$). Equipamento utilizado: Jeol – Field Emission Scanning Electron Microscope JSM – 634 OF.</i>	95
44	<i>Micrografias obtidas por MEV do magnesoaluminofosfato 080 preparado na Série I de sínteses à temperatura ambiente ($z = 0,030$): (A) fibra isolada, (B) mapeamento de alumínio, e (C) mapeamento de fósforo, realizados por EDS.</i>	96
45	<i>Micrografias obtidas por MEV do aluminofosfato 107.00 preparado na Série II de sínteses com $r = 1,00$: (A) recém-sintetizado; (B) extraído com solução de <i>n</i>-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), e (C) extraído com solução de <i>n</i>-butilamina/etanol e calcinada. Equipamento utilizado: Microscópio Jeol JSM T300.</i>	96
46	<i>Micrografias obtidas por MEV do magnesoaluminofosfato 097.00 preparado na Série II de sínteses, com $\text{CTAB}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0,51$ e $z = 0,015$: (A) recém-sintetizado; (B) extraído com solução de <i>n</i>-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), e (C) extraído com solução de <i>n</i>-butilamina/etanol e calcinada. Equipamento utilizado: Microscópio Jeol JSM T300.</i>	97
47	<i>Exemplos de padrões de MET de mesoestruturas: (A) hexagonal de um MCM-41 e (B) lamelar de um aluminofosfato.</i>	98
48	<i>(A) Difratograma de raios-X, e (B) micrografia de transmissão eletrônica, obtidos para a amostra 097.00 ($r = 0,51$ e $z = 0,015$, Série II) após extração do direcionador em meio básico, seguida de calcinação.</i>	99
49	<i>Isotermas de adsorção física de nitrogênio para aluminofosfatos sintetizados com razão $r = 0,50$ (098) e com razão $r = 1,00$ (104), Série II, sob tratamento hidrotérmico após remoção do direcionador por extração em meio básico e posterior calcinação. Os símbolos (●, ●) indicam adsorção, e os (○, ○) indicam dessorção. Amostras desgaseadas a 298 K, por cerca de 90 h, até pressão residual de 10^{-4} Pa.</i>	101

Figura		Página
50	<i>Isotermas de adsorção física de nitrogênio para magnesoaluminofosfato sintetizado com razão ($r = 1,01$) (118) Série II, sob tratamento hidrotérmico após remoção do direcionador por extração em meio básico e posterior calcinação. Os símbolos (●) indicam adsorção, e os (○) indicam dessorção. Amostra desgaseada a 298 K, por cerca de 144 h, até pressão residual de 10^{-4} Pa.</i>	102
51	<i>Isoterma de adsorção física de nitrogênio para magnesoaluminofosfato sintetizado com razão $r = 0,51$ (119) Série II, à temperatura ambiente após remoção do direcionador por extração em meio básico e posterior calcinação. Os símbolos (●) indicam adsorção, e os (○) indicam dessorção. Amostra desgaseada a 298 K, por cerca de 96 h, até pressão residual de 10^{-4} Pa.</i>	103
52	<i>Derivadas das curvas termogravimétricas do aluminofosfato 098.00 (linha pontilhada), e dos magnesoaluminofosfatos 113.00 ($z = 0,005$) (linha tracejada) e 097.00 ($z = 0,015$) (linha contínua), sintetizados com razão $CTAB/(Al+Mg) = 0,50$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de argônio.</i>	104
53	<i>Tipos de sítios encontrados nos magnesoaluminofosfatos: (A) sítios ácidos fracos, (B) sítios do tipo hidroxila em ponte, e (C) sítios distorcidos.</i>	105
54	<i>Resultado da subtração da derivada da curva termogravimétrica do aluminofosfato das derivadas das curvas termogravimétricas dos magnesoaluminofosfatos 113.00 ($z = 0,005$) (linha tracejada) e 097.00 ($z = 0,015$) (linha contínua), sintetizados com razão $r = 0,51$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de argônio.</i>	106
55	<i>Derivadas das curvas termogravimétricas do aluminofosfato 104.00 ($z = 0$), e dos magnesoaluminofosfatos 122.00 ($z = 0,005$), 126.00 ($z = 0,020$) e 116.00 ($z = 0,030$), sintetizados com razão $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de argônio.</i>	107
56	<i>Espectros no infravermelho da pastilha de magnesoaluminofosfato 119.a ($z = 0,015$, $CTAB/(Al+Mg)=0,50$): 1 após 24 h sob vácuo (aproximadamente 10^{-5} Torr), à temperatura ambiente; 2 após 72 h a 323 K, e 108 h a 373 K, para desidratação; 3 após a inserção de piridina; 4 após tratamento térmico em vácuo estático de 13 h a 323 K em presença de piridina, e 5 após vácuo dinâmico de 2 h, à temperatura ambiente, depois da inserção de piridina.</i>	109
57	<i>Espectros diferença obtidos da Figura 56.</i>	110

Lista de Esquemas

Esquema		Página
1	<i>Polimerização da rede inorgânica durante a extração do agente direcionador de síntese em meio básico.</i>	62
2	<i>Troca iônica durante a extração do agente direcionador de síntese em solução alcoólica de n-butilamina.</i>	63
3	<i>Interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.</i>	108

Lista de Apêndices e Anexos

Apêndice		Página
1	Cálculo da avaliação do grau de organização das amostras de aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos sintetizadas.	121
2	Análise elementar dos magnesoaluminofosfatos preparados.	125

Anexo		Página
1	Sínteses de aluminofosfatos utilizando dodecilamina como agente direcionador de estrutura e bohemita como fonte de alumínio.	129

Índice Geral

Lista de Tabelas	xvii
Lista de Figuras	xix
Lista de Esquemas	xxvi
Lista de Apêndices e Anexos	xxvii
Introdução	1
1. Fosfatos	1
1.1 Fosfatos de alumínio	2
2. Peneiras moleculares – características gerais	3
3. Peneiras moleculares – aluminofosfatos	5
3.1 Magnesoaluminofosfatos microporosos	8
3.2 Aplicações de aluminofosfatos microporosos	9
3.2.1 Aplicações não catalíticas	10
3.2.2 Aplicações catalíticas	10
3.2.2.1 Catálise ácida	10
3.2.2.2 Catálise redox	11
4. Peneiras moleculares mesoporosas	13
5. Aluminofosfatos mesoporosos	16
Objetivos	19
Parte experimental	20
1. Sínteses de aluminofosfatos	20
1.1 Série I	20
1.2 Série II	22
2. Sínteses de magnesoaluminofosfatos	23
3. Tratamentos pós-síntese	25
3.1 Extração do agente direcionador	26

3.2 Calcinação	27
4. Caracterização	27
4.1 Análise elementar (AE)	27
4.2 Difractometria de raios-X (DRX)	27
4.3 Espalhamento de raios-X em ângulos pequenos (SAXS)	28
4.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	28
4.5 Análise termogravimétrica (TGA)	28
4.6 Ressonância magnética nuclear (RMN) de sólidos de ^{31}P e ^{27}Al	29
4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
4.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	29
4.9 Área específica	30
4.10 Adsorção de nitrogênio	30
Resultados e discussões	31
1. Estudo das condições de síntese	33
1.1 Aspectos gerais	33
1.2 Razão r (CTAB/Al)	35
1.3 Tempo de reação à temperatura ambiente (r = 0,25)	38
1.4 Ordem de adição dos reagentes (r = 1,00)	38
1.5 Temperatura de reação (r = 0,11)	40
1.6 Influência do mineralizador	41
1.7 Adição de cátions magnésio à síntese	43
1.7.1 Influência da razão (CTAB/Al+Mg)	43
1.7.2 Adição de cátions magnésio à síntese com razão (CTAB/Al+Mg) = 1,00	45
1.7.3 Adição de cátions magnésio à síntese com razão (CTAB/Al+Mg) = 0,50	50
1.7.4 Influência do pH	52
2. Remoção do agente direcionador de síntese	55
3. Caracterizações	71
3.1 Análise térmica	71

3.1.1 Aluminofosfatos	71
3.1.2 Magnesoaluminofosfatos preparados com razão (CTAB/Al+Mg) = 0,50	73
3.1.3 Magnesoaluminofosfatos preparados com razão (CTAB/Al+Mg) = 1,00	76
3.2 Análise elementar	81
3.2.1 Aluminofosfatos	81
3.2.2 Magnesoaluminofosfatos	82
3.3 Ressonância magnética de sólidos (RMN)	86
3.4 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão	93
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	94
3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	97
3.5 Análise textural	100
4. Identificação dos sítios ácidos	104
Conclusões	111
Referências Bibliográficas	113

Introdução

1. Fosfatos

Os materiais inorgânicos possuem importantes e numerosas aplicações na tecnologia moderna, de acordo com a sua estrutura, composição e propriedades. Dentre esses materiais podemos destacar os fosfatos, pois são de fácil obtenção e apresentam propriedades únicas. São encontrados em grande quantidade na natureza, tanto na forma de minerais como na de biomateriais, sendo uma excelente fonte de materiais inorgânicos em função de algumas características pouco comuns como por exemplo [1]:

- (i) existem na forma de monômeros, oligômeros e polímeros de cadeias abertas ou fechadas;
- (ii) formam uma grande variedade de géis, de sólidos cristalinos, e de sólidos vítreos resistentes à cristalização;
- (iii) são constituintes de organismos vivos, sendo desprovidos de toxicidade intrínseca;
- (iv) seu descarte pode ser feito no próprio solo, exceto no caso de fosfatos de metais pesados, e
- (v) são de fácil reciclagem devido à sua utilidade como fertilizantes.

Os fosfatos possuem aplicações em diversas áreas, e seus principais usos comerciais e industriais (em termos mundiais) são os seguintes [2, 3, 4]:

- ✓ 85 % para fertilizantes, tais como superfosfatos, e fosfato de amônio;
- ✓ 5 % adicionados a detergentes ("cargas", principalmente tripolifosfato de sódio em detergentes em pó, e pirofosfato de sódio em preparados líquidos);
- ✓ 3 % usados na indústria de alimentos para dar gosto ácido a refrigerantes (pH 2), a certas cervejas, e como emulsionante em queijos industrializados, leite em pó, molhos, entre outros;
- ✓ 2,5 % no tratamento de metais: (a) para protegê-los da corrosão, mergulhando o metal quente em ácido fosfórico, ou aquecendo o ácido a 363-368 K; (b) na limpeza de metais, isto é na remoção de cascas e óxidos da superfície de ferro e aço mergulhando-os em um banho ácido, e (c) polimento de imersão de peças de alumínio;

-
- ✓ 1 % para usos industriais como o tratamento de águas duras (Calgon e Na_3PO_4) e remoção de H_2S de gases, principalmente na indústria do petróleo (K_3PO_4);
 - ✓ 1 % na fabricação de sulfetos de fósforo (para a indústria de fósforos de segurança);
 - ✓ 1 % encontra emprego na fabricação de compostos organofosforados: plastificantes (fosfato de triarila), inseticidas (fosfato de trietila) e aditivos para a gasolina (fosfato de tritoluila);
 - ✓ 1 % é empregado em produtos farmacêuticos, como em dentifrícios ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ em pastas fluoretadas), e em certos fermentos químicos ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que é ligeiramente ácido, misturado com o NaHCO_3), e
 - ✓ 0,5 % em tecidos a prova de fogo (fosfato de amônio e “fosfato de uréia”, $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$).

1.1 Fosfatos de alumínio

Fosfatos de alumínio existem em muitas formas diferentes com variação de estequiometria, estrutura e propriedades, formando um sistema muito interessante. Noventa e dois dos 300 minerais de fosfatos conhecidos contêm alumínio.

Devido ao fato de tanto o fósforo quanto o silício formarem unidades tetraédricas, respectivamente $[\text{PO}_4]^{3-}$ e $[\text{SiO}_4]^{4-}$, existem muitas similaridades estruturais entre as fases densas de aluminofosfatos (AlPO_4) e as de sílica (SiO_2). As fases densas de AlPO_4 existem em todas as formas polimórficas estruturais que a sílica apresenta, como o quartzo, a cristobalita e a tridimita. Cada fase polimorfa de AlPO_4 , contém quantidades equimolares de Al e de P, em coordenação tetraédrica com o oxigênio.

A síntese hidrotérmica da forma AlPO_4 , análoga a do quartzo, chamada berlinita, foi descrita várias vezes na literatura, e essas sínteses são usualmente realizadas em condições ácidas (na presença de excesso de H_3PO_4) e a temperaturas superiores a 423 K [5, 6]. Vários hidratos de AlPO_4 têm sido preparados hidrotérmicamente sob condições mais suaves, usualmente a pH baixos e em temperaturas por volta de 373 K [7]. Os hidratos preparados incluem as formas sintéticas de $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (metavariscita e variscita) e seus hidratos derivados (designados de H1 a H6) [5]. Para todos os hidratos há o relato de a transformação nas fases densas de AlPO_4 por calcinação a temperaturas por volta de 873 K.

Variedades poliméricas de fosfato de alumínio encontram importantes aplicações em

cimentos aglutinantes e refratários devido à formação de polímeros a partir de desidratação, dando origem, no final, a poli ou metafosfatos, ou ainda AlPO_4 . A berlinita, a variscita, a metavariscita e os hidratos H1 a H6 são importantes para a indústria de fertilizantes [8]. Os fosfatos de alumínio também têm sido usados como suporte de catalisadores para diversas reações [9].

O número de membros da família de aluminofosfatos teve um aumento considerável com o descobrimento das peneiras moleculares baseadas em aluminofosfatos, sintetizadas a partir de géis na presença de aminas orgânicas e sais de amônio quaternário. As primeiras sínteses desse novo tipo de peneira molecular foram realizadas com base nos métodos de preparação das peneiras moleculares de silicatos sob condições hidrotérmicas, usando agentes orgânicos que já tinham sido utilizados nas sínteses de peneiras moleculares conhecidas até então. O intervalo de pH para tais sínteses varia de 3 a 10, em contraste com o pH empregado nas sínteses de fases densas ($\text{pH} < 3$) ou de peneiras moleculares de silicato ($\text{pH} > 10$). Os produtos contêm tipicamente Al e P em coordenação tetraédrica [10].

2. Peneiras moleculares – características gerais

As peneiras moleculares constituem uma família de materiais porosos que possuem a capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino [11]. Essa propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas. Esses materiais podem ser obtidos em diversas composições e, geralmente, são formados pela união dos átomos formadores da estrutura ao redor de um agente direcionador, que pode ser um sal, um cátion hidratado, uma molécula orgânica, ou de um arranjo de moléculas orgânicas – os chamados arranjos supramoleculares, que formam os canais e as cavidades.

Os zeólitos naturais ou sintéticos são apenas um ramo dessa família, caracterizados por serem constituídos por átomos de Al, Si e O. Mas são os mais importantes, com ampla aplicação industrial, como aditivos de detergentes em substituição aos fosfatos, na adsorção seletiva de poluentes e como catalisadores em processos petroquímicos (no craqueamento catalítico, hidrocrackeamento e isomerização de alcanos e xilenos), e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 \AA [12].

A estrutura dos zeólitos é construída a partir de tetraedros TO_4 (onde $T = \text{Si, Al}$) que se encadeiam tridimensionalmente formando os canais e/ou cavidades, cujas dimensões são da ordem de alguns angstroms. A introdução de alumínio na estrutura desses materiais gera um

desbalanceamento de carga que é compensado por cátions diversos. Além disso, no interior da estrutura encontram-se moléculas de água que possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação. Essa rede porosa é também responsável pela elevada superfície específica interna dos zeólitos [11].

Quando o cátion de compensação é o próton (H^+), o zeólito possui acidez de Brønsted. O número de sítios ácidos e sua força respectiva podem ser modulados variando-se a razão Si/Al.

O conjunto dessas propriedades é extremamente interessante do ponto de vista catalítico, pois tais materiais atuam imobilizando cada molécula de um dado substrato na posição apropriada a fim de romper somente a ligação química necessária para formar o produto esperado, sendo assim catalisadores com altíssima atividade e seletividade absoluta [13].

Para se ter uma idéia de quão diversificada encontra-se esta área no momento, a Figura 1, a seguir, apresenta uma classificação possível para a família das peneiras moleculares segundo a sua composição [14].

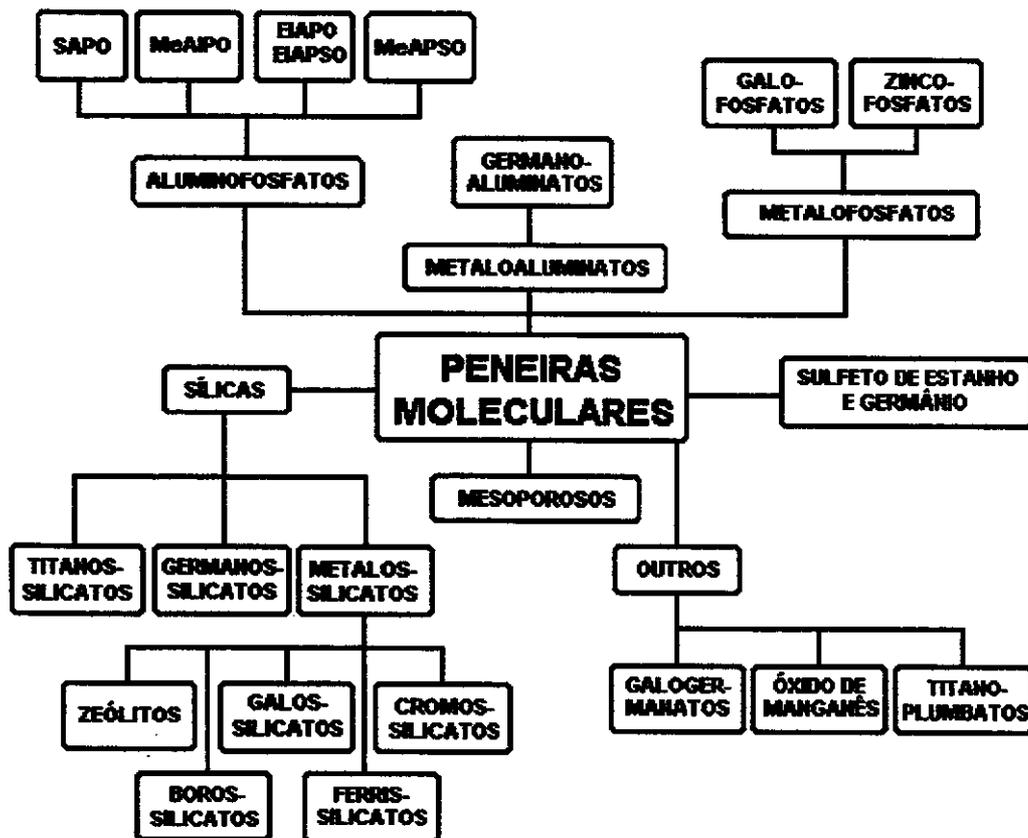


Figura 1. Classificação das peneiras moleculares segundo a sua composição.

As diferentes famílias são obtidas pela incorporação ou substituição de diferentes cátions na estrutura – o que torna tais sistemas muito interessantes, pois essas substituições podem gerar centros ativos com diferentes forças ácidas podendo ocasionar variações na atividade e seletividade do catalisador.

3. Peneiras moleculares - aluminofosfatos

A divulgação do descobrimento das peneiras moleculares baseadas em aluminofosfatos ocorreu em 1982 [15]. São sintetizadas a partir de um gel formado pela fonte de alumínio, normalmente dispersa em água, em quantidade equimolar de ácido fosfórico ao qual se adiciona um composto orgânico (geralmente uma amina ou um cátion de amônio quaternário). Na maioria das vezes, o gel é envelhecido antes de ser submetido a tratamento hidrotérmico para cristalização, sob pressão autógena, por período de 4 a 48 h, a temperaturas que podem variar de 373 K a 473 K. Depois de filtrado, o sólido é submetido à calcinação para remoção do composto orgânico [15].

Os aluminofosfatos microporosos possuem estruturas tridimensionais formadas por tetraedros AlO_4 e PO_4 alternados. No tetraedro AlO_4 , o átomo de alumínio que tem valência 3 está ligado a quatro átomos de oxigênio, então este tetraedro possui uma carga negativa. No tetraedro PO_4 , o átomo de fósforo que é pentavalente e se encontra também ligado a quatro átomos de oxigênio, possui uma carga positiva. Com a ligação dos tetraedros para a formação da rede inorgânica obtém-se uma estrutura eletricamente neutra (Figura 2 – parte central) e, por isso, os aluminofosfatos não apresentam as propriedades de troca iônica e acidez de Brønsted características dos zeólitos, mas demonstram boa capacidade adsortiva e acidez fraca, resultante de defeitos na rede cristalina. Por isso, os AIPOs ficariam limitados à utilização como suportes de catalisador e a reações que exigissem sítios ácidos fracos e a adsorventes [16]. Com isso, grandes esforços foram empreendidos na tentativa de melhorar a acidez dos AIPOs. As rotas mais bem sucedidas foram aquelas baseadas na introdução de heteroelementos na rede dos AIPOs, via substituição isomórfica (isto é, substituição de um elemento da rede por outro com mesma geometria), dando origem aos aluminofosfatos com diferentes elementos incorporados.

Essa substituição não é um processo trivial por dois aspectos: primeiro, pela presença de dois tipos de átomos que são suscetíveis à substituição e, segundo, pela possibilidade de se

alcançar uma coordenação maior que a tetraédrica, específica para sítios de alumínio. Existem três mecanismos possíveis para a substituição isomórfica de aluminofosfatos:

- substituição dos átomos de alumínio (I_a, I_b e I_c);
- substituição dos átomos de fósforo (II_a e II_b), e
- substituição parcial dos átomos de alumínio e de fósforo [17].

Estes mecanismos estão descritos na Figura 2:

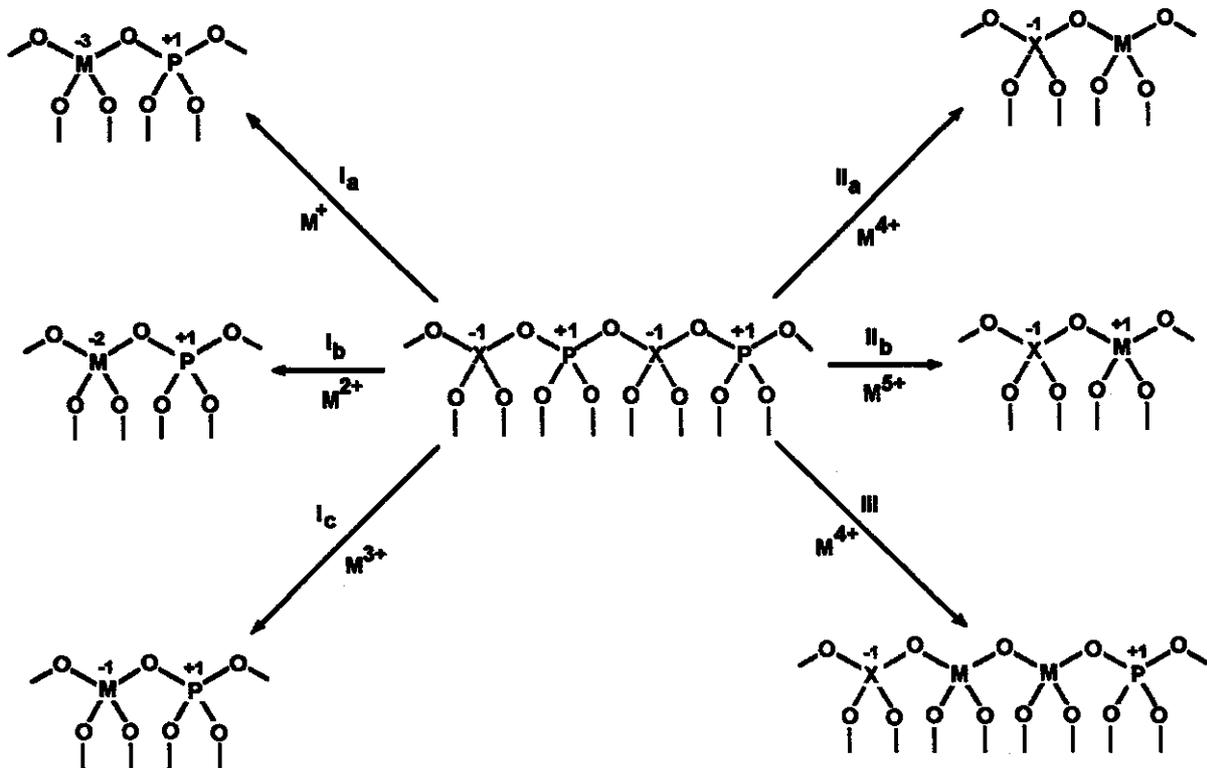


Figura 2. Mecanismos de introdução de substituição isomórfica em aluminofosfatos, onde X representa elementos trivalentes como, por exemplo, Al^{3+} ou Ga^{3+} [17].

Substituições isomórficas através de I_a, I_b ou II_a criam redes aniônicas que, no material recém-sintetizado, são balanceadas por um cátion orgânico. Elementos que ocorrem na síntese em dois estados de oxidação como, por exemplo, Fe^{2+} e Fe^{3+} podem ser incorporados por dois mecanismos simultaneamente. Nos materiais nos quais mais de um elemento pode ser incorporado, cada elemento exibe um comportamento específico de substituição dependendo da valência e da coordenação requerida.

A incorporação de silício na estrutura dos aluminofosfatos originou os silicoaluminofosfatos (SAPO). Em 1986 foi divulgado a síntese dos metaloaluminofosfatos (MeAPO), com estruturas que continham Al, P e cátions metálicos Me, onde Me = Mg, Mn, Fe, Co e Zn [18]. Têm-se peneiras do tipo EIAPO quando os seguintes elementos (EI) são incorporados: As, Be, B, Ga, Li, Ti. As peneiras moleculares dos tipos MeAPSO e EIAPSO implicam na presença de cátions metálicos (Me) e dos elementos (EI), assim como de Al, P e Si na estrutura.

Na tabela a seguir, apresenta-se a nomenclatura utilizada pela Union Carbide para algumas das peneiras moleculares de aluminofosfatos, segundo os átomos presentes na estrutura.

Tabela 1. Acrônimos de aluminofosfatos [10].

Elementos da Estrutura	Acrônimo
Al, P	AIPO
Si, Al, P	SAPO
Me (= Co, Fe, Mg, Mn, Zn), Al, P	MeAPO
Me, Si, Al, P	MeAPSO
EI (= As, B, Be, Ga, Ge, Li, Ti), Al, P	EIAPO
EI, Al, P, Si	EIAPSO

É importante salientar que, embora existam alguns procedimentos químicos para a inserção de heteroelementos na rede cristalina dos aluminofosfatos após estarem formados, tais procedimentos não são muito eficientes no sentido de que não permitem a inserção de grandes quantidades, geram defeitos e levam ao colapso da estrutura.

Basicamente, os SAPOs, MAPOs e MeAPSOs são obtidos por síntese direta, através da incorporação, no gel de síntese do heteroelemento, na forma de sílica, de um sal ou de complexo do metal desejado.

Esses esforços no desenvolvimento de acidez nos AIPOs, através da substituição isomórfica de heteroelementos na rede cristalina, acabaram levando à obtenção de novas estruturas zeolíticas, sem análogos com composição de aluminossilicatos, tais como AFR¹ e

¹ AFR = Aluminophosphate Forty

AFO² (SAPOs) e ATS³, ATN⁴, AFY⁵ e DFA⁶ (MAPOs). Novos materiais do tipo AIPOs, SAPOs, MAPOs, MeAPSOs, dentre outros, têm sido relatados constantemente na literatura [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28].

Do ponto de vista da aplicação prática, tais estudos conduziram a importantes desenvolvimentos no sentido de ampliar o uso de AIPOs e derivados na catálise heterogênea. Podemos destacar três pontos significativos:

1) o desenvolvimento de aluminofosfatos com acidez modulada, úteis em reações catalíticas em que são requeridos sítios ácidos mais fracos que os dos zeólitos;

2) o desenvolvimento de peneiras moleculares redox, ou seja, MAPOs e MeAPSOs contendo metais de transição capazes de catalisar reações de oxi-redução, tais como reações de substratos orgânicos em meio não-aquoso;

3) o desenvolvimento de peneiras moleculares com dimensões de janelas de acesso maiores que as do zeólito Y (7,6 Å), que era a maior conhecida dentre os aluminossilicatos, tais como o VPI-5⁷ [29] e o JDF-20⁸ [30], com janelas de acesso de 18 e 20 membros, respectivamente. Para alguns desses materiais, como por exemplo o JDF-20 [30], a razão P/Al = 1 não é necessariamente obedecida. Essa pode ser mais uma razão para a diversidade estrutural dos aluminofosfatos em comparação aos aluminossilicatos. Estes materiais abriram a possibilidade de promover reações de catálise ácida ou redox com substratos maiores, tais como as frações pesadas do petróleo e as macromoléculas.

Até 1992, as peneiras moleculares baseadas em aluminofosfatos compreendiam mais de 20 estruturas com mais de 200 composições. As estruturas descritas incluem na maioria estruturas topologicamente iguais a de zeólitos conhecidos e algumas estruturas novas. Estas estruturas incluem materiais com poros muito grandes (1,25 nm), poros grandes (0,7-0,8 nm), poros médios (0,6 nm), poros pequenos (0,4 nm) e poros muito pequenos (0,3 nm).

3.1 Magnesoaluminofosfatos microporosos

Especificamente, com a substituição isomórfica de Mg²⁺ em aluminofosfatos, de acordo

² AFO = Aluminophosphate Forty One

³ ATS = Aluminophosphate Thirty Six

⁴ ATN = Aluminophosphate Thirty Nine

⁵ AFY = Aluminophosphate Fifty

⁶ DFA = Davy Faraday

⁷ VPI-5 = Virginia Polytechnic Institute

com o mecanismo de substituição II_b, espera-se gerar sítios do tipo P–OH–Mg com hidroxilas em ponte com propriedades ácidas de Brønsted [17]. O magnésio já foi incorporado com sucesso em diferentes estruturas, como por exemplo AF⁹ [31], AEL¹⁰ [32], AFS¹¹ [33] e ATS [34]. Para baixos teores de magnésio em AlPO₄-5, o número de sítios ácidos é idêntico ao número de átomos de alumínio removidos da estrutura por substituição, e pode-se assumir que todo magnésio esteja alocado em posições estruturais [31]. Materiais preparados com grandes concentrações de cátions magnésio, entretanto, podem possuir muitos defeitos.

A formação efetiva de sítios fortes de Brønsted depois da substituição do Al³⁺ por Mg²⁺ foi sugerida com base na similaridade dos tipos de curvas de TPD-TGA de H-MAPO-5 e de H-ZSM-5¹² [35]. Porém, Jänchen *et al.* [32] rejeitam a presença de grupos hidroxilas em ponte em aluminofosfatos com metais divalentes incorporados. Os autores sugerem que a distorção da rede em sítios substituídos resulta em um alongamento da ligação Mg²⁺–O que pode gerar grupos P–OH fracos e somente sítios de Lewis.



Figura 3: Natureza dual dos sítios ácidos de Brønsted nos MeAPOs [17].

3.2 Aplicações de aluminofosfatos microporosos

As aplicações dos aluminofosfatos e seus derivados podem ser divididas em não-catalíticas e catalíticas, sendo que estas últimas podem ser agrupadas em dois subgrupos principais, o da catálise ácida e o da catálise redox.

⁸ JDF-20 = John Dave Faraday

⁹ AF1 = Aluminophosphate Five

¹⁰ AEL = Aluminophosphate Eleven

¹¹ AFS = Aluminophosphate Forty Six

¹² H-ZSM-5 = Zeolite Socony Mobil

3.2.1 Aplicações não-catalíticas

As aplicações não-catalíticas dos aluminofosfatos e seus derivados são poucas. Uma das primeiras propostas de aplicação dos AIPOs foi como fase estacionária em cromatografia líquida na separação isomérica de xilenos, uma vez que seria possível tirar partido das propriedades de peneiramento molecular do material. Os resultados obtidos não foram muito satisfatórios, porque os AIPOs testados não apresentaram boa seletividade para a separação dos isômeros orto-, meta- e para-xileno [36].

Outra perspectiva de aplicação tecnológica provém da natureza cristalográfica do $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (estrutura AFI), que apresenta distribuição tridimensional da polarização elétrica. Durante a cristalização dessa estrutura, os cristais crescem apenas na direção da polarização positiva e, freqüentemente, aos pares (cristais geminados) [37]. A adsorção de moléculas polares com grupos cromóforos (geradores de cor), tais como a p-nitroanilina, se dá sempre em direções específicas e com orientações opostas nos cristais geminados. Esse comportamento é de grande interesse para a Fotônica (dispositivos que funcionam à base de fótons/luz, em vez de elétrons). Outra peculiaridade da estrutura AFI é que CrAPSO-5 pode ser obtido na forma de monocristais fotoluminescentes, grandes o suficiente para aplicações em Óptica [38].

3.2.2 Aplicações catalíticas

3.2.2.1 Catálise Ácida

Os principais estudos de AIPOs e seus derivados na literatura provém do uso dos sítios destes materiais em reações catalíticas que não exigem sítios ácidos tão fortes quanto os dos aluminossilicatos zeolíticos.

A modulação da força dos sítios ácidos para uma mesma estrutura é uma das características desejáveis e possíveis nos MAPOs. Por exemplo, para a estrutura ATS, a incorporação de Mn, Zn, Co e Mg, ou ainda de Mg e Si simultaneamente (MgAPSO-36), resulta em catalisadores de significativa atividade no craqueamento de hidrocarbonetos alifáticos, na isomerização de xilenos e na reforma de etanol [39]. A ordem de atividade observada se correlaciona bem com as forças dos sítios ácidos desses materiais. O MgAPO-36 é suficientemente ácido para rivalizar o zeólito H-Y, que é utilizado industrialmente no craqueamento de alcanos [20].

Entretanto, a alta acidez nem sempre é benéfica, e CoAPO-36 desativa rapidamente na conversão de etilbenzeno, devido à formação de coque (depósitos de carbono formados sobre a superfície ativa do catalisador pelo craqueamento das moléculas de substrato) [40].

O mesmo raciocínio pode ser empregado no caso dos sítios ácidos de força variável de Mn-VPI-5 e Si-VPI-5 nas reações de isomerização de xilenos, desproporcionamento de tolueno, alquilação de tolueno com metanol, desidratação de n-butanol e isopropanol. Nesse caso, o MAPO tem sítios ácidos mais fortes que o SAPO e, conseqüentemente, se apresenta como um catalisador mais ativo [41].

Para as reações de etanol, cumeno, n-hexano e o-xileno, as quais exigem sítios ácidos fortes, MnAPSO-11 e MgAPO-11 apresentam melhores conversões do que MnAPO-11, NiAPO-11 ou SAPO-11 [42].

É preciso considerar que nem sempre somente a força do sítio ácido sozinha é responsável pelo desempenho de um catalisador. Como APOs e derivados apresentam propriedades de peneiramento molecular, as dimensões de canais e cavidades freqüentemente se refletem na seletividade da reação catalítica. É o que se denomina *seletividade de forma*.

3.2.2.2 Catálise redox

A possibilidade de inserção de íons de metais de transição na estrutura de aluminofosfatos, via substituição isomórfica, deu margem a um enorme campo de aplicações destes materiais na catálise redox, em especial na oxidação de substratos orgânicos em fase líquida. Tais materiais são conhecidos pelo nome genérico de *peneiras moleculares redox*, e podem ser considerados como enzimas minerais [43]. Entretanto, para obter um catalisador heterogêneo realmente ativo, é preciso considerar que o íon deve ser capaz de sofrer um ciclo redox, o qual geralmente é acompanhado de mudança na geometria, sem que seja eliminado da rede do aluminofosfato, pois, nesse caso, a atividade observada seria devido à catálise homogênea e não à heterogênea. Dentre os metalossilicatos, apenas os titanossilicalitos possuem alta atividade na catálise de oxidação e não apresenta fenômenos de lixiviação do metal para a fase líquida [44].

Citando alguns exemplos, temos:

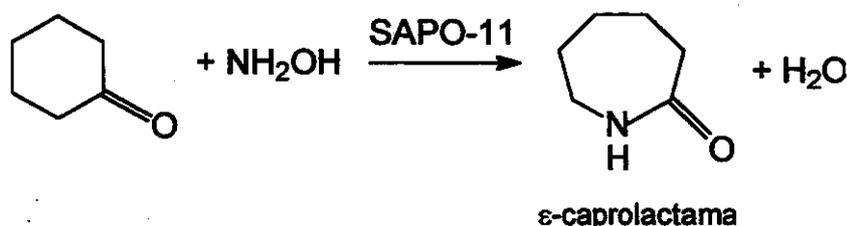
- 1) CrAPO-5 é cataliticamente ativo e muito seletivo na oxidação de álcoois primários e secundários aos correspondentes compostos carbonílicos [16, 45]. O mesmo vale para a oxidação de álcoois cíclicos sobre CrAPO-5 e CrAPO-11 [46]. As

seletividades observadas permitem dizer que a reação ocorreu dentro dos canais e não na superfície externa dos cristais;

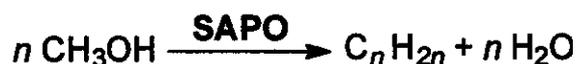
- 2) TiAPSO-5 apresenta melhor desempenho do que o TS-1 na oxidação catalítica de cicloexeno formando cicloexenodiol, ou o respectivo epóxido, dependendo do agente oxidante utilizado (H_2O_2 ou terc-butil-hidroperóxido, TBHP) [16];
- 3) TiAPO-5, TiAPO-11 e TiAPO-36 apresentam atividades comparáveis à do TS-1 nas reações de oxifuncionalização de cicloexano, oxidação de cicloexanol e 2-hexanol nas correspondentes cetonas e na epoxidação de 1-octeno à cicloexeno, usando H_2O_2 diluída como agente oxidante [47, 48, 49]. As propriedades catalíticas são atribuídas a cátions Ti(IV) tetraédricos isolados no retículo cristalino dos TiAPOs;
- 4) VAPO-5 e VMgAPO-5 são catalisadores altamente seletivos na desidrogenação oxidativa de etano usando O_2 [50]. Os sítios ativos seriam espécies de vanádio isoladas, mas a seletividade seria influenciada pela presença de sítios ácidos na estrutura AFI [51, 52, 53], e
- 5) $AlPO_4$ -11 e seus respectivos SAPOs e MeAPOs, em que M = Mg, Fe, Co ou Mn, mostraram boas conversões de fenol a hidroquinona em presença de H_2O_2 , na ordem inversa de suas forças ácidas. A conversão é melhorada quando M = Fe, Co ou Mn, mas a seletividade à hidroquinona diminui em função da formação de catecol. Sobre MnAPO-11, o catecol é o produto majoritário [54].

Apesar de amplamente estudados para um sem número de reações catalíticas, algumas citadas aqui, até a década de 90 somente dois processos industriais implementados utilizavam AIPOs como catalisadores [55]:

1. A isomerização da oxima da cicloexanona à ϵ -caprolactama sobre SAPO-11 (estrutura AEL):



2. A conversão de metanol em alcenos leves sobre SAPOs:



Em ambos os casos, as reações são conduzidas sobre os sítios ácidos dos SAPOs.

4. Peneiras moleculares mesoporosas

Na área de peneiras moleculares, a preocupação não está centralizada apenas no desenvolvimento de novas composições diferentes dos silicatos e aluminossilicatos. Procura-se também o desenvolvimento de materiais com maiores janelas, o que passaria a permitir a extensão do uso de peneiras moleculares a outras aplicações como, por exemplo, no craqueamento de óleos pesados.

Segundo a IUPAC (Internacional Union for Pure and Applied Chemistry), há três grupos de materiais porosos, de acordo com o seu diâmetro de poro (d) [56, 57]:

- (i) materiais microporosos ($d < 2,0$ nm);
- (ii) materiais mesoporosos ($2,0$ nm $\leq d \leq 50$ nm), e
- (iii) materiais macroporosos ($d > 50$ nm).

Muita pesquisa é realizada com o intuito de desenvolver materiais que combinem poros na faixa da mesoporosidade uniformes com as propriedades ácidas da estrutura. Isso permitiria o desenvolvimento de novos processos envolvendo moléculas maiores que não são processadas em peneiras moleculares convencionais e a promoção do desenvolvimento de novas tecnologias para o advento de novos produtos.

Diferentes tentativas para na obtenção desses materiais já foram realizadas. A Figura 4, abaixo, é uma breve amostra do que foi experimentado.

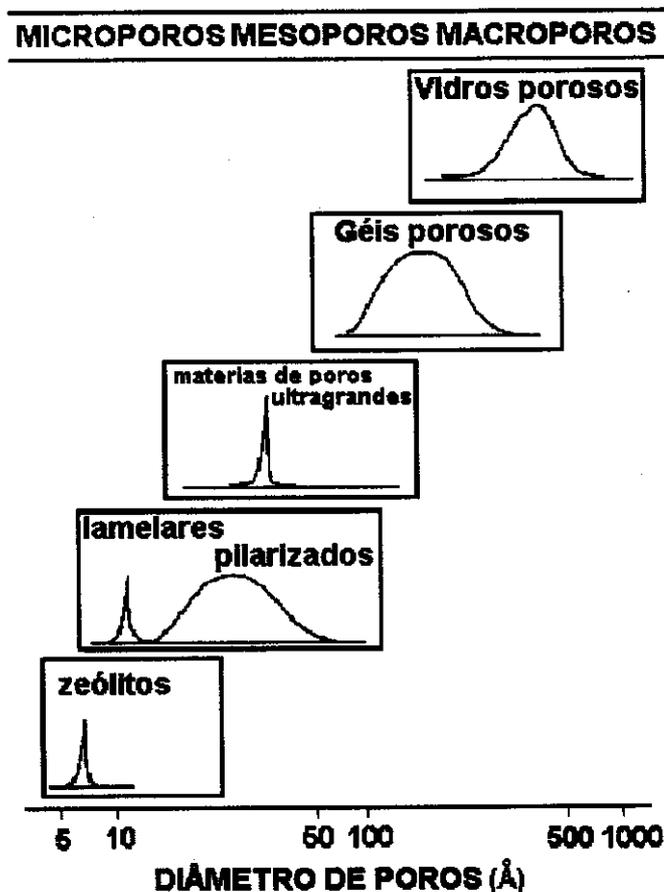


Figura 4. Classificação dos materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos em função do diâmetro de poro [58].

Um dos primeiros ensaios se deu com a utilização de vidros e géis porosos, que logo foram descartados devido à distribuição larga de tamanhos de poros, na região de macroporosidade.

Outra alternativa testada foi recorrer à pilarização de sólidos lamelares, o que levou ao aparecimento de uma outra classe de compostos com poros ultragrandes, os chamados sólidos lamelares pilarizados (PLS), obtidos através da inserção de cátions orgânicos entre as lamelas. Porém, tal procedimento provocou a redução da estabilidade térmica dos materiais conseguidos e estes não apresentaram uniformidade na distribuição do tamanho dos poros, o que levou a uma distribuição bimodal na maioria dos casos.

Dentre as modificações sintéticas que chegaram mais próximas deste objetivo estão a VPI-5 [29], e a cloverita [59], respectivamente um aluminofosfato e um galoaluminofosfato. A VPI-5 descoberta em 1988 e é um material com diâmetro de poro de 1,2 nm, ainda no regime de microporosidade. Não possui aplicações significativas devido à sua inerente baixa estabilidade térmica e fraca acidez. A cloverita descoberta em 1991, têm cavidades de 3,0 nm,

porém o acesso ao interior do cristal é dificultado por quatro grupos OH que se projetam nas paredes da janela em direção ao centro, conferindo à estas o formato de um trevo de quatro folhas. A maior abertura das janelas é então de aproximadamente 1,3 nm, ainda no regime de microporosidade.

Foi somente em 1992 que as peneiras moleculares mesoporosas foram descritas na literatura [60, 61]. Estes novos materiais são caracterizados por diâmetros de poros que podem ser ajustados entre 1,8 e 20,0 nm, tendo uma distribuição de tamanhos de poros tão estreita quanto os zeólitos.

Os materiais pertencentes à família M41S¹³ podem ser sintetizados a partir de uma variedade de fontes de silício sendo o direcionador um surfactante, originalmente o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Tal família contém membros únicos, como podem ser vistos nas estruturas apresentadas na Figura 5.

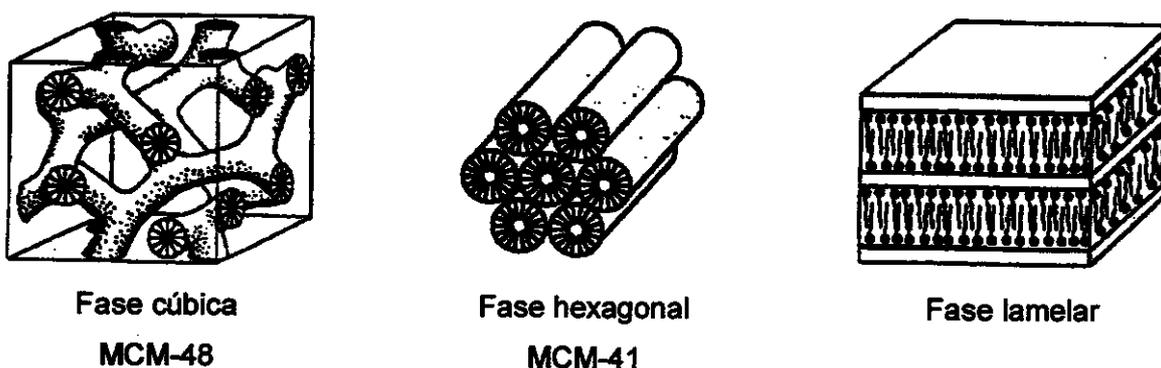


Figura 5. Estruturas pertencentes à família M41S [62].

O MCM-48¹⁴ possui uma estrutura tridimensional cúbica, o MCM-41 apresenta um arranjo hexagonal de poros monodimensionais e a fase lamelar expõe uma estrutura bidimensional.

Os materiais da família M41S apresentam difratogramas típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo, em torno de $2\theta = 2^\circ$, e demais reflexões com intensidade muito menor e normalmente abaixo de 10° . Tais materiais têm organização à curta distância, da ordem das distâncias de ligações e, à longa distância, apesar de mostrarem regularidade no empacotamento, as paredes inorgânicas são amorfas. Para a obtenção de cada uma dessas

¹³ M41S = Mobil 41 Synthesis

¹⁴ MCM = Mobil Corporation Materials

fases inorgânicas, existe um compromisso entre a concentração relativa de surfactante e a da fonte de sílica [60].

O membro mais estudado dessa família é o MCM-41. O sistema poroso obtido após a calcinação do agente direcionador apresenta canais com tamanho e forma bem definidos e área superficial acima de $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estas propriedades pouco usuais são decorrentes do processo de síntese, em que ocorre a interação dos arranjos supramoleculares (surfactantes) e de espécies de silicatos em fase aquosa, o que o torna potencialmente útil como catalisador em química fina e na produção de compostos químicos em larga escala [60, 61]. Tais materiais merecem destaque não apenas pela dimensão de seus poros, mas também por apresentarem elevada estabilidade térmica e hidrotérmica.

5. Aluminofosfatos mesoporosos

Em consequência do sucesso da síntese da família M41S à base de sílica, alguns grupos de pesquisadores têm dado atenção ao preparo de materiais mesoporosos com composições variadas de óxidos, mas poucos são os relatos de materiais à base de aluminofosfatos [63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73].

Em linhas bem gerais, a maior parte das rotas sintéticas investigadas até o momento levou à obtenção de aluminofosfatos lamelares mesoporosos, cuja estrutura colapsa durante os tratamentos de remoção do agente direcionador de estrutura [74, 75]. As poucas estruturas hexagonais obtidas também não apresentam boa estabilidade perante os tratamentos pós-síntese para remoção do direcionador orgânico [66, 68, 70, 75].

No trabalho de Sayari *et al.* [63] temos a primeira descrição de aluminofosfatos mesoporosos na literatura, mas os materiais descritos possuem mesoestrutura lamelar. Tais autores obtiveram aluminofosfatos a partir de alumina, ácido fosfórico e dodecilamina (como agente direcionador) em diferentes relações de concentração e em meio ácido. Eles deduziram a ocorrência de fase lamelar no material conseguido com o auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), uma vez que os difratogramas por eles obtidos exibiram apenas um pico de difração: o (100). Todas as sínteses realizadas por este grupo envolveram um tratamento hidrotérmico de 24 h.

O procedimento de síntese relatado por Feng *et al.* [68] descreve a obtenção de aluminofosfatos com mesoestrutura hexagonal em presença de íons fluoreto, utilizando como solvente uma mistura etanol-água. As fontes de alumínio e de fósforo são, respectivamente,

isopropóxido de alumínio e ácido fosfórico. O direcionador de estrutura empregado foi o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), e para elevar o pH até 8,3 utilizou-se hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). O tratamento pós-síntese consiste em colocar a amostra em água deionizada a 343 K com agitação por uma semana, depois filtrar e secar. Em seguida, a amostra é mantida por uma noite com agitação em álcool etílico e, depois, é novamente filtrada e seca. Somente depois desse tratamento é que as amostras são submetidas à caracterização, que consiste em difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e ressonância magnética nuclear (RMN). Dos trabalhos de síntese inicialmente propostos este é o primeiro a descrever um tratamento de remoção do direcionador diferente da calcinação.

Zhao *et al.* [69] realizaram suas sínteses a partir de hidróxido de alumínio e ácido fosfórico, e cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) como direcionador. Eles prepararam uma suspensão de hidróxido de alumínio com uma solução de ácido fosfórico e, em seguida, adicionaram uma solução de CTAC. Após um período de envelhecimento, houve a adição de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), gotejado lentamente até atingir pH 9,5. A mistura obtida foi mantida sob agitação por 72 h à temperatura ambiente. Obteve um produto sólido que foi recuperado, lavado e seco ao ar. O direcionador foi removido por calcinação (1 h sob nitrogênio e 6 h sob oxigênio). O grupo também confirmou a presença da mesoestrutura hexagonal por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, e seus dados são comparáveis aos obtidos para a família M41S silícica. No trabalho completo [70] apresentam caracterizações complementares como ressonância magnética nuclear de sólidos e adsorção de nitrogênio, e é o primeiro grupo a introduzir um heteroelemento na síntese, no caso o silício.

O procedimento de síntese proposto por Kimura *et al.* [64, 65, 67] é o primeiro descrito na literatura que não parte da formação de um gel a partir das fontes de alumínio e fósforo, mas sim a partir de uma mistura de CTAC, TMAOH e ácido fosfórico, mantida sob agitação por algumas horas até a obtenção de uma solução clara. Depois de conseguida esta solução, houve a adição de triisopropóxido de alumínio sob vigorosa agitação, que se manteve à temperatura ambiente por mais 24 h. Após o envelhecimento, a mistura foi transferida para uma autoclave e aquecida a 403 K por 5 dias. O material resultante foi disperso em água destilada e recuperou-se um sólido branco. O direcionador é removido por calcinação. Esse grupo de pesquisadores também identificou a fase hexagonal por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão por comparação com materiais mesoestruturados já observados em sílica. Também apresentam dados de caracterização por ressonância magnética de sólidos e adsorção de nitrogênio, água e benzeno.

Outra rota sintética também descrita na literatura durante o período em que este trabalho

foi desenvolvido foi a proposta por Perez *et al.* [72], que partiram de uma solução preparada a partir da dissolução de um fosfato de alumínio hidratado ($\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em ácido fluorídrico, seguida da adição de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e TMAOH. Obtiveram materiais com mesoestrutura cúbica e lamelar. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, análise térmica, ressonância magnética nuclear de sólidos e medidas de área superficial. Estes pesquisadores sugerem a realização da remoção do direcionador por troca iônica com cloreto de amônio sob refluxo ou por calcinação.

Mais recentemente, Kapoor *et al.* [73] descreveram a síntese de aluminofosfato e de titanoaluminofosfato através de pequena modificação do método de síntese proposto por Feng *et al.* [68] (a inversão na ordem de adição dos ácidos) e utilizaram como fontes de alumínio, fósforo e titânio respectivamente isopropóxido de alumínio, ácido fosfórico e isopropóxido de titânio. Obtiveram materiais com mesoestrutura hexagonal. O agente direcionador foi o CTAB e a sua remoção foi feita através de calcinação. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X, infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética de sólidos, microscopias eletrônicas de transmissão e varredura e análise elementar. Também apresentaram testes catalíticos onde os titanoaluminofosfatos se mostraram ativos na epoxidação de olefinas usados em combinação com peróxido de hidrogênio e acetonitrila.

Com base no que foi exposto até o momento, pode-se verificar que a obtenção de aluminofosfatos mesoporosos não é trivial. Pode-se aparentemente utilizar diferentes reagentes e condições de síntese, mas nem sempre materiais estáveis são obtidos.

O preparo de aluminofosfatos mesoestruturados com cátions magnésio incorporados é interessante, porque este material é extremamente promissor do ponto de vista da catálise em reações em que o substrato seja de grandes dimensões e a acidez necessária moderada.

Objetivos

Sendo assim, este trabalho teve por objetivos:

- (i) estabelecer um procedimento de síntese de aluminofosfatos mesoestruturados. Já existem alguns procedimentos descritos na literatura, mas os materiais obtidos não possuem estabilidade térmica e hidrotérmica;**
- (ii) uma vez determinado tal procedimento, adicionar cátions magnésio à síntese, para gerar centros ativos (sítios ácidos) na estrutura;**
- (iii) caracterizar os materiais assim obtidos, correlacionando suas propriedades físico-químicas com o teor de cátions magnésio adicionados à síntese, e**
- (iv) confirmar que os cátions magnésio adicionados à síntese encontram-se na estrutura do magnesoaluminofosfato resultante.**

Parte Experimental

1. Sínteses de aluminofosfatos

Foram realizadas duas séries de sínteses. Na **Série I**, no início do procedimento de síntese, gotejou-se água na suspensão de isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{PrO})_3$, Alfa Aesar, 98 %) em etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck, pa) para que, posteriormente, pudesse ser adicionado o ácido fosfórico concentrado. Na **Série II**, gotejou-se uma solução diluída de ácido fosfórico na suspensão de isopropóxido de alumínio em etanol.

1.1 Série I

A preparação da mistura reacional, exemplificada para a **Série I** de sínteses, encontra-se na Figura 6.

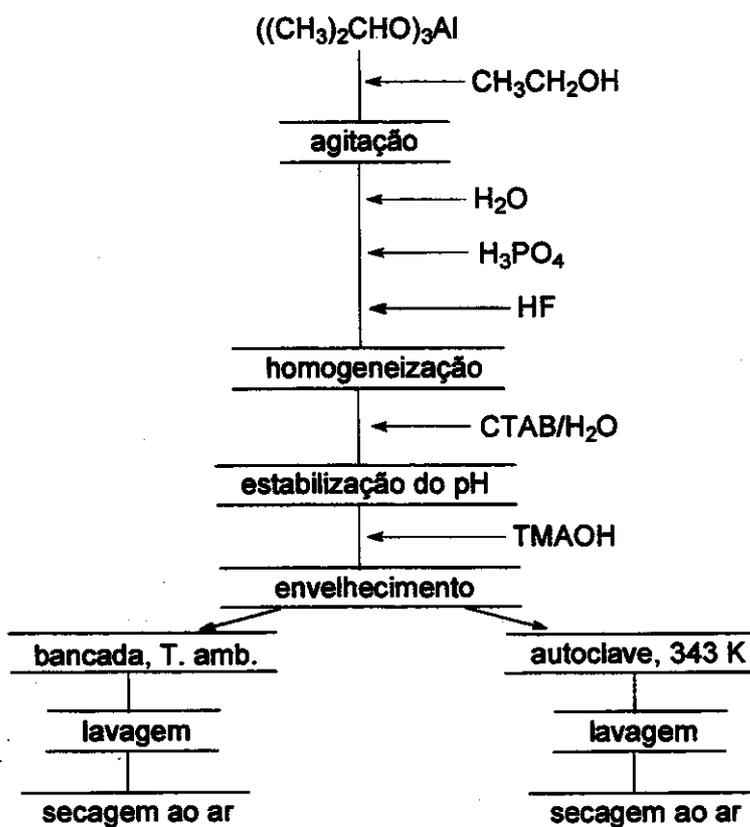


Figura 6. Fluxograma de síntese de aluminofosfatos, Série I.

Na **Série I** de sínteses, a uma massa de isopropóxido de alumínio, pesada em balão de fundo redondo, em uma balança analítica (AE 200 Metler), adicionou-se etanol, 0,0025 dm³ por g de isopropóxido de alumínio. Obteve-se uma suspensão que foi mantida sob agitação em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente, por 1 h. Após esse período, gotejou-se 0,040 dm³ de água destilada lentamente, seguida de ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄, Merck, 85%) 2,0 dm³ e, por último, ácido fluorídrico 0,7 dm³ (HF, Merck, 48 %, m/m). A mistura obtida ficou envelhecendo, sob agitação, por 2 h. Após esse período, adicionou-se uma suspensão 33 % (m/m) de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, Alfa Aesar, 99 %) preparada com antecedência de, pelo menos, 24 h, para garantir a homogeneidade, e o restante de água necessária na síntese. Após homogeneização, mediu-se o pH (Analyser pH300 com eletrodo de vidro comercial de dupla junção), que possuía valor em torno de 2, e iniciou-se a adição de uma solução 25 % (m/m) de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH, Alfa Aesar, 99,9999 %), lentamente, até obtenção de um pH na faixa de 7,7 a 9.

A composição geral da mistura reacional é dada por:



onde y corresponde à razão P/Al, r à razão CTAB/Al, s à razão HF/Al, t à razão TMAOH/Al e n à razão H₂O/Al, que foram as quantidades utilizadas nas sínteses. Os detalhes de cada composição encontram-se na Tabela 2.

A mistura foi envelhecida por mais 4 h sob agitação e, passado esse período mediu-se novamente o pH, e em seguida a amostra foi dividida em duas partes. Uma parte foi transferida para um copo Teflon[®] que foi colocado em autoclave de aço inoxidável para o tratamento hidrotérmico a 343 ou 393 K, em estufa com circulação forçada de ar (Fanem 315SE) por 48 h. As amostras assim preparadas foram denominadas .00. Ao final do tratamento hidrotérmico, resfriou-se a autoclave em banho de água corrente. Uma vez aberta, mediu-se o pH e o material obtido foi suspenso em 0,500 dm³ de água destilada e em seguida procedeu-se à filtração do material em funil de Büchner e à lavagem com água destilada (não menos que 3 dm³). O material foi então seco ao ar.

Ao final de cada experimento, após a retirada do produto de síntese, os copos de Teflon[®] ficavam imersos em solução aquosa de ácido fluorídrico (10 %, m/m) por pelo menos 24 h para eliminar possíveis resíduos de mistura reacional remanescente do processo de lavagem.

Alternativamente, a outra parte foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por um período variando entre 4 e 48 h. Ao término deste período, mediu-se o pH, e o material obtido foi suspenso em 0,500 dm³ de água destilada, filtrado, lavado e seco ao ar. Tais amostras foram denominadas .a.

Todos os materiais obtidos foram triturados, peneirados em malha de 0,106 mm e guardados em dessecador sobre solução saturada de CaCl₂ para manter a umidade constante em 35 %.

1.2 Série II

À suspensão de isopropóxido de alumínio em etanol, após o envelhecimento de 1 h sob atmosfera de argônio, gotejou-se lentamente uma solução recém-preparada, e à temperatura ambiente, de ácido fosfórico (1,3 mol dm⁻³). Esse novo procedimento foi adotado como padrão e a composição geral da mistura reacional é dada também pela equação (1) (cf. página anterior). Os detalhes de cada composição encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de síntese de cada amostra de aluminofosfato preparada utilizando isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio, sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico a 343 K (.00).

Amostra	y	r	s	t	N	pH		
						inicial	.a	final .00
120 ^b	1,27	0	0,83	1,50	149	8,45	7,66	7,63
106 ^b	1,27	0,11	0,88	1,52	149	8,05	7,24	7,53
33 ^a	1,01	0,25	0,42	1,40	130	8,35	7,85	-
34 ^a	1,01	0,25	0,42	1,40	144	8,29	8,32	-
36 ^a	1,01	0,25	0,42	1,41	130	8,50	8,40	
112 ^b	1,27	0,26	0,84	1,50	149	7,73	7,52	7,34
100 ^b	1,27	0,26	-	1,50	149	9,10	8,73	8,73
098 ^b	1,27	0,50	0,84	1,50	148	8,10	-	7,56
105 ^b	1,27	0,50	0,87	1,50	148	8,40	7,11	-
101 ^b	1,27	0,50	-	1,50	149	9,30	8,63	8,54
051 ^a	1,27	1,00	0,87	1,54	152	8,20	-	7,79
104 ^b	1,27	1,00	0,84	1,50	149	8,40	7,13	7,07
099 ^b	1,27	1,00	-	1,50	149	8,94	8,72	8,72
107 ^b	1,27	1,00	0,84	1,50	149	10,30	7,52	7,60
108 ^b	1,27	1,00	0,84	1,50	149	8,26	7,56	7,51
121 ^b	1,27	1,00	0,83	1,50	149	8,63	7,76	7,49

^a Série I de sínteses.

^b Série II de sínteses.

2. Sínteses de magnesoaluminofosfatos

Para as sínteses dos magnesoaluminofosfatos foram utilizados os procedimentos já descritos para os aluminofosfatos: **Série I** (cf. item 1.1) e **Série II** (cf. item 1.2). A fonte de cátions magnésio utilizada foi o acetato de magnésio tetraidratado ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Carlo Erba, 99 %), dissolvido no restante da água a ser adicionada na síntese, logo após a adição da suspensão de CTAB, antes da adição de TMAOH.

Nessas sínteses, foi feita a substituição de parte dos cátions alumínio por cátions magnésio, de tal forma que a razão Mg/Al (z) variasse de 0,005 a 0,030 e a razão $\text{P}/(\text{Al}+\text{Mg})$ ficasse constante.

A composição geral das misturas reacionais é dada por:



A Tabela 3 apresenta os parâmetros de síntese utilizados.

3. Tratamentos pós-síntese

A identificação das amostras foi realizada de acordo com o conjunto de tratamentos que as amostras foram submetidas, formados pelos seguintes símbolos:

.a → síntese à temperatura ambiente;

.00 → síntese sob tratamento hidrotérmico;

.01.HCl → extração com solução de etanol/heptano/HCl;

.01.HNO₃ → extração com solução de etanol/heptano/HNO₃;

.01.0b → extração em meio básico de n-butilamina/etanol;

.01.e → extração em água e etanol;

.NaCl ou .NH₄Cl → amostra recém-sintetizada submetida à troca iônica com solução de NaCl ou de NH₄Cl;

.02 → calcinada, e

.NH₄ → amostra que após extração e calcinação foi submetida à troca iônica com solução de NH₄Cl.

Tabela 3. Parâmetros de síntese dos magnesoaluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico a 343 K (.00).

Amostra	y	z	r	s	t	n	pH inicial	pH final .a	pH final .00
110 ^b	1,30	0,020	0,11	0,87	1,50	148	8,05	7,11	7,52
115 ^b	1,33	0,021	0,26	0,88	1,54	156	8,90	7,88	7,79
084 ^a	1,30	0,005	0,50	0,86	1,72	126	8,66	7,91	7,82
113 ^b	1,30	0,005	0,50	0,86	1,51	152	8,12	7,18	7,07
085 ^a	1,31	0,010	0,51	0,86	1,72	125	-	7,89	7,88
114 ^b	1,31	0,010	0,51	0,86	1,51	154	8,66	7,68	7,60
097 ^b	1,32	0,015	0,51	0,87	1,67	154	-	7,70	7,73
119 ^b	1,31	0,015	0,51	0,87	1,67	154	8,67	7,74	7,62
073 ^a	1,30	0,005	1,01	0,86	1,65	152	-	7,82	7,86
093 ^b	1,30	0,005	1,01	0,86	1,65	134	8,76	7,79	7,62
122 ^b	1,30	0,005	1,00	0,85	1,65	150	8,57	7,70	7,54
077 ^a	1,31	0,010	1,01	1,00	1,52	151	8,50	7,77	7,71
091 ^b	1,31	0,010	1,01	-	1,66	139	9,00	8,17	8,43
111 ^b	1,31	0,010	1,01	0,86	1,66	140	9,30	7,58	7,46
118 ^b	1,31	0,010	1,01	0,86	1,66	150	8,47	7,65	7,36
078 ^a	1,32	0,015	1,02	0,87	1,46	151	8,35	7,71	7,81
096 ^b	1,32	0,015	1,02	0,87	1,67	153	8,41	7,67	7,69
125 ^b	1,32	0,015	1,02	0,87	1,67	154	8,96	7,78	7,65
079 ^a	1,32	0,020	1,02	0,94	1,75	149	8,20	7,60	7,71
095 ^b	1,32	0,020	1,02	0,87	1,68	154	8,17	7,58	7,45
126 ^b	1,32	0,020	1,02	0,87	1,68	154	8,85	7,88	7,82
102 ^b	1,32	0,020	1,02	0,87	0,56	154	6,29	5,65	5,67
103 ^b	1,32	0,020	1,02	0,87	2,45	154	10,40	10,17	9,91
080 ^a	1,34	0,031	1,03	0,88	1,63	155	8,25	7,68	7,96
094 ^b	1,34	0,031	1,03	0,88	1,69	156	-	7,79	7,82
116 ^b	1,34	0,031	1,04	0,89	1,56	157	9,25	7,60	7,41

^a Série I de sínteses.

^b Série II de sínteses.

3.1 Extração do agente direcionador

Foram testados diferentes procedimentos para a extração do direcionador, que são apresentados a seguir.

(a) Extração Soxhlet.

Este procedimento foi realizado com a utilização de três tipos diferentes de soluções:

(i) solução 50:50 (v/v) etanol (Planta Piloto, 99 %)/heptano (Synth, pa), 0,15 mol dm⁻³ em ácido clorídrico (Merck, 37 % m/m), com duração de, aproximadamente, 35 h [76]. As amostras preparadas dessa maneira foram denominadas **.a.01.HCl** e **.00.01.HCl**;

(ii) solução 50:50 (v/v) etanol (Planta Piloto, 99 %)/heptano (Synth, pa) 0,15 mol dm⁻³ em ácido nítrico (Merck, 63 % m/m), com duração de, aproximadamente, 35 h; as amostras obtidas dessa forma foram denominadas **.a.01.HNO₃** e **.00.01.HNO₃**, e

(iii) solução de n-butilamina (C₄H₁₁N, Riedel-De Haën, 98 %) (0,10 ou 0,30 ou 0,50 mol dm⁻³) em etanol, com duração de 30 h, denominadas **.a.01B** e **.00.01B**.

A amostra da qual pretendeu-se fazer a extração foi pesada em um papel filtro pregueado e, em seguida, colocada em um extrator Soxhlet. Este extrator foi acoplado a um balão de fundo redondo que continha a solução de extração (0,100 mol dm⁻³ de solução por g de amostra). Tal balão foi aquecido em banho de silicone a 353 K, sob agitação. Após o período de extração, a amostra foi seca ao ar.

(b) Extração em água e etanol.

Este procedimento foi realizado com a utilização de água deionizada, por 72 h a 343 K e, em seguida, de etanol, por 24 h [68], à temperatura ambiente.

A amostra foi colocada em um balão de fundo redondo, ao qual foi adicionada a água deionizada (0,150 dm³ de água por g de amostra), e foi mantido sob agitação e aquecimento em banho de silicone a 343 K por 72 h. Após a decantação da suspensão, a água foi retirada com o emprego de uma pipeta de Pasteur e adicionou-se o etanol (0,150 dm³ de etanol por g de amostra). O sistema foi mantido sob agitação, à temperatura ambiente, por mais 24 h. A amostra foi então filtrada e seca ao ar. As amostras assim obtidas foram denominadas **.a.01e** e **.00.01e**.

(c) Troca iônica.

(i) Este procedimento foi realizado com a utilização de solução de cloreto de sódio (NaCl, Vetec, pa, $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$) ou de cloreto de amônio (NH_4Cl , Synth, pa, $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$), à temperatura ambiente, por 72 h [77], com as amostras recém-preparadas.

A amostra foi colocada em um balão de fundo redondo, ao qual foi adicionada a solução de NaCl ou de NH_4Cl ($0,200 \text{ dm}^3$ de solução por g de amostra). O sistema foi mantido sob agitação por 72 h. Em seguida, a amostra foi filtrada, lavada com água deionizada, e seca ao ar. A denominação dessas amostras foi realizada de acordo com o sal utilizado no tratamento. Por exemplo, a amostra 080.a.NaCl é a amostra 080 obtida à temperatura ambiente (.a) e submetida ao tratamento com solução de NaCl.

(ii) Outro procedimento de troca iônica foi realizado com a utilização de solução de cloreto de amônio ($1,00 \text{ mol dm}^{-3}$), à temperatura ambiente, por 72 h, com as amostras calcinadas.

A massa de amostra calcinada foi colocada em um balão de fundo redondo, ao qual foi adicionada a solução de cloreto de amônio ($1,00 \text{ mol dm}^{-3}$). O sistema foi mantido sob agitação. A cada 24 h, trocou-se a solução. A amostra foi recuperada por centrifugação, lavada com água deionizada até a remoção completa dos íons cloreto, filtrada e seca ao ar. Essas amostras foram denominadas .a.01b.02.NH₄ e .00.01b.02.NH₄.

3.2. Calcinação

(a) O primeiro procedimento foi realizado em forno tubular (EDGCON 5P) com rampa de aquecimento a 1 K min^{-1} , sob fluxo de argônio (Air Liquide, 99,999 %) até 773 K, e patamar nessa temperatura por 20 h, sob fluxo de oxigênio (Air Liquide, 99,999 %).

(b) O segundo procedimento foi realizado no mesmo forno empregado no item (a), com rampa de aquecimento a 1 K min^{-1} , sob fluxo de argônio até 543 K, e patamar nessa temperatura por 3 h, sob fluxo de oxigênio.

(c) O terceiro procedimento foi realizado no mesmo forno empregado no item (a), com rampa de aquecimento a 1 K min^{-1} , sob fluxo de argônio, e patamares em 473 K e 573 K, por 5 h em cada temperatura, sob fluxo de argônio, e em 773 K por 20 h, sob fluxo de oxigênio.

Independentemente do procedimento de calcinação utilizado, o forno foi resfriado ainda sob oxigênio. As amostras foram denominadas .02.

4. Caracterização

4.1 Análise elementar (AE)

Neste trabalho, a determinação dos elementos químicos Al, P e Mg nas amostras, após a calcinação das mesmas, foi feita pela técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), com o equipamento Perkin Elmer, 300 DV. Utilizou-se as linhas de emissão do alumínio em 308,215 nm, do fósforo em 213,618 nm, e do magnésio em 279,079 nm.

Para a realização das análises, as amostras foram submetidas a uma dissolução ácida cujo procedimento descrevemos a seguir. As amostras de aluminofosfatos e magnesioaluminofosfatos calcinadas foram pesadas (aproximadamente 100 mg) e transferidas para balões de 0,100 dm³. A estes balões, foram adicionados 0,004 dm³ de ácido clorídrico concentrado (Merck, 37 % m/m) e 0,002 dm³ de ácido nítrico concentrado (Merck, 65 % m/m). A mistura foi deixada em repouso por aproximadamente 15 min, período durante o qual o sólido foi dissolvido. Após a dissolução das amostras, os balões foram completados com água deionizada. As amostras foram então transferidas para frascos plásticos e reservadas até o momento da análise.

Para a curva de calibração, utilizamos como padrões: alumínio (padrão ACS 99,98 %), fosfato monossódico hidratado (NaH₂PO₄.H₂O, Merck, 99 %) e óxido de magnésio (MgO, Vetec, 97 %). A solução padrão-estoque preparada possuía 1000 ppm em Al, 500 ppm em P e 40 ppm em Mg. A partir dela foram preparadas as demais soluções padrões por diluições, completando-se os respectivos balões volumétricos com uma solução de ácido nítrico a 2 %. Os padrões também foram acondicionados em frascos plásticos e reservados até a análise.

4.2 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em dois equipamentos à temperatura ambiente: o difratômetro de raios-X Shimadzu XD-3A, com radiação Cu K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada a 40 kV e 30 mA, equipado com detector de cintilação e com filtro de níquel, com fendas de 1 °, 1 ° e 0,3 mm para saída, recepção e divergência, respectivamente, com velocidade de 2 ° min⁻¹, ou o difratômetro de raios-X Shimadzu XRD 6000, com radiação Cu K_α gerada a 40 kV e 30 mA, monocromador de grafite, com fendas de 0,5 °, 0,5 ° e 0,3 mm para divergência, espalhamento

e recepção, respectivamente, com velocidade de 2° min^{-1} .

4.3 Espalhamento de raios-X em ângulos pequenos (SAXS)

Esta técnica foi utilizada quando o difratograma de raios-X não mostrava o sinal (100). O equipamento empregado foi um difratômetro de raios-X Shimadzu YAG-3 com radiação $\text{Cu K}\alpha$ gerada a 30 kV e 20 mA, com filtro de níquel, à temperatura ambiente, com fendas de 0,2 e 0,1 mm para espalhamento e recepção e um conjunto de fendas de 0,08, 0,03 e 0,06 mm para divergência, com velocidade de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$.

4.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no infravermelho foram registrados em espectrofotômetro (FTIR) Bomem Michelson MB-102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 4 cm^{-1} de resolução e 20 varreduras, empregando-se pastilhas com aproximadamente 1 % (m/m) de amostra em KBr.

Para determinação dos sítios ácidos foi utilizada uma amostra de magnesoaluminofosfato previamente calcinada e na forma de pastilha auto-suportada, que foi ativada *in situ* em um sistema de vácuo equipado com janelas de NaCl, de acordo com o seguinte procedimento: desidratação por 24 h à temperatura ambiente, 72 h à temperatura de 50°C e 108 h à temperatura de 100°C sob vácuo dinâmico (de aproximadamente 10^{-5} Torr). Após a admissão de piridina destilada no sistema à temperatura ambiente, a pastilha foi tratada termicamente sob vácuo estático a 50°C por 13 h, e depois submetida a vácuo dinâmico por mais 2 h. Os espectros foram registrados no espectrofotômetro Nicolet, modelo 520, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 2 cm^{-1} de resolução e acumulando 32 varreduras.

4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas foram obtidos em balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2950, com aquecimento de 298 K a 1223 K e velocidade de 10 K min^{-1} , sob fluxo de ar sintético (Air Liquide: 80 % N_2 , 20 % O_2 , 99,999 %) de $0,100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, com a utilização de, aproximadamente, 0,01 g de amostra.

Alternativamente, os termogramas das amostras que foram calcinadas após a extração em meio básico e posteriormente submetidas a troca iônica com cloreto de amônio, foram obtidos sob fluxo de argônio de $0,100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

4.6 Ressonância magnética nuclear (RMN) de sólido de ^{31}P e ^{27}Al

As medidas foram realizadas em dois equipamentos: Bruker AC 300P, operando em 121,5 MHz para fósforo e 78,2 MHz para alumínio, com frequência de rotação de 4 kHz e tempo de aquisição de 0,13 s para o fósforo e de 0,01 s para o alumínio, e Varian Inova 500 Spectrometer, operando em 202,4 MHz para fósforo e 130,3 MHz para alumínio, com frequência de rotação de 10 kHz e tempo de aquisição de 0,05 s para ambos os núcleos, operando com sonda Doty (DOTY Scientific). Em ambos os equipamentos, o intervalo entre os pulsos utilizado para o fósforo foi de 60 s e para o alumínio foi de 2 s.

Independentemente do equipamento utilizado, os espectros foram obtidos com rotação no ângulo mágico (MAS) e desacoplamento com alta potência, HP-DEC, para ambos os núcleos; o padrão empregado para alumínio foi uma solução aquosa ácida de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($1,00 \text{ mol dm}^{-3}$), e para o fósforo, uma de H_3PO_4 a 85 %.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As observações iniciais foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo Jeol JSM – 634 OF, operando com tensão de aceleração de 5 kV. Posteriormente, foi empregado o microscópio Jeol JSM T300, operando com tensões de aceleração de 20 e 25 kV, que possui, acoplados a ele, uma microsonda de raios-X (para análise por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)), um processador de dados, modelo 550 2N, Noran Instruments, e detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. As imagens foram obtidas de elétrons secundários.

Os pós obtidos foram fixados em porta-amostras de carbono com fita de carbono e, a seguir, as amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono por evaporação a vácuo, utilizando-se o metalizador BAL-TEC, MED020 Coating System.

4.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras foram analisadas no microscópio Zeiss CEM-902, operando em 80 kV. Partículas das amostras foram suspensas em álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Merck, pa) e dispersas com ultrassom (Ultrasonic Cleaner, Thornton T1425). A suspensão assim obtida foi depositada em porta-amostra de cobre que fora previamente recoberto com um filme polimérico e um filme

de carbono.

4.9 Área específica

A área específica foi determinada pelo método BET [78] no equipamento Micromeritics Instrument Corporation Flowsorb 2300, após pré-tratamento da amostra calcinada, a 473 K por 2 h.

4.10 Adsorção de nitrogênio

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas em um analisador volumétrico de adsorção ASAP 2010 Micromeritics, Norcross, GA, a 77K. A amostra foi pré-tratada a 298 K até alcançar pressão residual de 10^{-4} Pa.

Resultados e Discussões

A análise inicial dos produtos das sínteses é realizada por difratometria de raios-X para determinar se o material se encontra ou não organizado e para saber qual o tipo de organização. Esta identificação é fácil uma vez que os materiais mesoporosos (família M41S) apresentam padrões distintos, conforme pode-se verificar na Figura 7.

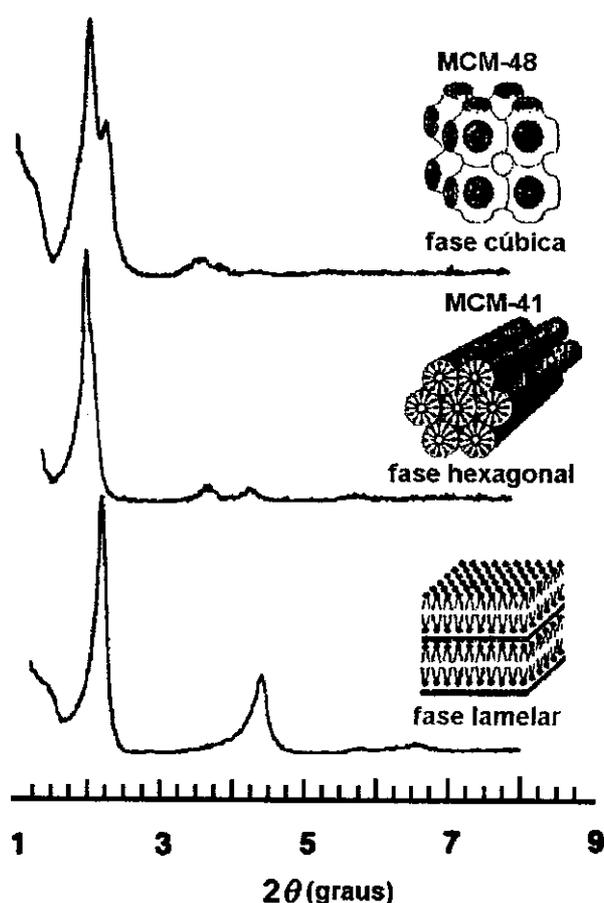


Figura 7. Perfis de difração de raios-X característicos das mesoestruturas obtidas dos materiais da família M41S [79,80].

Nos difratogramas da Figura 7, observa-se a presença de pelo menos três sinais. Especificamente para um material com mesoestrutura hexagonal, a posição dos sinais em 2θ está relacionada por 1, $\sqrt{3}$, e 2, e para mesoestrutura lamelar, a posição dos sinais está relacionada por 1, 2, e 3. A posição dos picos também permite identificar o espaçamento

interplanar [81].

Nos materiais hexagonais preparados neste trabalho e para aqueles descritos na literatura [64], observaram-se somente duas difrações, as correspondentes às reflexões (100) e (110), relacionadas por $\sqrt{3}$.

A qualidade das amostras foi avaliada pela razão entre as áreas dos picos referentes às difrações (110) e (100), $A_{(110)}/A_{(100)}$. Estas áreas foram determinadas na regiões $1,5^\circ \leq A_{(100)} \leq 3,0^\circ$ e $3,0^\circ \leq A_{(110)} \leq 4,5^\circ$, correspondendo às regiões médias onde estas difrações aparecem.

Assim, neste trabalho, um material é classificado como hexagonal quando além de apresentar os dois sinais (100) e (110) a relação entre as áreas destes sinais ($A_{(110)}/A_{(100)}$) for maior ou igual a 0,180. O material é classificado como hexagonal pobremente organizado, quando possuir a difração (110) de baixa intensidade e uma razão entre as áreas dos sinais variando de $0,140 \leq A_{(110)}/A_{(100)} < 0,180$. Quando somente a difração (100) aparecer o material será designado como constituído de poros não paralelos (cf. Apêndice 1, p. 121).

Na figura a seguir, são apresentados os difratogramas típicos de dois tipos de organização do material em mesoestruturas. [82].

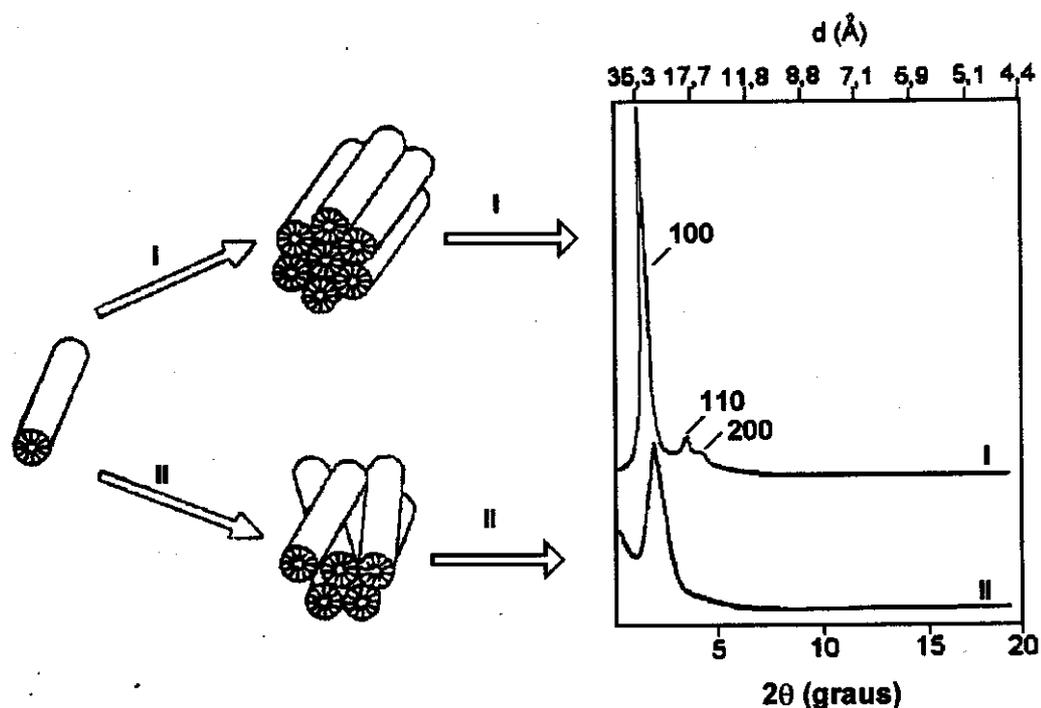


Figura 8. Relação entre a disposição dos canais na estrutura e o difratograma de raios-X: I mesoestrutura hexagonal e II poros não paralelos [82].

1. Estudo das condições de síntese

1.1 Aspectos gerais

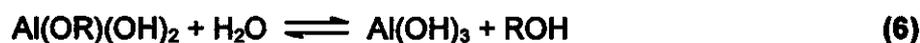
A formação das peneiras moleculares mesoporosas pode ser generalizada como um processo de auto-organização envolvendo interações eletrostáticas entre a carga positiva do amônio quaternário do surfactante e ânions inorgânicos [79]. Existem dois mecanismos propostos para a formação destes materiais: o mecanismo via cristal líquido (LCT) e o mecanismo cooperativo. No primeiro, assume-se que a mesofase do surfactante está previamente formada, os ânions inorgânicos se organizam na interface líquido cristalina, e posteriormente sofrem polimerização dando origem a mesoestrutura [61]. Entretanto é possível obter peneiras moleculares mesoporosas em concentrações de surfactante nas quais não exista uma estrutura de líquido cristalina do surfactante previamente formada. No mecanismo cooperativo as interações eletrostáticas entre os íons inorgânicos e do surfactante têm um papel essencial na determinação da morfologia da mesofase obtida. Este mecanismo é composto basicamente por três etapas: o primeiro passo, comandado por interações eletrostáticas seria a formação de pares iônicos entre as espécies inorgânicas e o surfactante. No segundo passo os pares iônicos então se auto-organizariam em uma mesofase que corresponde à formação do cristal líquido com estrutura hexagonal, lamelar ou cúbica. E por último ocorre a condensação das espécies inorgânicas, levando à formação de uma estrutura rígida [79].

Neste trabalho, as concentrações de surfactante utilizadas sugerem que o mecanismo cooperativo é adequado para explicar a formação dos aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos mesoporosos, uma vez que nas condições utilizadas nas sínteses realizadas, não existe uma fase líquida cristalina previamente formada no meio reacional.

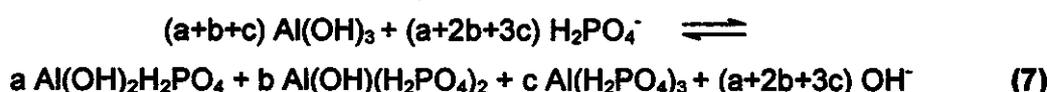
No procedimento de síntese adotado neste trabalho, preparou-se uma suspensão de isopropóxido de alumínio em etanol. Após o período de agitação de 1 h, a suspensão é branca e heterogênea, com alguns flocos de isopropóxido de alumínio não dispersos.

À medida que se adiciona uma solução de ácido fosfórico a esta suspensão ocorre a hidrólise do isopropóxido a hidróxido de alumínio e este reage imediatamente com o ácido fosfórico presente no meio reacional, formando os primeiros oligômeros de fosfato de alumínio que irão se condensar e formarão espécies maiores. Com isso o sistema vai se tornando

gradativamente mais viscoso, mas que ainda permite o uso da agitação magnética para homogeneização. Com a continuidade da adição da solução de ácido fosfórico a viscosidade diminui e obtém-se uma suspensão com aspecto leitoso. Nesta etapa, o pH do meio reacional é aproximadamente 2. É esperado que o pH se mantenha ácido, uma vez que o ácido fosfórico é adicionado em maior proporção ($1,27 \leq y \leq 1,34$). O conjunto de reações que podem estar ocorrendo nesta etapa são:



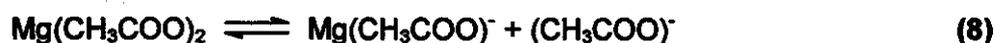
onde $R = (\text{PrO})^i$



As espécies formadas na equação 5 continuam a polimerizar originando espécies maiores. O crescimento destas espécies pode ser interrompido com a adição do ácido fluorídrico. Os íons fluoretos agora presentes no meio também podem formar fluorocomplexos e ajudar no término da solubilização da fonte de alumínio.

A adição da suspensão de CTAB leva a um novo aumento na viscosidade do meio. O pH apresenta uma pequena elevação devido ao efeito da diluição, mas a formação de outro precipitado não é perceptível a olho nu.

Na síntese de magnesoaluminofosfatos, adicionou-se uma solução aquosa de acetato de magnésio ao meio reacional, na qual podem estar ocorrendo as seguintes reações:



Como a concentração deste sal é muito pequena, não foi observado variação significativa do pH no meio, e este permaneceu ácido.

Com a adição da solução de TMAOH ocorreu a elevação do pH até aproximadamente 9, o que provoca a segunda dissociação do ácido fosfórico:



e com isso ocorre o favorecimento das reações de polimerização dos oligômeros inorgânicos presentes no meio reacional. Porém esta polimerização compete com a formação de pares iônicos do tipo $\equiv\text{Al}(\text{O}_3\text{P})\text{O}^-\text{CTA}^+$ que se auto-organizam em mesofase.

Após as 4 h de envelhecimento, o pH da mistura se estabiliza na faixa entre 7,7 e 9,30 (cf. Tabelas 2 e 3) a mistura reacional é tratada à temperatura ambiente ou submetida a tratamento hidrotérmico. À temperatura ambiente, a suspensão se mantém com aspecto leitoso. Ao final do tratamento hidrotérmico a 343 K, o material que é retirado da autoclave apresenta duas fases: uma superior formada por um líquido incolor, e outra inferior, constituída por um sólido branco que é facilmente disperso em água.

O pH obtido ao final da síntese é menor que o pH após o envelhecimento, isto quer dizer que está ocorrendo o consumo das hidroxilas fornecidas pelo TMAOH, indicando que tanto a reação de formação das cadeias inorgânicas quanto a formação de pares iônicos progrediu. Porém quando se comparou os tratamentos dado às amostras, tratamento hidrotérmico ou temperatura ambiente, observou-se que o tratamento hidrotérmico não produziu mudança significativa sobre o valor final de pH, tanto para os aluminofosfatos quanto para os magnesoaluminofosfatos.

Os materiais obtidos nas sínteses de aluminofosfatos e de magnesoaluminofosfatos são pós brancos e finos, na maioria dos casos possuindo algum tipo de mesoestrutura.

1.2 Razão r (CTAB/Al)

Foram preparadas amostras com razões r iguais a 0,11, 0,25, 0,50 e 1,00. Por difratometria de raios-X, verificou-se que tanto as amostras sintetizadas à temperatura ambiente como a 343 K, na razão r = 0,11, possuem arranjos de poros não paralelos (Figuras 9(A) e 9(B)):

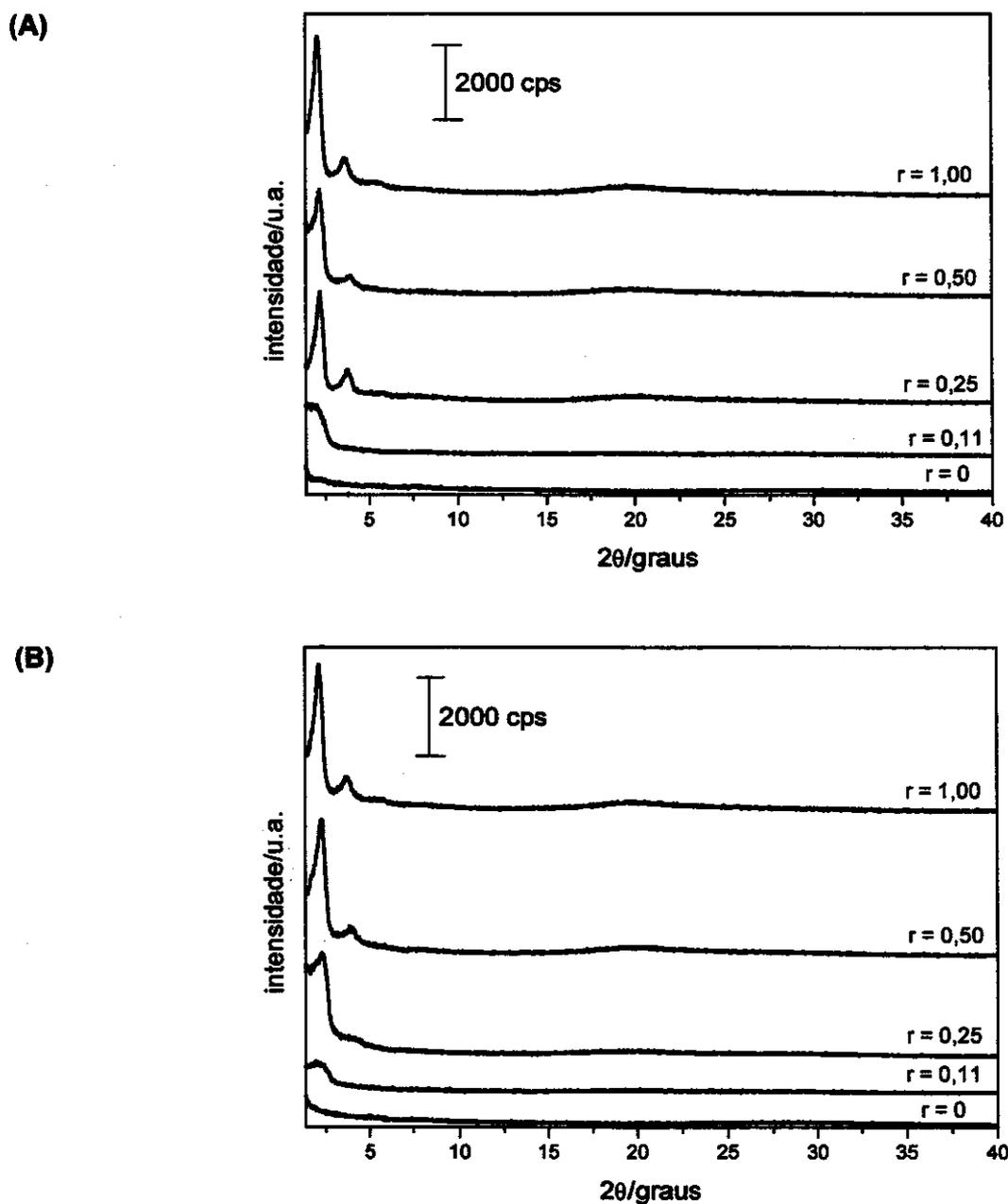


Figura 9. Difratoogramas de raios-X de aluminofosfatos sintetizados com diferentes concentrações de CTAB (r) no meio reacional: (A) à temperatura ambiente (B) sob tratamento hidrotérmico, Série II de sínteses.

A ausência de CTAB faz com que se obtenha um material amorfo e sem nenhum tipo de mesoestrutura, como podemos observar na Figura 9 ((A) e/ou (B)), para $r = 0$, independente do tipo de tratamento que damos à mistura reacional: temperatura ambiente ou tratamento hidrotérmico.

À medida que adicionamos CTAB à síntese, passamos a obter materiais mesoestruturados. Nas amostras preparadas com maiores concentrações de agente direcionador ocorre a formação da mesoestrutura hexagonal. Nestes casos, os difratogramas apresentam perfis mais bem definidos quanto maior a concentração de CTAB usada na síntese. Em todos os casos, os aluminofosfatos obtidos não apresentam difrações acima de 10° , indicando a inexistência de fases cristalinas.

Estes resultados indicam que é necessário uma quantidade mínima de CTAB no meio reacional para que se obtenha um aluminofosfato com mesoestrutura hexagonal, e esta é correspondente a uma razão CTAB/Al (r) = 0,50, independentemente do tratamento ao qual a amostra foi submetida durante a síntese: temperatura ambiente ou tratamento hidrotérmico.

Na Tabela 4 são apresentados os dados da avaliação do grau de organização das amostras dos materiais obtidos.

Tabela 4. Avaliação do grau de organização das amostras de aluminofosfatos sintetizadas com diferentes razões r , Série II, à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00).

Amostra	r	$2\theta_{(100)}$ (graus)	$2\theta_{(110)}$ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	$A_{(110)}/A_{(100)}$	Meso- estrutura
106.a	0,11	2,03	-	4,24	-	P
112.a	0,25	2,18	3,77	4,04	0,282	H
105.a	0,50	2,18	3,88	4,04	0,185	H
104.a	1,00	2,08	3,64	4,24	0,226	H
106.00	0,11	2,04	-	4,33	-	P
112.00	0,25	2,32	-	3,81	-	P
98.00	0,50	2,23	4,01	3,95	0,204	H
104.00	1,00	2,16	3,74	4,09	0,227	H

H = hexagonal de boa qualidade; P = poros não paralelos, e $d_{(100)} = \lambda/2\text{sen}\theta$ [83].

Pode-se constatar que tanto a concentração de CTAB utilizada quanto o tipo de tratamento empregado na síntese (tratamento hidrotérmico ou temperatura ambiente) influenciam na qualidade dos aluminofosfatos sintetizados.

Observou-se que a distância de repetição calculada pela distância $d_{(100)}$ por difratometria de raios-X, é da ordem de 3,8 a 4,3 nm, dentro do limite de mesoporosidade desejável.

1.3 Tempo de reação à temperatura ambiente ($r = 0,25$)

Os materiais foram preparados à temperatura ambiente com 4, 24 e 48 h de agitação. Na Figura 10 são apresentados os difratogramas de raios-X.

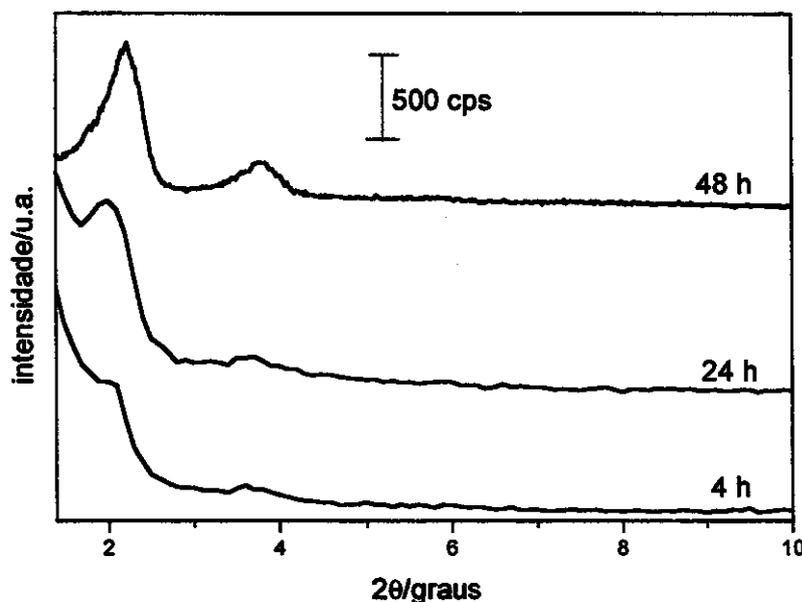


Figura 10. Difratogramas de raios-X de aluminofosfatos sintetizados com diferentes tempos de reação à temperatura ambiente, Série I.

De acordo com os difratogramas da Figura 10, com 4 h de reação o material obtido já possui um arranjo hexagonal pobremente organizado ($A_{(110)}/A_{(100)} = 0,178$). Com o aumento no tempo de reação, o material exibe difratogramas de raios-X de mesoestrutura hexagonal de boa qualidade. Isto nos levou a optar, então, por utilizar o tempo de 48 h como tempo padrão no procedimento de síntese empregado neste trabalho.

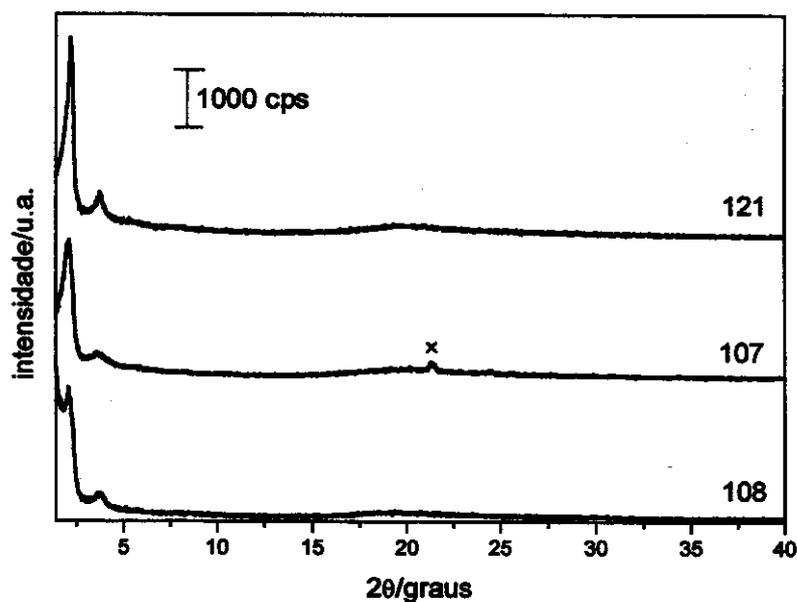
1.4 Ordem de adição dos reagentes ($r = 1,00$)

Foram preparadas amostras empregando duas ordens de adição de reagentes diferentes, tendo como base o procedimento adotado como padrão (Série II), descrito na parte experimental (cf. item 1.2), que foi utilizado no preparo da maioria das amostras deste trabalho.

Na primeira alternativa testada, adicionou-se o ácido fosfórico à suspensão do

direcionador. Esta mistura foi vertida na suspensão formada por isopropóxido de alumínio e etanol, obtendo-se as amostras 107. Na segunda alternativa testada, adicionou-se a suspensão do direcionador à suspensão de isopropóxido de alumínio e etanol e, depois, a solução de ácido fosfórico, obtendo-se as amostras 108. A amostra 121 foi preparada como descrito na parte experimental, Série II. Na Figura 11 são apresentados os difratogramas de raios-X dessas amostras.

(A)



(B)

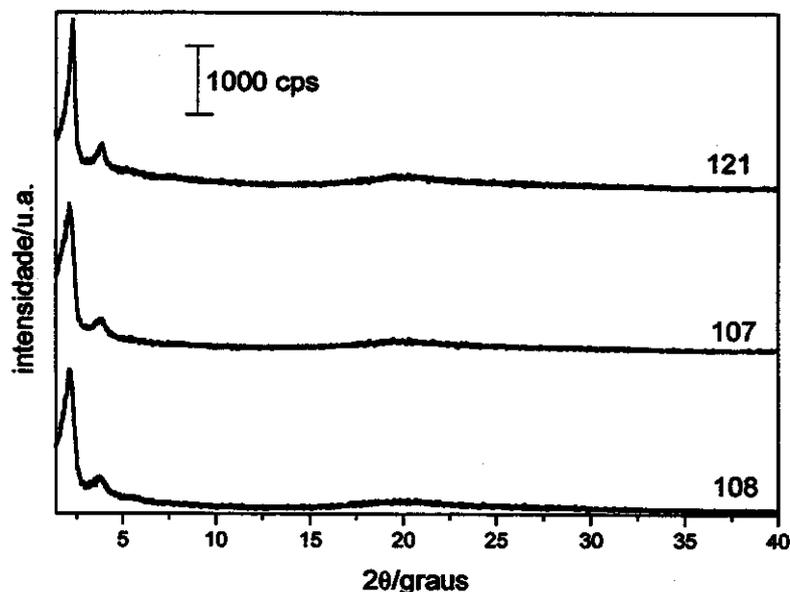


Figura 11. Difratogramas de raios-X de aluminofosfatos sintetizados com $r = 1,00$, com diferentes ordens de adição dos reagentes (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico, Série II. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (x).

Por difratometria de raios-X (Figura 11), em ambos os casos, observou-se a formação de mesoestruturas hexagonais, porém com diferentes qualidades, como se pode verificar pelos dados da Tabela 5.

Tabela 5. Avaliação do grau de organização das amostras de aluminofosfatos sintetizadas com razões $r = 1,00$ e com diferentes ordens de adição dos reagentes, Série II, à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00).

Amostra	$2\theta_{(100)}$ (graus)	$2\theta_{(110)}$ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	$A_{(110)}/A_{(100)}$	Meso- estrutura
121.a	2,16	3,75	4,09	0,214	H
107.a	2,06	3,72	4,31	0,165	h
108.a	2,08	3,80	4,25	0,177	h
121.00	2,28	3,85	3,88	0,260	H
107.00	2,12	3,83	4,17	0,207	H
108.00	2,13	3,87	4,15	0,237	H

H = hexagonal de boa qualidade; h = hexagonal pobremente organizado, e $d_{(100)} = \lambda/2\text{sen}\theta$ [83].

Observou-se que, independentemente da ordem de adição dos reagentes, as amostras sintetizadas sob tratamento hidrotérmico apresentam mesoestrutura de boa qualidade. Quanto às amostras sintetizadas à temperatura ambiente apenas a síntese da amostra 121 é um material com mesoestrutura hexagonal de boa qualidade. Além disso, o aluminofosfato obtido na síntese 107, à temperatura ambiente, possui no difratograma de raios-X um sinal em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$ (Figura 11 (A)), indicativo da presença de uma fase cristalina, que pode ser atribuído por tentativa a um excesso de CTAB cristalino.

1.5 Temperatura de reação ($r = 0,11$)

Os aluminofosfatos com razão $r = 0,11$ foram preparados sob duas condições de temperatura, a 343 K e 393 K, por 48 h, com o intuito de verificar se, com o aumento na temperatura de tratamento hidrotérmico, a organização da mesoestrutura melhoraria. Na Figura 12, são apresentados os respectivos difratogramas de raios-X.

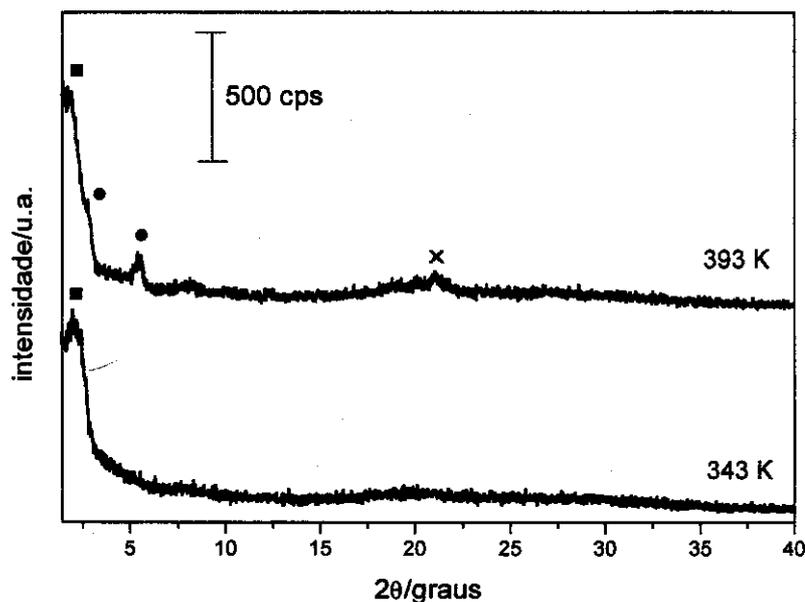


Figura 12. Difratomogramas de raios-X do aluminofosfato sintetizado com $r = 0,11$ a 343 K e a 393 K, Série II. Nos difratogramas os sinais referentes aos poros não paralelos estão marcados com (■); com (•) estão marcados os sinais indicativos de presença de fase lamelar, e com (x), os sinais referentes à presença de fase cristalina.

Na temperatura mais baixa (343 K), o material obtido possui, de acordo com dados de difratometria de raios-X, um arranjo de poros não paralelos, uma vez que os difratogramas apresentam apenas a difração correspondente a (100). Já o material obtido a 393 K possui mistura de fases lamelar e de poros não paralelos, e também difrações indicativas da presença de uma fase cristalina.

Com base nestes dados, adotou-se como padrão o tratamento hidrotérmico a 343 K.

1.6 Influência do mineralizador

É sabido que, na síntese de aluminofosfatos microporosos, vários são os efeitos benéficos observados quando um agente mineralizador é utilizado, especificamente o fluoreto [84]. Como vantagens, cita-se por exemplo, menores tempos de cristalização e cristais usualmente maiores e melhor formados. Porém, na obtenção de materiais mesoporosos, ainda não foi determinada sua real influência.

Para este estudo foram preparadas amostras de aluminofosfatos na ausência de ácido fluorídrico ($s = 0$), com diferentes concentrações de agente direcionador no meio reacional, isto é com r igual a 0,25, 0,50 e 1,00 (Figuras 13(A) e (B)).

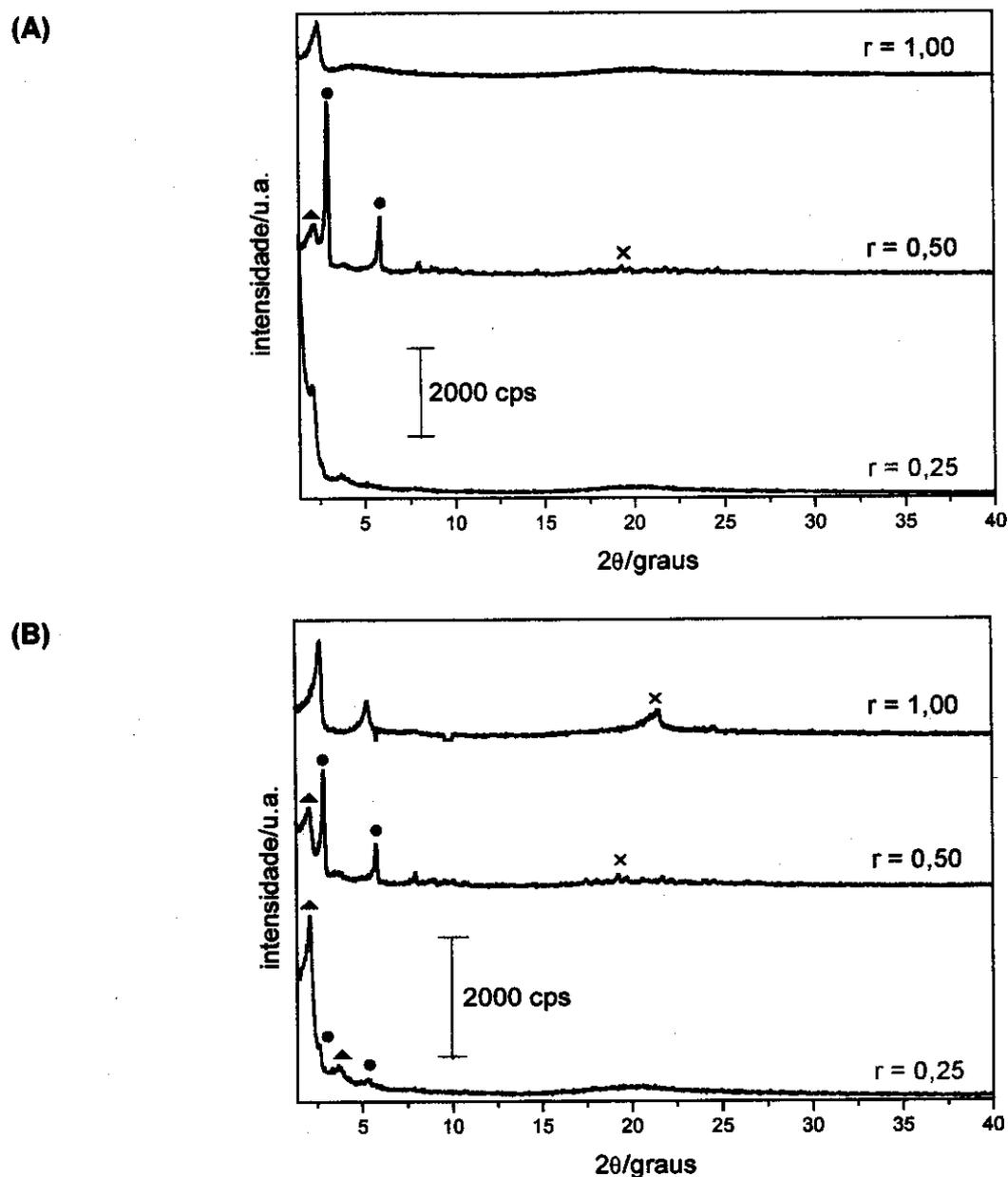


Figura 13. Difratogramas de raios-X dos aluminofosfatos sintetizados com diferentes razões CTAB/Al (r), sem ácido fluorídrico ($s = 0$), Série II (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase hexagonal pobremente organizada estão marcados com (\blacktriangle); com (\bullet), estão marcados os sinais indicativos da presença de fase lamelar, e com (\times), os sinais indicativos da presença de fase cristalina.

Observou-se que, em baixas concentrações do direcionador $r = 0,25$, ocorreu, à temperatura ambiente, a formação de um material com arranjo tubular ($A_{(110)}/A_{(100)} = 0,116$) e, sob tratamento hidrotérmico, ocorreu a formação de uma mistura de fases hexagonal e lamelar. Para a amostra preparada com $r = 0,50$ notou-se a formação de uma mistura de fases lamelar e

hexagonal, independentemente do tipo de tratamento dado à síntese, além da formação de uma fase cristalina. Com $r = 1,00$ ocorreu a formação de um arranjo tubular ($A_{(110)}/A_{(100)} = 0,135$) para a amostra obtida à temperatura ambiente, e a formação de uma mesoestrutura lamelar e de uma fase cristalina para a amostra sintetizada sob tratamento hidrotérmico.

Com esses difratogramas, verificou-se que materiais preparados em presença de ácido fluorídrico são melhores ordenados, o que também foi observado por Feng *et al.* [68]. É sabido que compostos de alumínio e fluoreto interagem em sistemas de nitratos, cloretos e sulfatos formando íons complexos. Pozin *et al.* [85] investigaram as características das interações de compostos de alumínio com fluoretos em soluções de fosfato em ampla faixa de pH e de temperatura. E segundo estes autores, na faixa de pH variando de 0 a 3,5 a forma predominante é o AlF_2^+ .

O pH das sínteses realizadas neste trabalho, antes da adição do TMAOH, está abaixo de 3. O que pode estar ocorrendo é que, ao adicionar o HF, aconteça a formação deste complexo (e de outros) com parte dos cátions alumínio presentes no meio reacional, favorecendo a solubilização da fonte de alumínio [86]. A formação dessas espécies não pode ser descartada; entretanto, observou-se que durante a adição da solução de ácido fosfórico notou-se gradativamente um aumento da viscosidade do meio reacional, o que indica a formação de cadeias de aluminofosfatos. Porque os íons fluoreto são adicionados logo em seguida ao ácido fosfórico, tais íons nestas sínteses também apresentam a função de interromper o crescimento aleatório das cadeias inorgânicas, fazendo com que, no meio reacional, existam partículas com dimensões menores, que poderão mais facilmente ser organizadas pelo agente direcionador que será adicionado ao meio.

Com este conjunto de dados, pode-se concluir que a adição de ácido fluorídrico é necessária para a obtenção desse tipo de mesoestrutura, pois quando este não está presente, acontece um crescimento aleatório das cadeias inorgânicas, dificultando a organização das mesmas em torno do arranjo de moléculas do direcionador, o que dá origem a diferentes tipos de mesoestruturas, bem como a misturas de mesoestruturas no produto final.

1.7 Adição de cátions magnésio à síntese

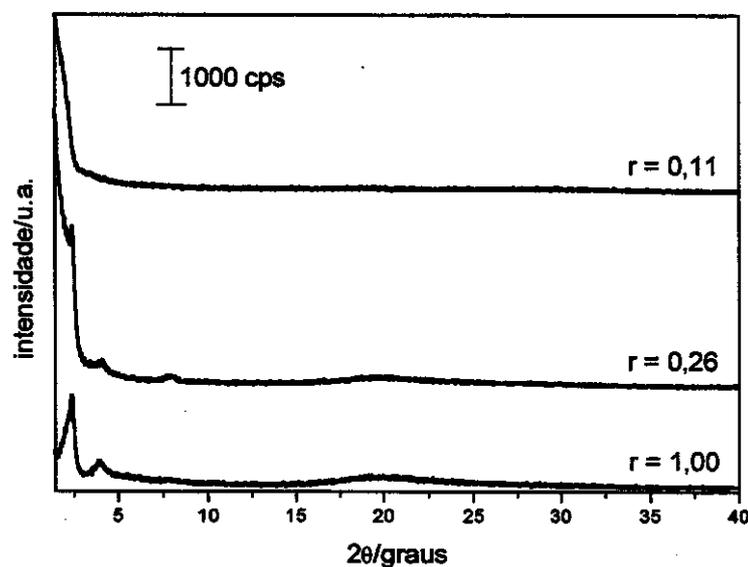
1.7.1 Influência da razão CTAB/(Al+Mg)

Foram preparadas amostras com razões CTAB/(Al+Mg) iguais a 0,11, 0,26 e 1,00, com $z (\text{Mg}/\text{Al}) = 0,020$ (Figuras 14(A) e 14(B)), à temperatura ambiente e sob tratamento

hidrotérmico.

Nesta série de sínteses, variou-se a concentração de CTAB, mantendo-se constante a quantidade de cátions magnésio adicionada ($z = 0,020$). Verificou-se que, para esta concentração de cátions no meio reacional, houve um comportamento igual ao observado nas sínteses de aluminofosfatos (cf. Resultados e Discussões, item 1.2), ou seja, à medida que aumentamos a concentração de CTAB no meio reacional, obtém-se materiais com mesoestrutura melhor organizada, visível nos difratogramas que apresentam perfis mais bem definidos independentemente do tipo de tratamento dado à síntese: temperatura ambiente ou tratamento hidrotérmico.

(A)



(B)

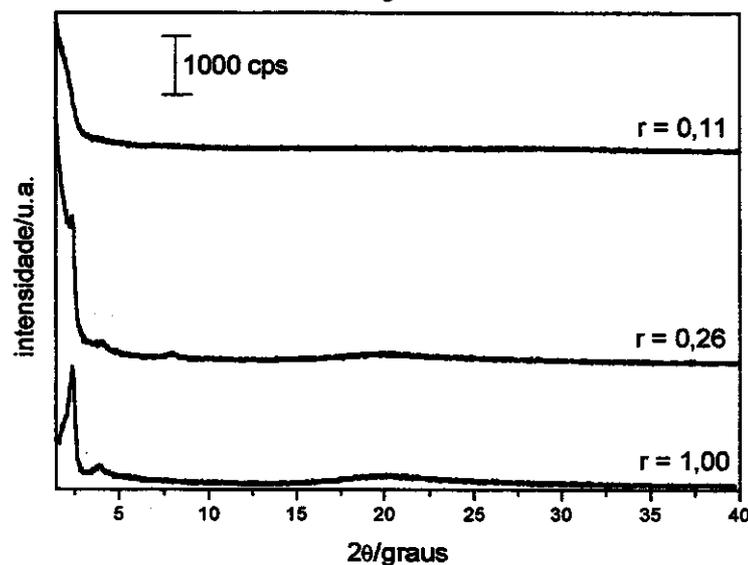


Figura 14. Difratogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com diferentes concentrações de CTAB no meio reacional, Série II: (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico.

Na Tabela 6 a seguir, são apresentados os dados da avaliação do grau de organização destas amostras.

Tabela 6. Avaliação do grau de organização das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas com diferentes concentrações de CTAB no meio reacional, Série II: à temperatura ambiente (.a), e sob tratamento hidrotérmico (.00).

Amostra	r	$2\theta_{(100)}$ (graus)	$2\theta_{(110)}$ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	$A_{(110)}/A_{(100)}$	Meso- estrutura
115.a	0,26	2,19	4,03	4,03	0,124	P
126.a	1,00	2,28	3,98	3,86	0,253	H
115.00	0,26	2,15	3,99	4,12	0,137	P
126.00	1,00	2,30	3,91	3,84	0,157	h

H = hexagonal de boa qualidade; h = hexagonal pobremente organizado; P = poros não paralelos, e $d_{(100)} = \lambda/2\text{sen}\theta$ [83].

Constatou-se também que a presença de íons acetato que são adicionados junto com os cátions de magnésio, na concentração utilizada neste trabalho, não interfere na formação da mesoestrutura de tais materiais [10].

1.7.2 Adição de cátions magnésio à síntese com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00

Foram realizadas duas séries de sínteses com razões CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e z variando de 0,005 a 0,030. Para a Série I, observou-se a formação de mesoestrutura na maioria das concentrações de cátions magnésio utilizadas na síntese (Figura 15).

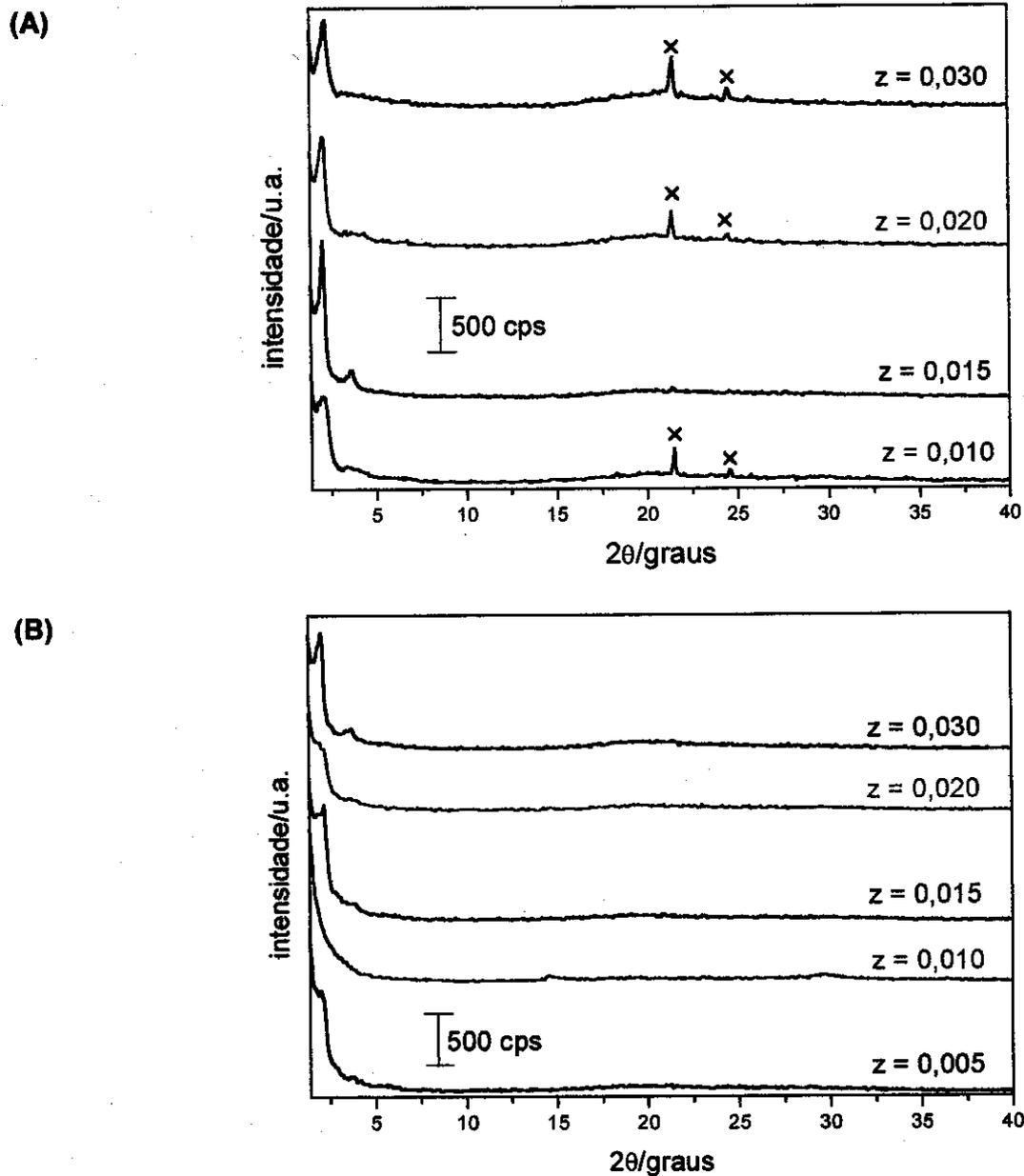


Figura 15. Difratogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$: (A), à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico, Série I. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (x).

Nas amostras obtidas à temperatura ambiente, com $z = 0,015$, ocorreu a formação da mesoestrutura hexagonal. Para z iguais a 0,010, 0,020 e 0,030, têm-se a formação de uma mesoestrutura hexagonal pobremente organizada. No caso das amostras com z iguais a 0,010, 0,020 e 0,030, também foram observadas algumas difrações na região de 2θ acima de 15° , indicativas da formação simultânea de uma fase cristalina. Para amostras de aluminofosfato, as difrações de raios-X existentes na região de 2θ acima de 10° foram atribuídas tentativamente a

um excesso de CTAB cristalino (Figura 11(A)). Para os magnesioaluminofosfatos preparados neste trabalho, que também apresentaram difrações nessa região, tais difrações também podem ser atribuídas a sais cristalinos de fosfato de magnésio, como por exemplo $Mg(H_2PO_4)_2$ ou $MgHPO_4$, que poderiam ter-se formado durante a reação [87].

Nesta mesma série, para os materiais preparados sob tratamento hidrotérmico, observou-se a formação de arranjo de poros não paralelos, uns em relação aos outros, para z iguais a 0,005 e 0,020. A amostra com $z = 0,030$ é constituída por um arranjo hexagonal, enquanto a amostra preparada com $z = 0,015$ é constituída por um arranjo hexagonal pobremente organizado, e a amostra preparada com $z = 0,010$ não possui mesoestrutura.

Como foram obtidos diferentes tipos de mesoestruturas partindo-se de um mesmo procedimento de síntese, não ficou clara qual a influência da adição do sal de magnésio. Assim, realizou-se uma segunda série de sínteses (Série II). Para esta nova série, o ácido fosfórico foi adicionado gota a gota na forma de uma solução diluída, e não na forma concentrada.

Nas Figuras 16(A) e 16 (B) são apresentados os difratogramas de raios-X destas amostras.

(A)

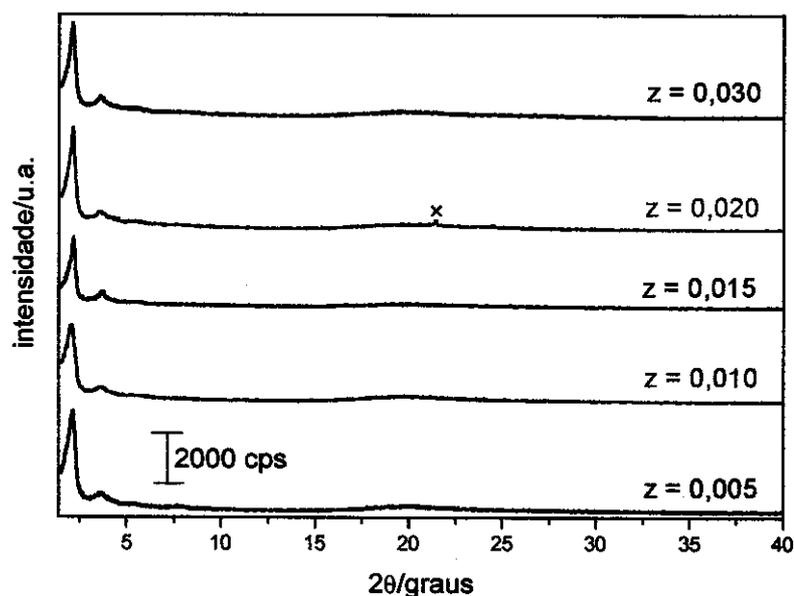


Figura 16 (A). Difratogramas de raios-X de magnesioaluminofosfatos sintetizados com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$, à temperatura ambiente, Série II. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (x).

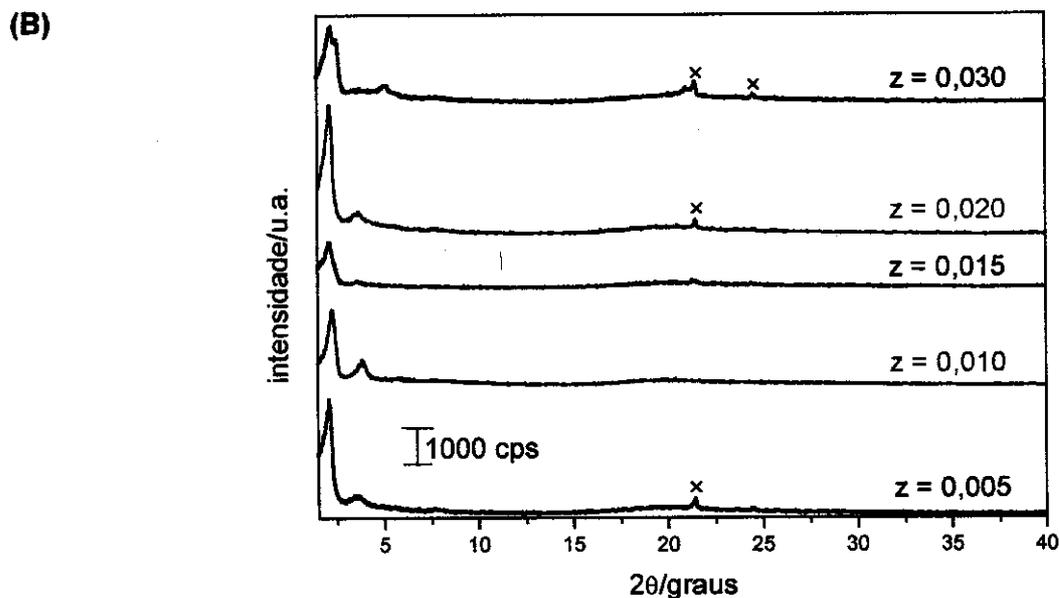


Figura 16 (B). Difratogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$, sob tratamento hidrotérmico, Série II. Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (x).

Nessa nova série de sínteses, observou-se a formação de mesoestruturas em todas as condições utilizadas, porém os materiais preparados com tratamento hidrotérmico apresentaram alguns sinais em 2θ acima de 10° , que não apareciam nos materiais preparados na Série I. Estes sinais podem ser atribuídos a CTAB cristalino que não reagiu completamente, e que também não foi removido com a lavagem do material após a síntese. Entretanto, como são magnesoaluminofosfatos, estes sinais podem ser atribuídos igualmente a sais de fosfato de magnésio que poderiam ter-se formado durante a reação [87].

Tal procedimento foi adotado como padrão (Série II), e mais um conjunto de amostras foi preparado. Na Tabela 7, encontram-se os dados de avaliação do grau de organização de todas as amostras de magnesoaluminofosfatos preparadas nessas condições, com os dois procedimentos de síntese descritos.

Tabela 7. Avaliação do grau de organização dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com razão CTAB/(Al+Mg)= 1,00 e diferentes razões z (Mg/Al) à temperatura ambiente (.a), e sob tratamento hidrotérmico (.00).

Amostra	z	$2\theta_{(100)}$ (graus)	$2\theta_{(110)}$ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	$A_{(110)}/A_{(100)}$	Meso- estrutura
093.a ^b	0,005	2,10	3,69	4,20	0,205	H
122.a ^b	0,005	2,24	3,85	3,94	0,228	H
077.a ^a	0,010	2,00	3,40	4,42	0,176	h
111.a ^b	0,010	2,08	3,68	4,25	0,189	H
118.a ^b	0,010	2,17	3,78	4,06	0,258	H
078.a ^a	0,015	2,10	3,60	4,20	0,213	H
096.a ^b	0,015	2,13	3,71	4,14	0,232	H
125.a ^b	0,015	2,22	3,91	3,98	0,188	H
079.a ^a	0,020	2,10	3,40	4,20	0,172	h
095.a ^b	0,020	2,10	3,63	4,20	0,195	H
126.a ^b	0,020	2,28	3,98	3,86	0,253	H
080.a ^a	0,030	2,30	-	3,84	-	P
094.a ^b	0,030	2,18	3,58	4,05	0,205	H
116.a ^b	0,030	2,34	3,82	3,78	0,143	h
073.00 ^a	0,005	2,00	-	4,42	-	P
093.00 ^b	0,005	2,12	3,44	4,17	0,192	H
122.00 ^b	0,005	2,14	3,75	4,12	0,217	H
111.00 ^b	0,010	2,26	3,84	3,91	0,290	H
118.00 ^b	0,010	2,18	3,72	4,05	0,170	h
078.00 ^a	0,015	2,20	-	4,00	-	P
096.00 ^b	0,015	2,16	3,64	4,09	0,142	h
125.00 ^b	0,015	2,46	4,26	3,59	0,147	h
079.00 ^a	0,020	2,24	-	4,65	-	P
095.00 ^b	0,020	2,18	3,72	4,05	0,193	H
126.00 ^b	0,020	2,30	3,91	3,84	0,157	h
080.00 ^a	0,030	2,10	3,70	4,20	0,185	H
094.00 ^b	0,030	2,28	-	3,86	-	P
116.00 ^b	0,030	2,26	3,70	3,90	0,142	h

^a Série I de sínteses, ^b Série II de sínteses, $d_{(100)} = \lambda/2\text{sen}\theta$ [83], H = hexagonal de boa qualidade; h = hexagonal pobremente organizado; e P = poros não paralelos.

Com baixas concentrações de cátions magnésio (menores ou iguais a 3 % do teor de cátions alumínio adicionados), observou-se que para os materiais preparados na Série I de sínteses ocorreram variações na mesoestrutura obtida, desde a não formação de mesoestruturas (amostra 077.00) até a obtenção de materiais com mesoestruturas hexagonais de boa qualidade (amostra 080.00). Em comparação com os materiais preparados sob tratamento hidrotérmico, os materiais obtidos à temperatura ambiente possuem estruturas de melhor qualidade.

Na Série II de sínteses a maioria dos materiais preparados apresenta mesoestrutura hexagonal de boa qualidade, quando sintetizados à temperatura ambiente. Exceção para a amostra 116.a, sintetizada com maior razão z (Mg/Al), que possui uma mesoestrutura hexagonal pobremente organizada. Para as amostras preparadas sob tratamento hidrotérmico, observou-se que os materiais preparados até razão $z = 0,010$ ocorre a formação de mesoestruturas hexagonais. Com o aumento do valor da razão z no meio reacional predomina a obtenção de materiais hexagonais pobremente organizados.

Os valores da razão $A_{(110)}/A_{(100)}$ para os materiais com mesoestrutura hexagonal são bem próximos e em alguns casos superiores aos valores encontrados para os aluminofosfatos preparados com esta mesma concentração de agente direcionador.

1.7.3 Adição de cátions magnésio à síntese com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50

Nas sínteses realizadas com $r = 0,50$, adicionou-se cátions magnésio com z variando de 0,005 a 0,015. Na Figura 17, a seguir, são mostrados os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras obtidas na Série II de sínteses realizadas nestas condições.

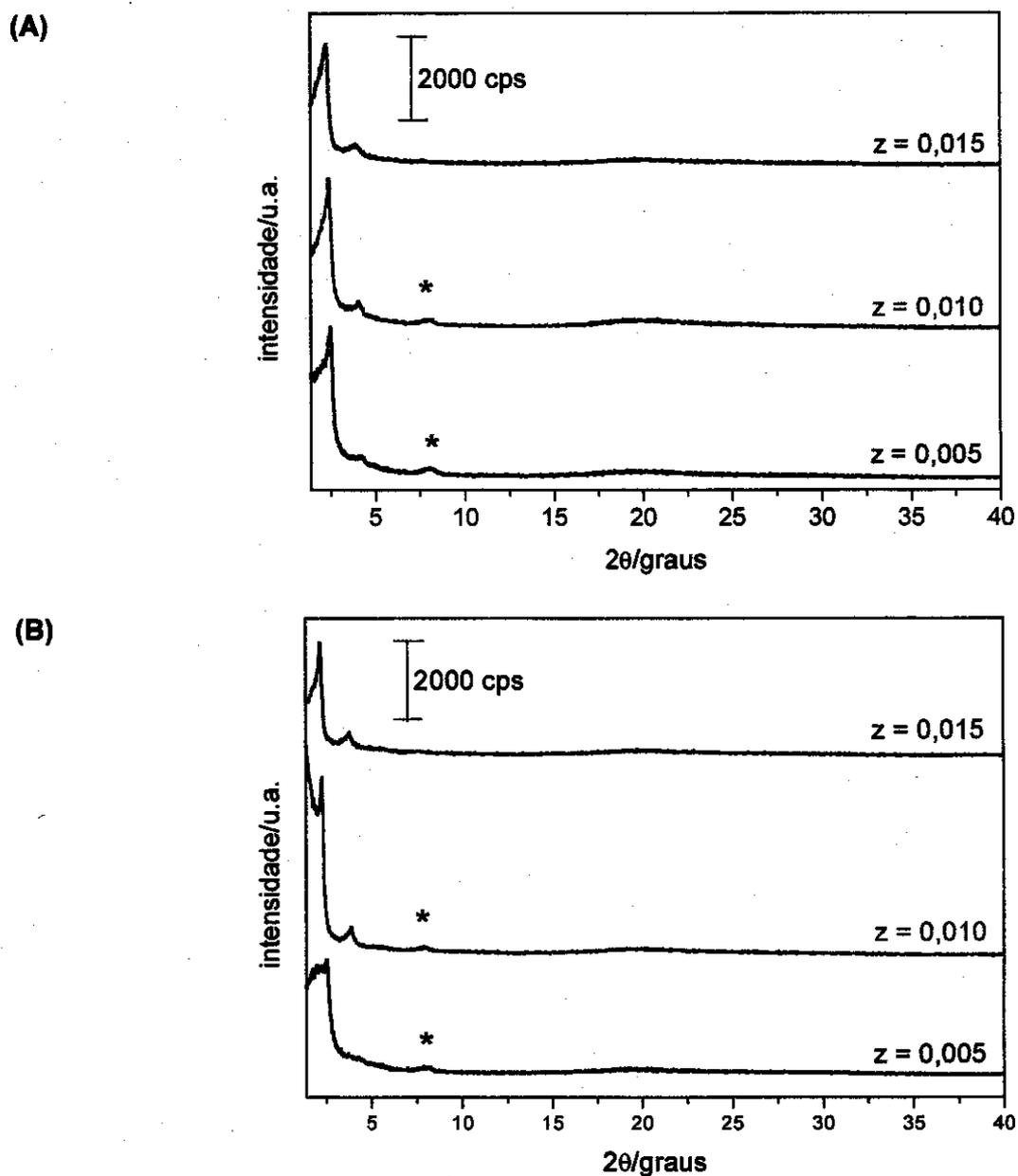


Figura 17. Difratoogramas de raios-X de magnesoaluminofosfatos sintetizados com $CTAB/(Al+Mg) = 0,50$, Série II: (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico. Nos difratoogramas os sinais marcados com (*) são sinais fantasmas.

Observou-se a formação de mesoestrutura, independentemente da quantidade de cátions magnésio adicionada, na faixa de valores estudada neste conjunto de sínteses. Na Tabela 8, são apresentados os dados de avaliação do grau de organização dos magnesoaluminofosfatos preparados nestas condições com os dois procedimentos de síntese descritos.

Tabela 8. Avaliação do grau de organização das amostras dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50 e diferentes razões z (Mg/Al) à temperatura ambiente (.a), e sob tratamento hidrotérmico (.00).

Amostra	z	$2\theta_{(100)}$ (graus)	$2\theta_{(110)}$ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	$A_{(110)}/A_{(100)}$	Meso- estrutura
084.a ^a	0,005	2,10	3,70	4,21	0,211	H
113.a ^b	0,005	2,50	-	3,53	-	P
085.a ^a	0,010	2,10	3,70	4,21	0,225	H
114.a ^b	0,010	2,44	4,10	3,62	0,183	H
097.a ^b	0,015	2,26	3,90	3,91	0,181	H
119.a ^b	0,015	2,42	3,98	3,65	0,205	H
084.00 ^a	0,005	2,18	3,88	4,05	0,197	H
113.00 ^b	0,005	2,56	-	3,45	-	P
085.00 ^a	0,010	2,08	3,02	4,25	0,146	h
114.00 ^b	0,010	2,28	3,90	3,87	0,141	h
097.00 ^b	0,015	2,20	3,82	4,02	0,200	H
119.00 ^b	0,015	2,30	3,86	3,84	0,220	H

^a Série I de sínteses, ^b Série II de sínteses, $d_{(100)} = \lambda/2\text{sen}\theta$ [83], H = hexagonal de boa qualidade; h = hexagonal pobremente organizado; e P = poros não paralelos.

Independentemente do procedimento de síntese utilizado, os materiais, em sua maioria, apresentam mesoestrutura hexagonal, exceção para a amostra 113, que é constituída por poros não paralelos. Comparando-se os materiais preparados na Série II, à temperatura ambiente, com as amostras de aluminofosfatos sintetizadas com o mesmo procedimento, observou-se que os primeiros apresentam razão $A_{(110)}/A_{(100)}$ muito próximas à dessas últimas ($A_{(110)}/A_{(100)} = 0,185$). Já para os materiais preparados com tratamento hidrotérmico, apenas na razão z = 0,015 tem-se valores tão bons quanto os dos aluminofosfatos ($A_{(110)}/A_{(100)} = 0,204$) (cf. Tabela 4).

1.7.4 Influência do pH

Os aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos obtidos neste trabalho foram preparados

em pH variando entre 7,7 e 9,0. Nesta série de sínteses, foi investigada a influência do pH preparando-se duas amostras: uma em pH inicial de aproximadamente 6 e outra em aproximadamente 10, ambas com concentração de cátions magnésio $z = 0,020$ e $r = 1,00$. Os difratogramas de raios-X destas amostras podem ser vistos na Figura 18.

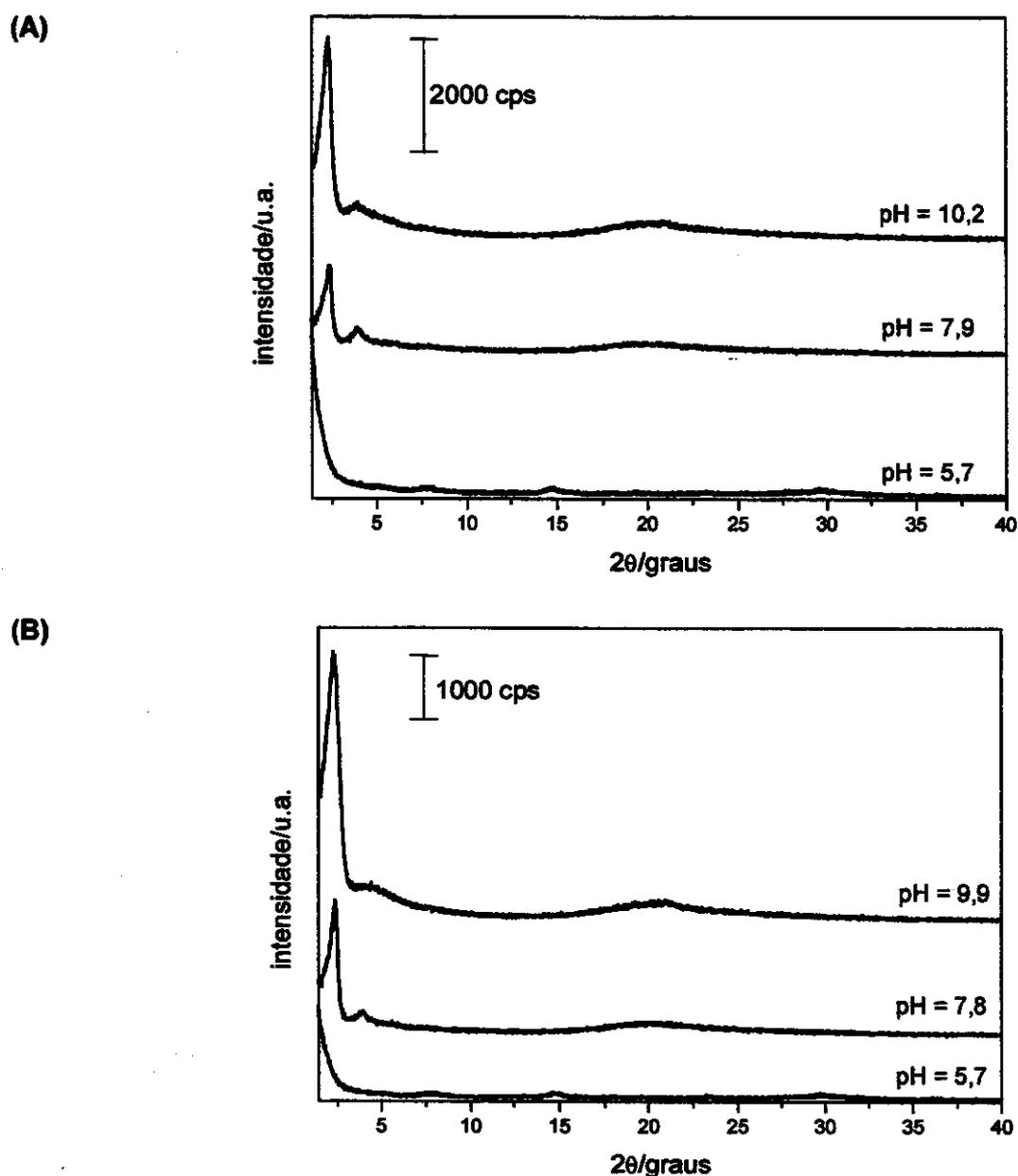


Figura 18. Difratogramas de raios-X dos magnesioaluminofosfatos sintetizados com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$, Série II: (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico.

Independentemente do uso ou não de tratamento hidrotérmico, na síntese realizada em pH 5,7 não ocorreu a formação de nenhum tipo de mesoestrutura, enquanto para a amostra

preparada em pH de aproximadamente 10, constatou-se a formação de mesoestruturas de baixa qualidade.

Na Tabela 9, encontram-se os dados de avaliação de qualidade dessas amostras de magnesoaluminofosfatos preparadas com variação de pH.

Tabela 9. Avaliação do grau de organização das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00, z = 0,020 e diferentes valores de pH à temperatura ambiente (.a), e sob tratamento hidrotérmico (.00), Série II de sínteses.

Amostra	pH	$2\theta_{(100)}$ (graus)	$2\theta_{(110)}$ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	$A_{(110)}/A_{(100)}$	Meso- estrutura
095.a	7,9	2,10	3,63	4,20	0,195	H
103.a	10,2	2,30	3,94	3,84	0,146	h
095.00	7,8	2,18	3,72	4,05	0,193	H
103.00	9,9	2,28	-	3,86	-	P

$d_{(100)} = \lambda/2\text{sen}\theta$ [83], H = hexagonal de boa qualidade; h = hexagonal pobremente organizado; e P = poros não paralelos.

Conforme exposto no item 1.1 (Estudo das condições de síntese – aspectos gerais), é necessário elevar-se o pH do meio reacional com a adição de solução de TMAOH para favorecer a polimerização dos oligômeros de fosfato de alumínio presentes no meio reacional. Quando se utilizou uma baixa quantidade de TMAOH observou-se a formação de materiais densos. Provavelmente não houve a formação de pares iônicos do tipo ($\equiv\text{Al}(\text{O}_3\text{P})\text{O}^-\text{CTA}^+$) suficientes para a organização e formação da estrutura. Porém, quando um excesso de base foi utilizado, o equilíbrio de formação de pares iônicos do tipo ($\equiv\text{Al}(\text{O}_3\text{P})\text{O}^-\text{TMA}^+$), que também existe no meio reacional, passou a competir com as espécies inorgânicas utilizadas na formação dos pares do tipo ($\equiv\text{Al}(\text{O}_3\text{P})\text{O}^-\text{CTA}^+$). Concluiu-se então que existirá no meio reacional um número menor de espécies capazes de se auto-organizarem para formar a mesoestrutura, obtendo-se materiais com mesoestruturas com grau de organização inferior.

Com estes resultados constatou-se que o pH é um parâmetro crítico na formação de mesoestruturas nestes materiais, uma vez que só foi possível obtê-los em uma faixa de pH variando de 8,0 a 8,5.

2. Remoção do agente direcionador de síntese

Uma vez estabelecido o procedimento de síntese e obtido o material com a mesoestrutura desejada, é necessário desbloquear os canais do mesmo antes de submetê-lo a novas caracterizações, envolvendo, desta vez, os sítios ativos.

No caso dos aluminofosfatos recém-sintetizados, quando estes apresentam mesoestrutura hexagonal, temos a presença das difrações (100) e (110). Com os tratamentos pós-síntese ocorre a remoção de parte do direcionador ocluído nos poros com transformação da fase hexagonal da estrutura para tubos não paralelos que é caracterizada pela presença apenas da difração (100) (cf. Figura 8).

Para a remoção do agente direcionador de peneiras moleculares, é importante ter-se em mente que este tratamento deve ser realizado de modo a remover a maior quantidade possível do agente direcionador sem causar o colapso da mesoestrutura previamente formada.

O método proposto inicialmente para a desobstrução dos poros é a calcinação que consiste no tratamento térmico sob atmosfera de nitrogênio ou argônio, seguida pela queima em oxigênio ou ar sintético. Este é o método mais utilizado em síntese de materiais porosos em geral. Tal procedimento é eficiente para materiais silícicos, ou materiais que não possuem carga estrutural. Quando parte do silício é substituído por outro elemento gerando carga na estrutura, como por exemplo, quando parte do silício é substituído por alumínio, observou-se que esta substituição gera um aumento na atração entre a estrutura inorgânica e as moléculas do agente direcionador. Com isso, a remoção do agente direcionador por calcinação direta resulta em uma maior desorganização da estrutura devido ao aumento dos efeitos de aquecimento nesses locais, ocasionados pela interação mais forte da estrutura inorgânica com o agente direcionador [88].

Nos artigos encontrados na literatura que descrevem a síntese de aluminofosfatos mesoestruturados [65, 69, 70, 73], o método de remoção do agente direcionador mais citado é a calcinação, uma comunicação cita a extração com solvente [68], e outra cita a troca iônica [72]. Na Figura 19 são apresentados os difratogramas de raios-X de uma amostra de magnesoaluminofosfato recém-sintetizada e da mesma amostra submetida à calcinação direta para a remoção do agente direcionador.

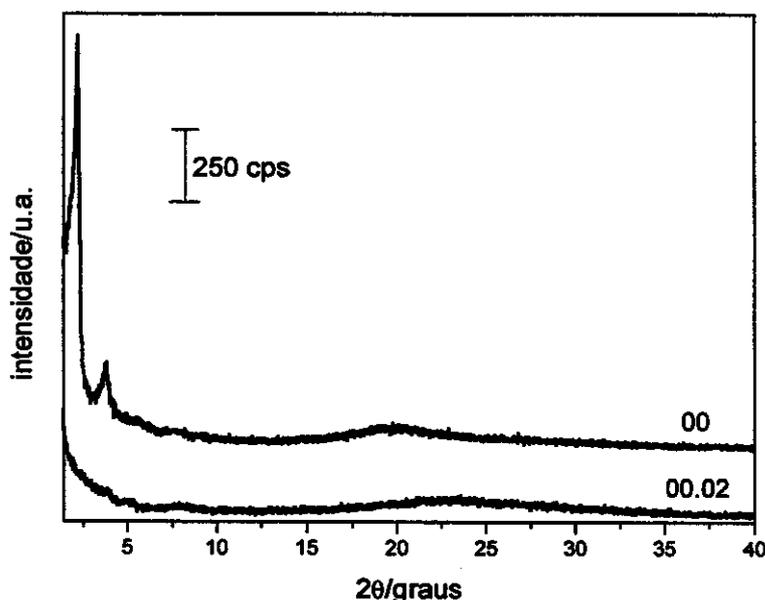


Figura 19. Difratomogramas de raios-X do magnesoaluminofosfato 097 sintetizado com $CTAB/(Al+Mg) = 0,50$ e $z = 0,015$, sob tratamento hidrotérmico, Série II: (00) recém-sintetizado, e (00.02) calcinado sob argônio e oxigênio, sem nenhum tratamento prévio de remoção do agente direcionador.

O colapso da mesoestrutura, como resultado da calcinação direta, indica que o material sintetizado possui baixa estabilidade. Provavelmente, não ocorre uma condensação eficiente das cadeias inorgânicas durante a síntese. Este pode ser um indício de que a estabilidade da mesoestrutura formada deva ser dependente de tratamentos prévios à remoção completa do agente direcionador por calcinação.

Ao ser constatado este tipo de comportamento para os materiais sintetizados neste trabalho, investigou-se outras formas de desobstrução dos canais e poros.

A vantagem do método de extração com solvente em relação ao tratamento térmico convencional a preservação da mesoporosidade da amostra, prevenindo a degradação da estrutura que pode ocorrer com a queima de orgânicos. Isso porque esta é realizada em condições experimentais mais suaves que as da calcinação. A maior parte das espécies orgânicas presentes no meio são tetraalquilamônios, que não são fortemente ligados à estrutura inorgânica e, assim, podem ser removidos por extração com água e etanol conforme o procedimento descrito por Feng *et al.* [68] para aluminofosfatos mesoestruturados.

Os materiais mesoporosos, em geral, são preparados em ausência de cátions alcalinos. Assim o suposto caminho para preservar a eletroneutralidade do sistema é o de que cátions amônio possam se formar *in situ* durante as sínteses, o que significa que haverá, então, uma interação entre a molécula do agente direcionador e a rede inorgânica, muito mais forte do que

no caso de materiais não substituídos. Como conseqüência, o que se espera é que a remoção por extração com solvente, conforme o proposto por Tanev e Pinnavaia [89], será menos eficiente, uma vez que estas moléculas de agente direcionador são mais fortemente retidas nos mesoporos. Nestes casos, faz-se necessário a adição de uma fonte de cátions ao solvente de extração, conforme o proposto por Tuel e Gontier [90], que utilizaram o mesmo procedimento de Tanev e Pinnavaia [89], só que acrescentaram cloreto de sódio no etanol (1 g/100 dm³ de etanol) verificando a completa remoção dos orgânicos dos materiais. Supõe-se, aqui, que durante a extração ocorra uma troca iônica dos cátions tetraquilamônios por cátions sódio.

Schmidt *et al.* [91], em seu estudo de remoção do agente direcionador de aluminossilicatos, constataram que o procedimento padrão até então utilizado, o da calcinação direta, conforme proposto pelos pesquisadores da Mobil Research and Development, não era eficiente para estes materiais. Os autores utilizaram então uma lavagem intensa desses materiais com um sistema que continha um solvente polar e um próton, conforme proposto por outro grupo dentro da própria Mobil [76].

Tal método também foi utilizado neste trabalho, para os aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos (cf. Parte Experimental, item 3.1.a (i) e (ii)), utilizando ácido clorídrico e ácido nítrico como fonte de cátions. A presença do ácido na solução sugere que possa ocorrer uma troca entre o cátion balanceador de carga na estrutura pelo H⁺ presente no meio. Porém, provoca o colapso da mesoestrutura inicialmente formada, de acordo com os difratogramas de raios-X. Este tipo de tratamento também conduziu à remoção de apenas uma parte do direcionador, conforme apontado pela redução de intensidade, mas nunca total desaparecimento, das bandas características das ligações C-H do agente direcionador em 2922 e 2855 cm⁻¹ [92] nos espectros no infravermelho.

Nas amostras de aluminofosfatos e de magnesoaluminofosfatos submetidas ao tratamento de remoção do agente direcionador da estrutura, no caso o CTAB, com extração em água (cf. Parte Experimental item 3.1.b) ocorreu a transformação da fase hexagonal da estrutura para tubos não paralelos, juntamente com a remoção de parte do CTAB. Esta remoção é parcial, uma vez que nos espectros no infravermelho das amostras extraídas, em comparação com as amostras recém-sintetizadas, observou-se ainda presentes porém menos intensas, as bandas características do agente direcionador. Quando persistiu-se na extração até a remoção total do agente direcionador, o sinal de espalhamento de raios-X em ângulos pequenos também desapareceu, mostrando o colapso estrutural.

O tratamento pós-síntese empregando soluções de cloreto de sódio ou de cloreto de amônio (cf. Parte Experimental, item 3.1.c (i)) promoveu a remoção total do direcionador. Os

espectros no infravermelho não apresentaram nenhum sinal característico do direcionador utilizado na síntese. No entanto, os difratogramas de raios-X revelaram o total colapso da estrutura formada inicialmente.

Para algumas amostras de aluminofosfatos sintetizadas neste trabalho foi observado a presença de difrações na região de 2θ acima de 10° , indicativas da presença de fase cristalina (cf. Figuras 11(A) e 12) e estas foram atribuídas por tentativa a um excesso de CTAB cristalino. No caso das amostras de magnesoaluminofosfatos que também apresentaram estas difrações (cf. Figuras 15(A), 16 (A) e 16 (B)), estas difrações também podem ser atribuídas a sais de fosfato de magnésio cristalinos, como por exemplo o $MgHPO_4$ ou $Mg(H_2PO_4)_2$, que poderiam ter-se formado durante a reação. Uma atribuição segura destas difrações não foi possível, uma vez que os tratamentos de remoção do agente direcionador fazem com que estes sinais desaparecessem, indicando que os materiais cristalinos formados eram solúveis nas soluções empregadas em tais procedimentos.

Exemplos de difratogramas de raios-X e de espectros no infravermelho para a amostra 080 sintetizada com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e $z = 0,030$, à temperatura ambiente, submetida aos diferentes tratamentos para a remoção do agente direcionador realizados neste projeto são mostrados nas Figuras 20 e 21.

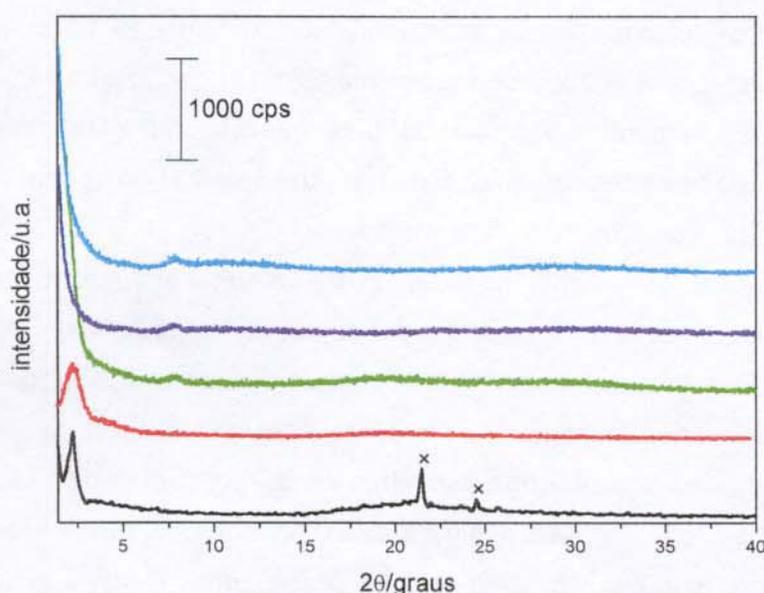


Figura 20. Difratogramas de raios-X do magnesoaluminofosfato 080 sintetizado com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e $z = 0,030$, à temperatura ambiente, Série I, submetido a diferentes tipos de tratamento para a remoção do agente direcionador utilizado na síntese: (—) recém-sintetizado, (—) extração em água e etanol; (—) extração com solução etanol/heptano/ácido clorídrico; (—) troca iônica com solução de NaCl, e (—) troca iônica com solução de NH_4Cl . Nos difratogramas os sinais indicativos da presença de fase cristalina estão marcados com (x).

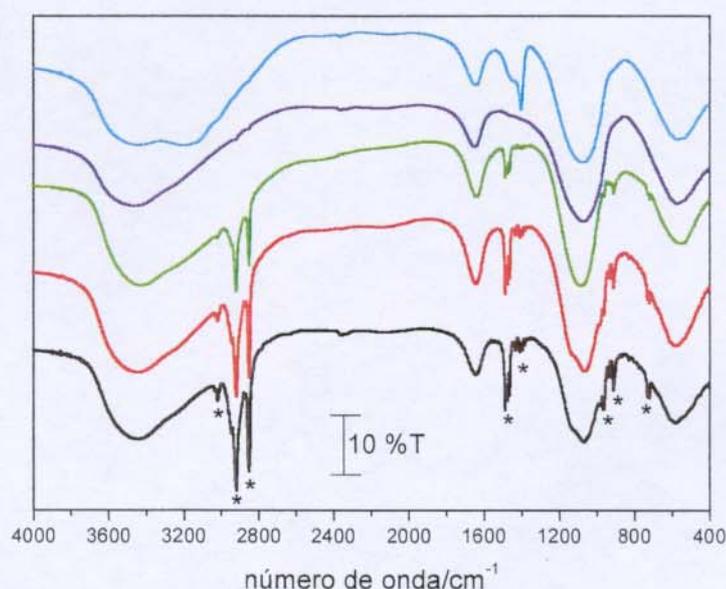


Figura 21. Espectros no infravermelho do magnesioaluminofosfato 080 sintetizado com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e $z = 0,030$, à temperatura ambiente, Série I, submetido a diferentes tipos de tratamento para a remoção do agente direcionador utilizado na síntese: (—) recém-sintetizado, (—) extração em água e etanol; (—) extração com solução etanol/heptano/ácido clorídrico; (—) troca iônica com solução de NaCl, e (—) troca iônica com solução de NH_4Cl . Os símbolos (*) indicam as bandas características de CTAB.

A análise destes resultados indicou que a matriz inorgânica não estava completamente polimerizada após a reação de preparação, sendo provavelmente constituída de oligômeros de aluminofosfato em interação iônica com o direcionador. Quando este é retirado sem nenhum mecanismo que possa induzir a uma polimerização mais extensiva da rede inorgânica, o material resultante não tem como manter a estrutura previamente conferida pela presença do agente direcionador, ficando constituído apenas por oligômeros desorganizados.

Uma provável razão para esta condensação ineficiente, ou seja, para esta polimerização menos extensiva do esqueleto inorgânico, poderia ser um excesso de surfactante (CTAB) presente no meio reacional. Entretanto, ao diminuir a concentração de CTAB em relação ao alumínio na síntese, foram obtidos materiais menos organizados (cf. Figuras 8(A) e 8(B)). O material preparado na menor concentração de CTAB, no caso com $r = 0,11$ é um material inicialmente formado de tubos não paralelos mas ao ser extraído ou calcinado, este arranjo colapsa.

Na Figura 22 são apresentadas as curvas de análise termogravimétrica das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de remoção do agente direcionador.

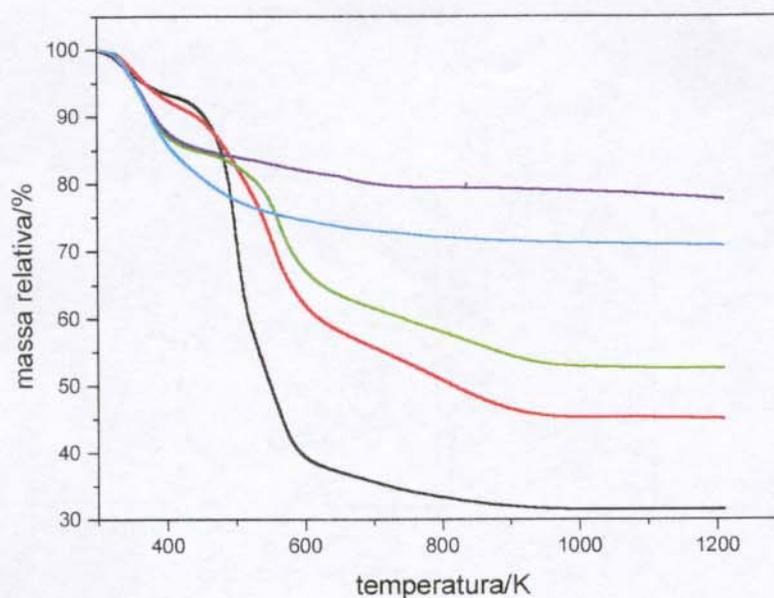


Figura 22. Curvas termogravimétricas do magnesoaluminofosfato 080 sintetizado com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e $z = 0,030$, à temperatura ambiente, Série I, submetido a diferentes tipos de tratamento para a remoção do direcionador utilizado na síntese: (—) recém-sintetizado; (—) extração em água e etanol; (—) extração com solução etanol/heptano/ácido clorídrico; (—) troca iônica com solução de $NaCl$, e (—) troca iônica com solução de NH_4Cl . Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

Com as derivadas das curvas de perda de massa em função da temperatura (Figura 23) das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de remoção do agente direcionador, pode-se visualizar melhor as diferentes regiões de perda de massa, independentemente do procedimento empregado:

- (i) de 298 a 453 K devido a dessorção de água;
- (ii) de 453 a 623 K devido a decomposição de orgânicos, e
- (iii) acima de 623 K devido à queima de resíduos orgânicos.

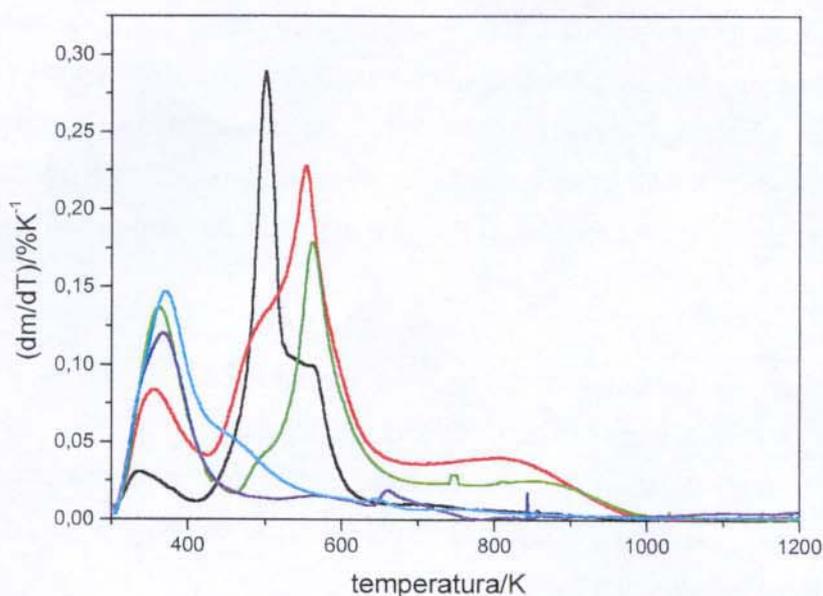


Figura 23. Derivadas das curvas termogravimétricas do magnesioaluminofosfato 080 sintetizado com CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e $z = 0,030$, à temperatura ambiente, Série I, submetido a diferentes tipos de tratamento para a remoção do direcionador utilizado na síntese: (—) recém-sintetizado, (—) extração em água e etanol; (—) extração com solução etanol/heptano/ácido clorídrico; (—) troca iônica com solução de NaCl, e (—) troca iônica com solução de NH_4Cl . Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

Na amostra recém-sintetizada, percebe-se a presença de dois tipos de CTA^+ : um deles na forma de par-iônico decomposto a temperaturas mais baixas (aproximadamente 513 K), e outro mais fortemente ligado a estrutura, que se decompõe a temperaturas mais elevadas (aproximadamente 563 K), provavelmente interagindo com os sítios ácidos presentes na estrutura.

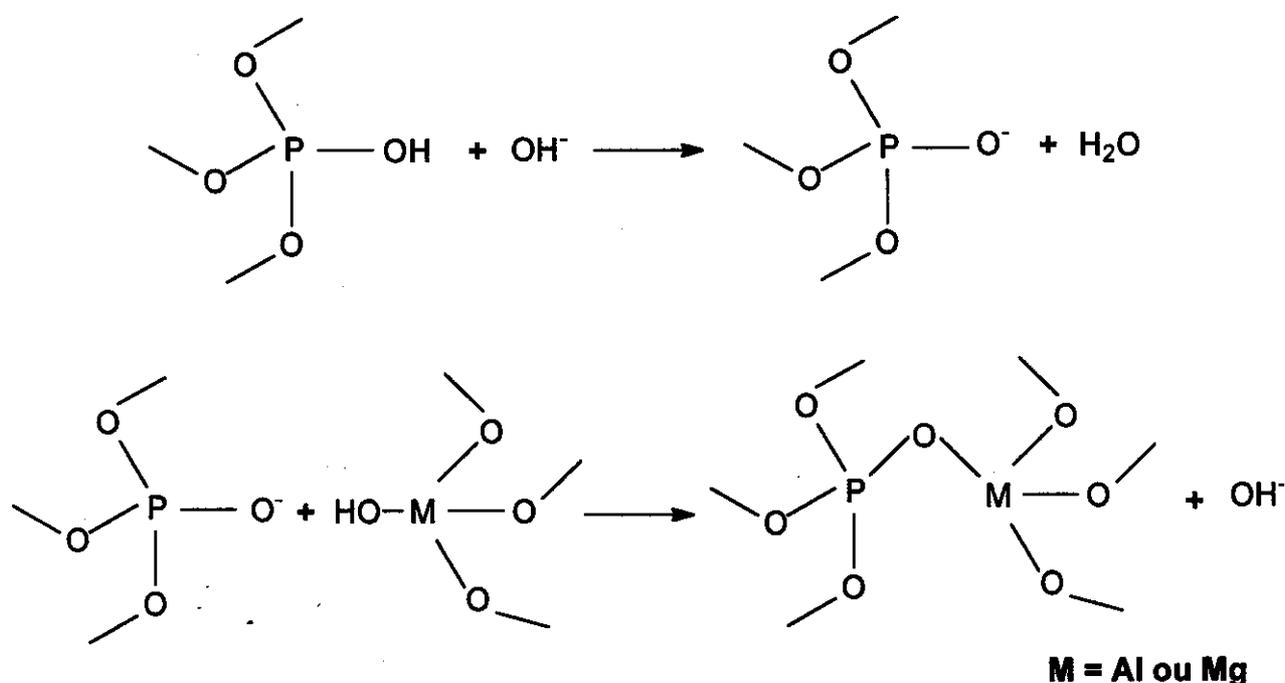
As curvas das derivadas dos termogramas das amostras submetidas à extração em meio água/etanol, ou em meio etanol/heptano/ácido clorídrico, mostram que o sinal muito intenso que existia em aproximadamente 513 K é praticamente extinto, ficando mais intenso o sinal em aproximadamente 563 K. Estes dados confirmam que tem-se pelo menos dois tipos de CTA^+ neste material: um presente na forma de par-iônico que é decomposto a temperaturas mais baixas e que é retirado com uma solução água/etanol com ou sem troca iônica, e outro CTA^+ mais fortemente ligado, provavelmente interagindo com os sítios ácidos gerados na estrutura com a introdução de cátions magnésio à síntese, que é removido a temperaturas mais altas e não é retirado com a solução água/etanol mas pode ser trocado ionicamente.

Com a troca iônica, independentemente da solução utilizada (de NaCl ou NH_4Cl), há

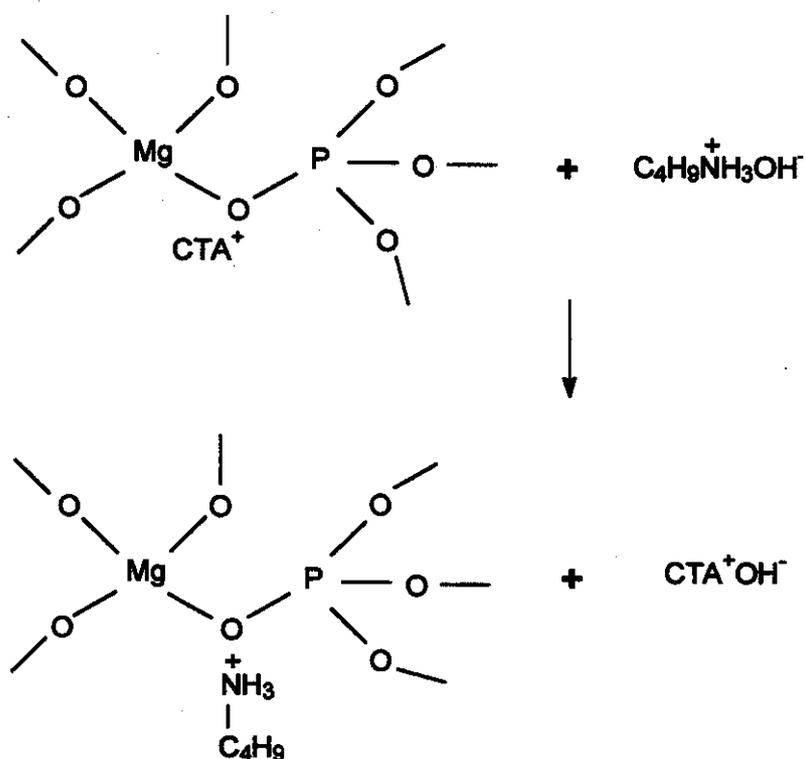
remoção de praticamente todo o CTA^+ e este tipo de comportamento também foi observado para amostras de aluminossilicatos mesoporosos [93]. A amostra trocada com NaCl apresenta apenas o sinal referente a dessorção de água. Na curva da derivada termogravimétrica da amostra trocada com NH_4Cl observou-se que além do sinal intenso referente a dessorção da água, existe um ombro em torno de 450 K que é atribuído por tentativa à decomposição de íons amônio.

Resumindo, a extração com água e etanol é capaz de provocar o colapso da mesoestrutura, o que a extração em meio ácido também o faz. Em nenhum dos casos foi promovida uma maior condensação do retículo juntamente com a remoção do CTA^+ envolvido na formação de pares iônicos. O passo seguinte foi testar uma extração em meio básico, sendo a base escolhida a n-butilamina.

Com base nos estudos aqui realizados e sabendo-se que o pH da solução n-butilamina/etanol $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ é 11,6 e que então a amina está protonada e é capaz de fazer a troca iônica com CTA^+ que se encontra no interior dos canais, propõem-se o seguinte mecanismo para remoção do agente direcionador de estrutura de acordo com as equações dos Esquemas 1 e 2.



Esquema 1. Polimerização da rede inorgânica durante a extração do agente direcionador de síntese em meio básico.



Esquema 2. Troca iônica durante a extração do agente direcionador de síntese em solução alcoólica de n-butilamina.

Realizou-se então o seguinte estudo: a partir de uma amostra de aluminofosfato mesoporoso (107), extraiu-se os orgânicos com solução de n-butilamina em etanol, em três diferentes concentrações da base, correspondentes a 0,1, 0,3 e 0,5 mol dm⁻³ por 30 h. Na Figura 24 são mostrados os difratogramas de raios-X da amostra recém-sintetizada e das amostras extraídas com diferentes concentrações de n-butilamina.

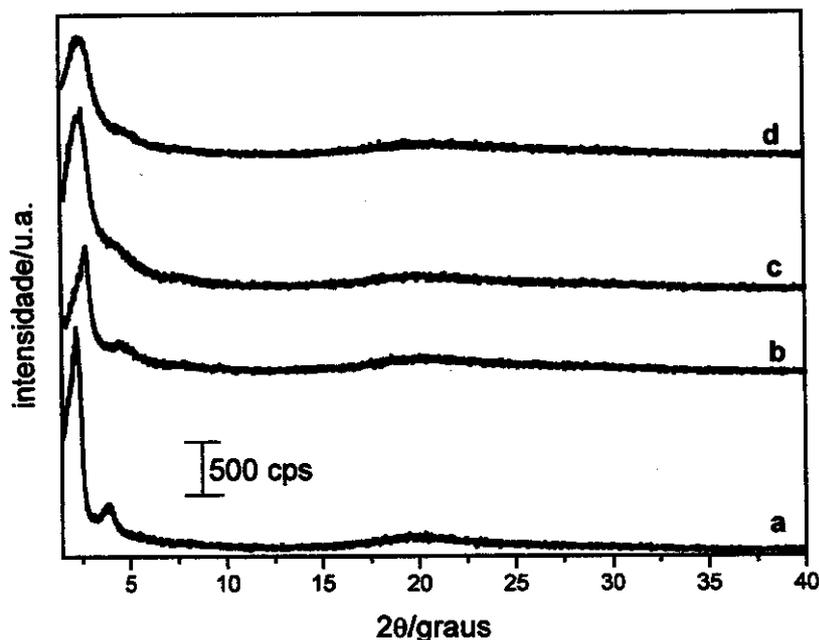


Figura 24. Difratomogramas de raios-X do aluminofosfato 107 sintetizado com $r = 1,00$, sob tratamento hidrotérmico, Série II: (a) recém-sintetizado, e submetido a extração do direcionador com solução *n*-butilamina/etanol com diferentes concentrações: (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, (c) $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, e (d) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ por 30 h.

Os difratogramas de raios-X mostram que, independentemente da concentração de *n*-butilamina utilizada, ocorre uma desorganização parcial da estrutura, isto é, ao invés da manutenção da mesoestrutura hexagonal obtém-se um sólido composto somente por poros não paralelos.

Porém novamente constatou-se por espectroscopia no infravermelho que os orgânicos não são totalmente removidos, fazendo-se necessária o uso da calcinação para completar a desobstrução dos poros.

As análises termogravimétricas destes materiais são mostradas nas Figuras 25 e 26.

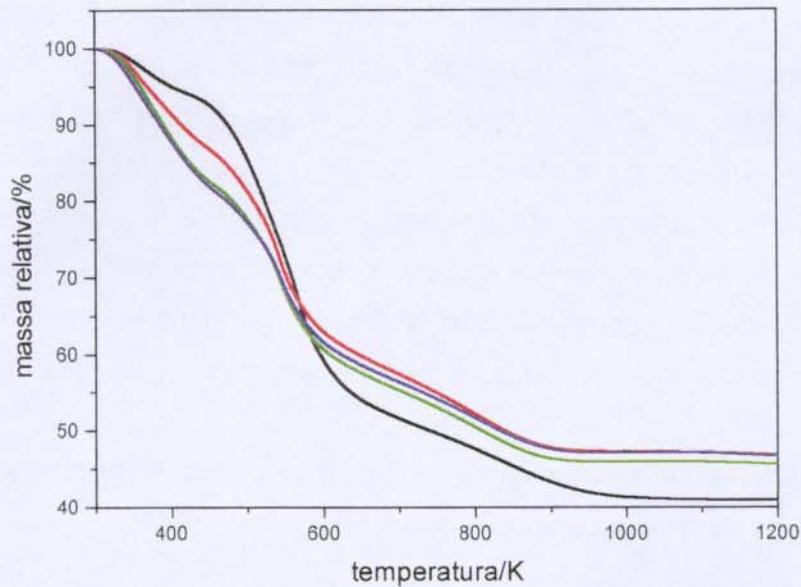


Figura 25. Curvas termogravimétricas do aluminofosfato 107 sintetizado com $r = 1,0$, Série II, sob tratamento hidrotérmico (—) recém-sintetizado, e submetido à extração em meio básico com solução etanólica de *n*-butilamina com concentração: (—) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, (—) $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, e (—) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

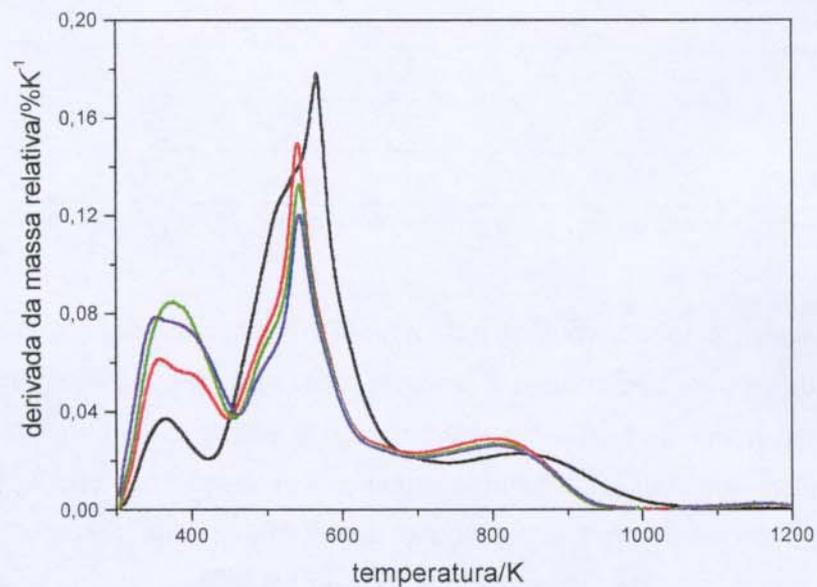


Figura 26. Derivadas das curvas termogravimétricas do aluminofosfato 107 sintetizado com $r = 1,00$, Série II, sob tratamento hidrotérmico (—) recém-sintetizado, e submetido à extração em meio básico com solução etanólica de *n*-butilamina com concentração: (—) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, (—) $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, e (—) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

Após a extração em meio básico, observou-se através das derivadas das curvas termogravimétricas, que a decomposição dos orgânicos ocorreu na temperatura de aproximadamente 543 K, que é intermediária à temperatura observada para a dessorção de orgânicos da amostra recém-sintetizada. Como o pH da solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ n-butilamina/etanol é 11,6, a amina está protonada e é capaz de fazer a troca iônica com CTA^+ . Esta temperatura de saída observada sugeriu que além da remoção do CTA^+ envolvido na formação de pares iônicos ocorreu também troca do CTA^+ mais fortemente ligado a estrutura por n-butilamônio, provocando mudança no retículo inorgânico.

Na Tabela 10 são apresentados os dados em porcentagem de perda de massa (M), em cada uma das faixas de temperatura observadas para estas amostras.

Tabela 10: Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria da amostra 107 sintetizada com $\text{CTAB}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 1,00$ e $z = 0$, sob tratamento hidrotérmico submetida a extração em meio básico com diferentes concentrações de n-butilamina.

Concentração de n-butilamina	M_i (%) (298-453 K)	M_{ii} (%) (453-623 K)	M_{iii} (%) (acima de 623 K)	Perda Total (%)
0	3,77	36,91	7,33	59,19
0,1	11,04	19,09	8,03	53,36
0,3	14,69	17,36	7,74	54,33
0,5	15,18	16,33	7,59	54,42

As cores são correspondentes às curvas de análise termogravimétrica (cf. Figuras 25 e 26).

A análise desta tabela mostra que a perda de massa na segunda região (M_{ii}) das amostras extraídas é bem menor que na amostra recém-preparada. Também foi observado que com concentração maior de base no procedimento de extração têm-se uma maior quantidade de orgânicos removidos (M_{ii}) e talvez uma maior polimerização do retículo inorgânico, quando comparadas às outras extrações. Observou-se também que com o aumento da concentração de n-butilamina na solução de extração, a perda total varia pouco, e que isso ocorre porque a quantidade de água retida (M_i) nos materiais aumenta. Assim optou-se então por proceder as demais extrações dos magnesoaluminofosfatos com solução n-butilamina/etanol $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Os difratogramas de raios-X dos magnesoaluminofosfatos preparados nas Séries I e II após a extração em meio básico estão ilustrados nas Figuras 27.

(A)

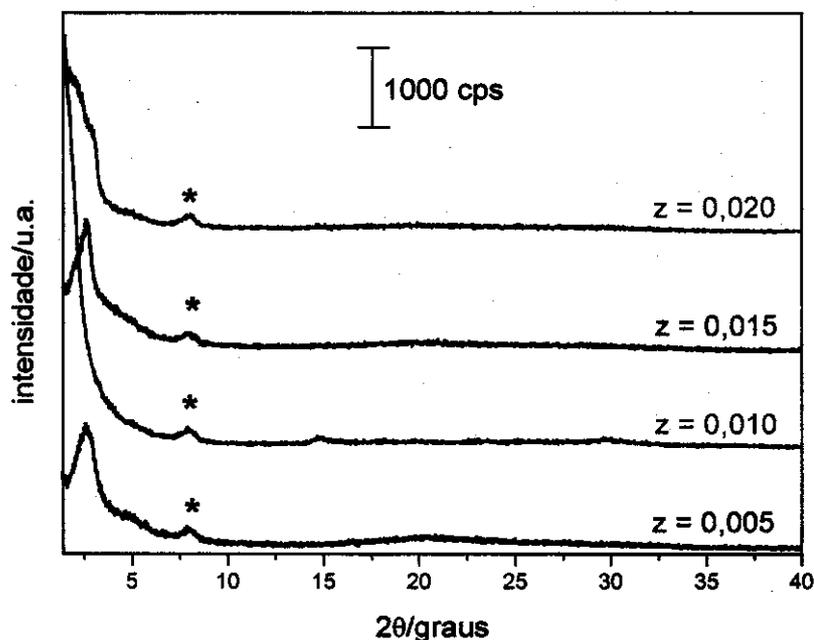


Figura 27 (A). Difratomogramas de raios-X dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, com diferentes teores de cátions magnésio adicionados à síntese, sob tratamento hidrotérmico - Série I, submetidos à remoção do direcionador por extração com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). Nos difratogramas os sinais marcados com (*) são sinais fantasmas.

(B)

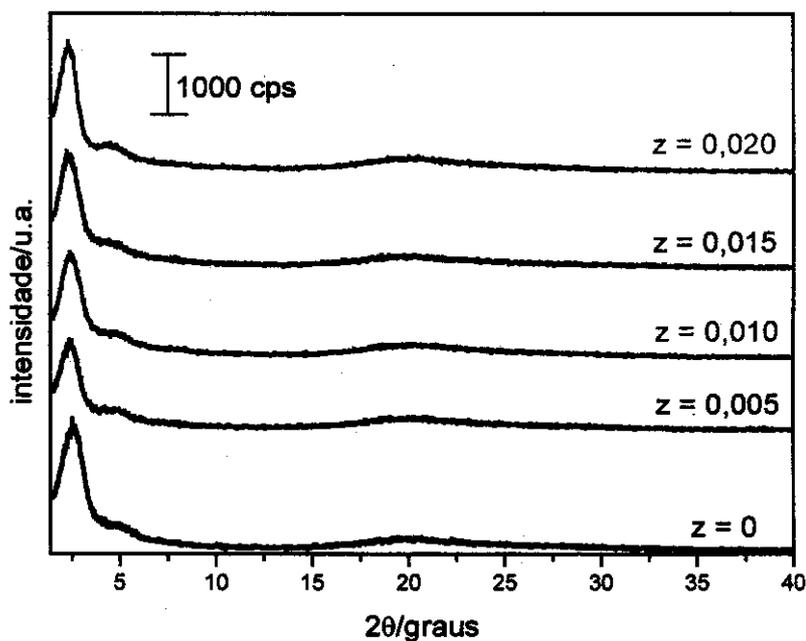


Figura 27 (B). Difratomogramas de raios-X dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, com diferentes teores de cátions magnésio adicionados à síntese, à temperatura ambiente - Série II, submetidos à remoção do direcionador por extração com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

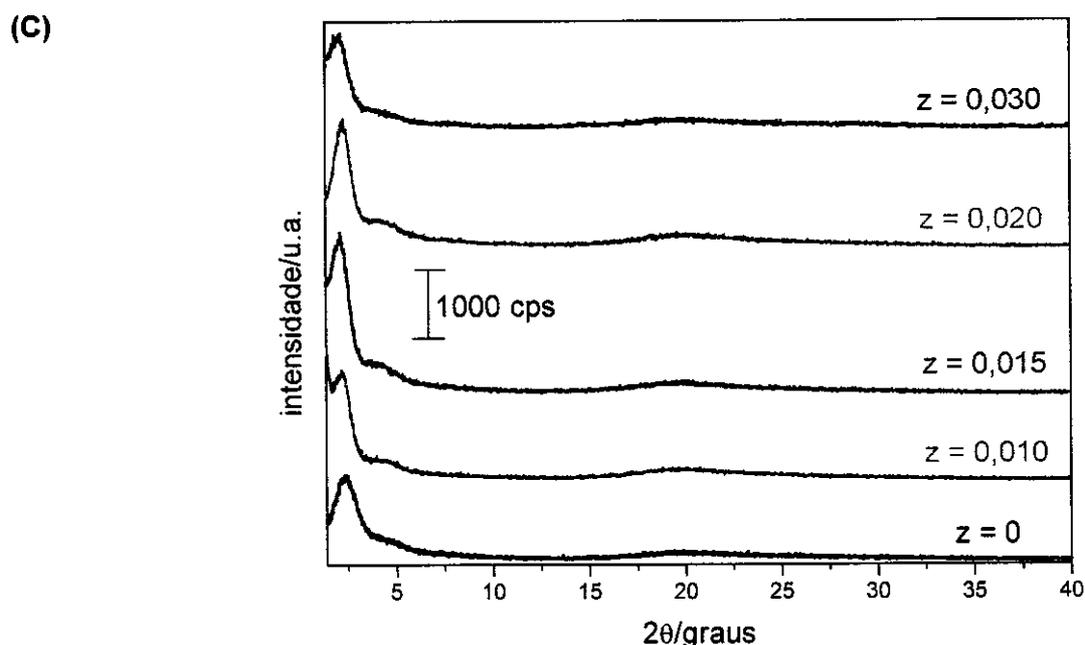


Figura 27 (C). Difratomogramas de raios-X dos magnesoaluminofosfatos sintetizados com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$, com diferentes teores de cátions magnésio adicionados à síntese: sob tratamento hidrotérmico – Série II, submetidos à remoção do direcionador por extração com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

O tempo de extração determinado foi o de 30 h com base no fato de que nas extrações realizadas com tempos menores, a remoção de orgânicos também era menor e provavelmente a polimerização do retículo inorgânico também, pois ao submeter estas amostras a calcinação para completar a desobstrução dos poros e canais ocorreu o colapso da mesoestrutura e escurecimento das amostras.

O procedimento adotado para completar a desobstrução dos poros foi a calcinação por etapas até a amostra atingir 773 K sob atmosfera inerte com o objetivo de decompor as moléculas orgânicas com a mínima formação de água, para depois queimar o coque formado e assim obter a completa remoção dos orgânicos que ainda ficaram após a extração.

Nas próximas figuras são apresentados alguns conjuntos de dados de difratometria de raios-X para um aluminofosfato (Figura 28) sintetizado com $r = 1,00$ (104), e para uma amostra de magnesoaluminofosfato (Figura 29) sintetizado com $r = 0,51$ e $z = 0,015$ (097) com tratamento hidrotérmico e para outro magnesoaluminofosfato preparado com $r = 1,04$ e $z = 0,030$ (116) à temperatura ambiente (Figura 30 (A)) e sob tratamento hidrotérmico (Figura 30 (B)), todas as amostras foram preparadas na Série II de sínteses, para exemplificar os materiais resultantes obtidos neste trabalho.

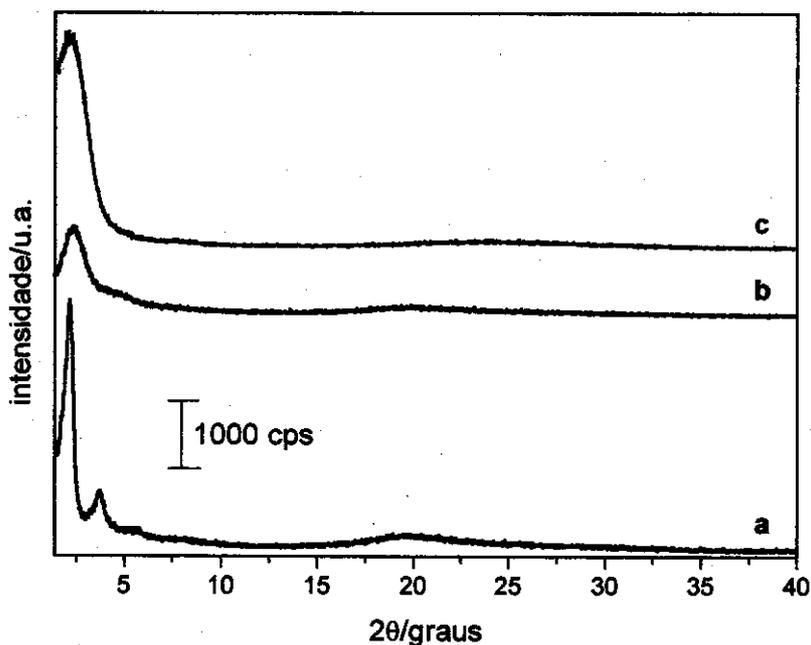


Figura 28. Difratoogramas de raios-X do aluminofosfato preparado com $r = 1,00$ (104) sob tratamento hidrotérmico, (a) recém-sintetizado; (b) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), e (c) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol e calcinado.

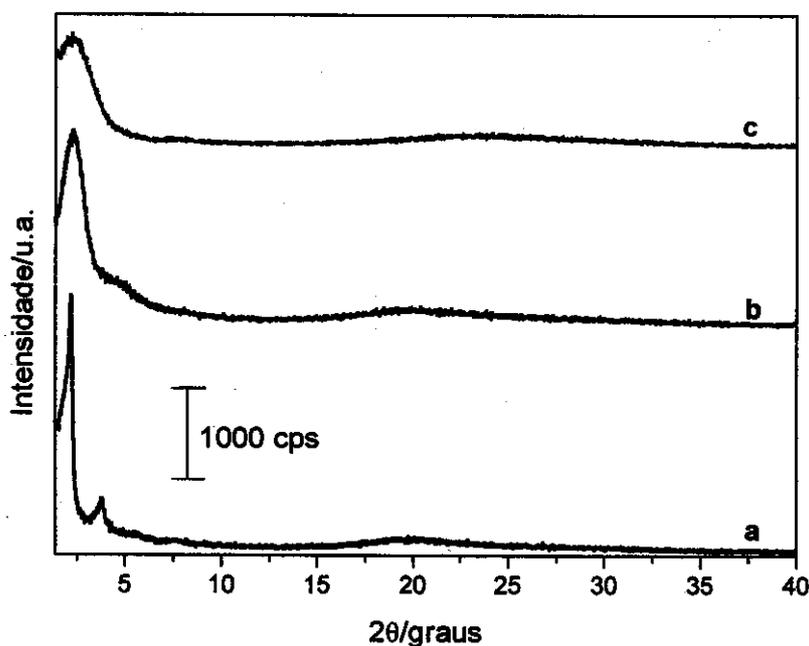


Figura 29. Difratoogramas de raios-X do magnesoaluminofosfato preparado com CTAB/(Al+Mg) = 0,50 e $z = 0,015$ (097) sob tratamento hidrotérmico: (a) recém-sintetizado; (b) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e (c) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol e calcinado.

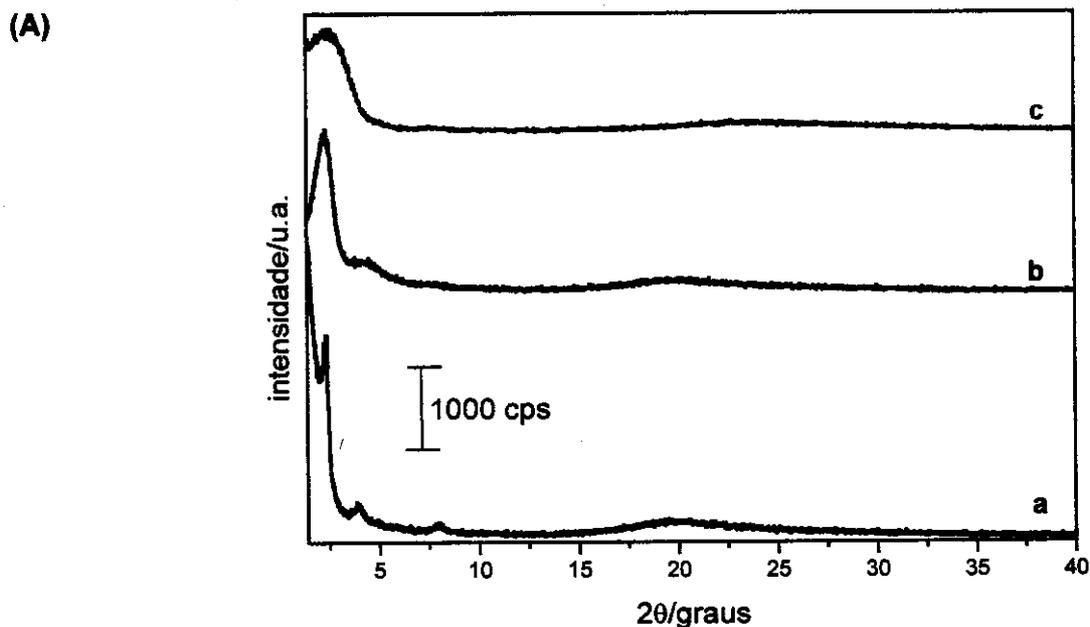


Figura 30 (A). Difratogramas de raios-X do magnesoaluminofosfato preparado à temperatura ambiente com $CTAB/(Al+Mg) = 1,04$ e $z = 0,030$ (116): (a) recém-sintetizado; (b) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), e (c) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol e calcinado.

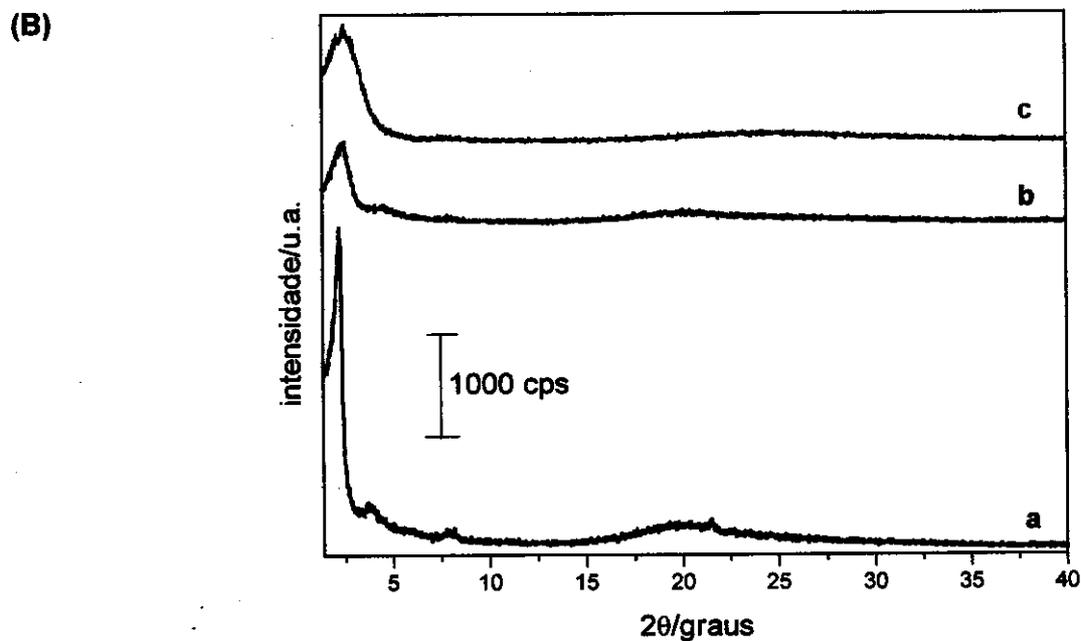


Figura 30 (B). Difratogramas de raios-X do magnesoaluminofosfato preparado sob tratamento hidrotérmico com $CTAB/(Al+Mg) = 1,04$ e $z = 0,030$ (116): (a) recém-sintetizado; (b) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), e (c) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol e calcinado.

Conclui-se, então, que as espécies orgânicas que bloqueavam os poros e canais das estruturas inorgânicas podem ser removidas através de diferentes procedimentos. Porém o método que se mostrou realmente eficaz na remoção do agente direcionador e manutenção da mesoporosidade nesses materiais foi a extração em meio de n-butilamina/etanol seguida de calcinação.

3. Caracterizações

3.1 Análise térmica

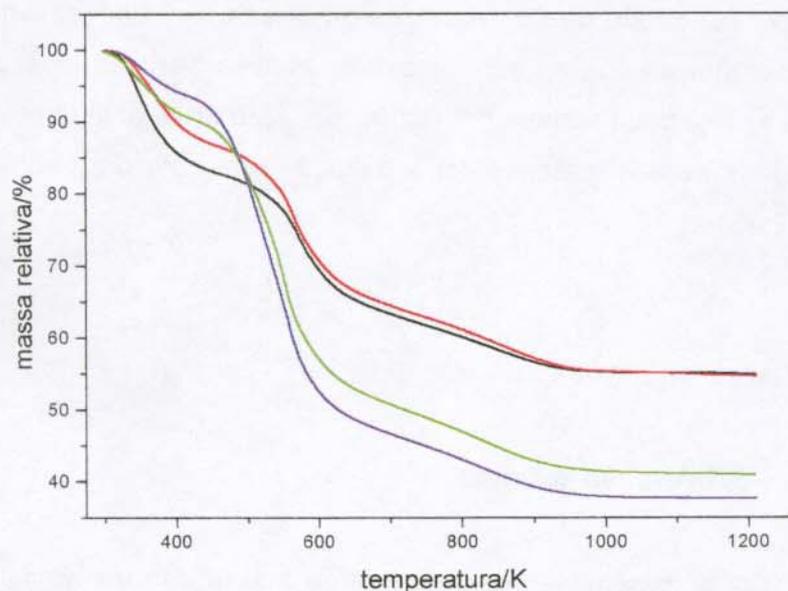
Por TGA é possível verificar a perda de massa de uma amostra com a temperatura, e para materiais porosos é especialmente útil na determinação de compostos voláteis, como materiais orgânicos e água, que ficam no interior dos canais das peneiras moleculares, após o processo de síntese.

3.1.1 Aluminofosfatos

Na Figura 31 são apresentadas as curvas de análise termogravimétrica obtidas para os aluminofosfatos sintetizados com diferentes razões r à temperatura ambiente e sob tratamento hidrotérmico.

Observou-se que a porcentagem de perda total destes materiais aumenta com o aumento da concentração de direcionador independentemente do tipo de tratamento utilizado na síntese: temperatura ambiente ou tratamento hidrotérmico.

(A)



(B)

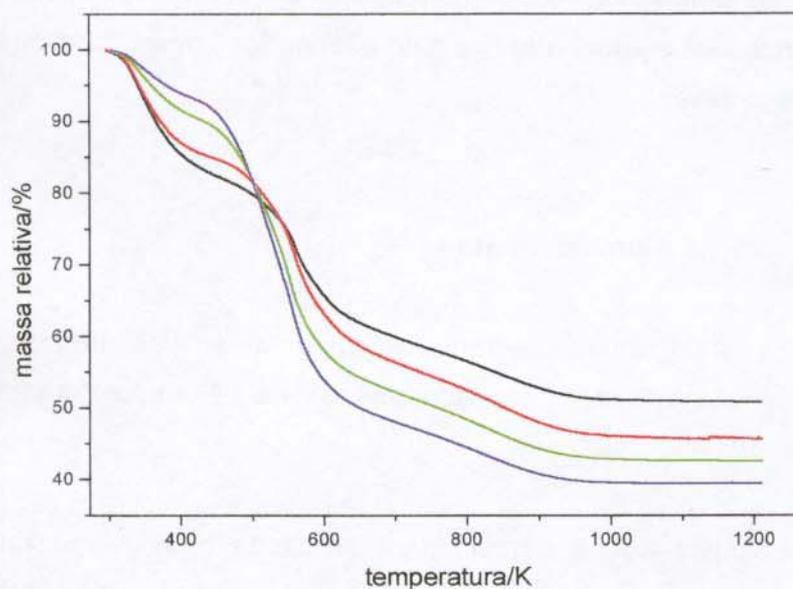


Figura 31. Perfis de perda de massa dos aluminofosfatos sintetizados com diferentes razões r , Série II, (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico: (—) $r = 0,11$; (—) $r = 0,25$; (—) $r = 0,50$, e (—) $r = 1,00$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

Mesmo para os materiais sintetizados com baixas concentrações de agente direcionador no meio reacional, observou-se três regiões distintas de perda de massa. Na Tabela 11 encontram-se os dados em porcentagem de perda de massa por termogravimetria de cada uma das faixas de temperatura para as amostras de aluminofosfatos sintetizadas com diferentes razões r .

Tabela 11. Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria das amostras de aluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00) com diferentes razões r, Série II de sínteses.

Amostra	r	M_i (%) (298-453 K)	M_{ii} (%) (453-623 K)	M_{iii} (%) (acima de 623 K)	Perda Total (%)
106.a	0,11	14,44	13,82	11,14	47,74
112.a	0,25	11,31	16,15	7,66	45,16
105.a	0,50	7,52	32,98	6,55	59,09
104.a	1,00	4,43	41,79	5,81	62,41
106.00	0,11	13,50	15,28	6,62	49,27
112.00	0,25	12,48	21,85	6,69	54,41
98.00	0,50	6,63	32,20	8,76	57,52
104.00	1,00	5,27	38,08	13,96	60,60

A primeira perda de massa (M_i), na faixa de temperatura de 298 a 453 K é atribuída a dessorção de água. Nesta região observou-se que o teor de água retido no material diminui com o aumento na concentração do agente direcionador na síntese. Isso ocorre porque os poros se encontram preenchidos com moléculas de CTAB. A segunda perda de massa (M_{ii}), na faixa de temperatura de 453 a 623 K, é atribuída à volatilização de material orgânico, ou seja, à saída do agente direcionador dos poros e tubos do material. Nesta faixa de temperatura, tanto à temperatura ambiente quanto sob tratamento hidrotérmico, conforme aumentou-se a concentração de agente direcionador no meio reacional, ocorreu aumento na porcentagem de orgânicos retidos na estrutura do material. A terceira e última faixa de perda de massa (M_{iii}) ocorreu acima de 623 K. Esta é devido à dessorção de fragmentos orgânicos ou resíduos de carbono. Para os materiais obtidos sob tratamento hidrotérmico observou-se que com aumento na concentração de CTAB, maior porcentagem de fragmentos orgânicos ou resíduos de carbono precisam ser dessorvidos.

3.1.2 Magnesoaluminofosfatos preparados com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50

Na Tabela 12 encontram-se os dados em porcentagem de perda de massa por

termogravimetria de cada uma das faixas de temperatura para as amostras de magnesoaluminofosfato sintetizadas com diferentes razões z , nas Série II de sínteses.

Tabela 12. Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00) com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50 e com diferentes razões z , Série II de sínteses.

Amostra	z	M_i (%) (298-453 K)	M_{ii} (%) (453-623 K)	M_{iii} (%) (acima de 623 K)	Perda Total (%)
113.a	0,005	10,47	28,91	4,82	50,12
114.a	0,010	5,87	33,76	5,63	55,99
097.a	0,015	4,98	34,36	7,08	56,17
113.00	0,005	10,18	25,25	4,70	47,13
114.00	0,010	9,60	34,43	7,26	61,30
097.00	0,015	5,97	37,71	11,30	59,35

Para as amostras 113.a e 113.00, que possuem um arranjo estrutural tubular (cf. Tabela 8) o valor da primeira perda de massa (M_i) é elevado e os valores de M_{ii} e M_{iii} são menores do que os valores encontrados para as demais amostras (114 e 097) que possuem mesoestrutura hexagonal. Para estas amostras com o aumento na concentração de cátions magnésio ocorreu uma diminuição na quantidade de água retida na estrutura (M_i), um aumento na porcentagem de materiais orgânicos retidos (M_{ii}), e um aumento na porcentagem de fragmentos orgânicos (M_{iii}) independentemente de como a amostra foi sintetizada: à temperatura ambiente ou sob tratamento hidrotérmico. O que é concordante com o fato de que os cátions do direcionador orgânico serem retidos na estrutura devido à sua interação com a carga introduzida na mesma, que é proveniente da incorporação dos cátions magnésio à rede.

Nas Figuras 32(A) e (B) são apresentados as curvas termogravimétricas obtidas para o magnesoaluminofosfato (097.00) recém-sintetizado e extraído com solução básica para exemplificar os tipos de termogramas obtidos após a extração em meio básico para a Série II de sínteses preparados com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50.

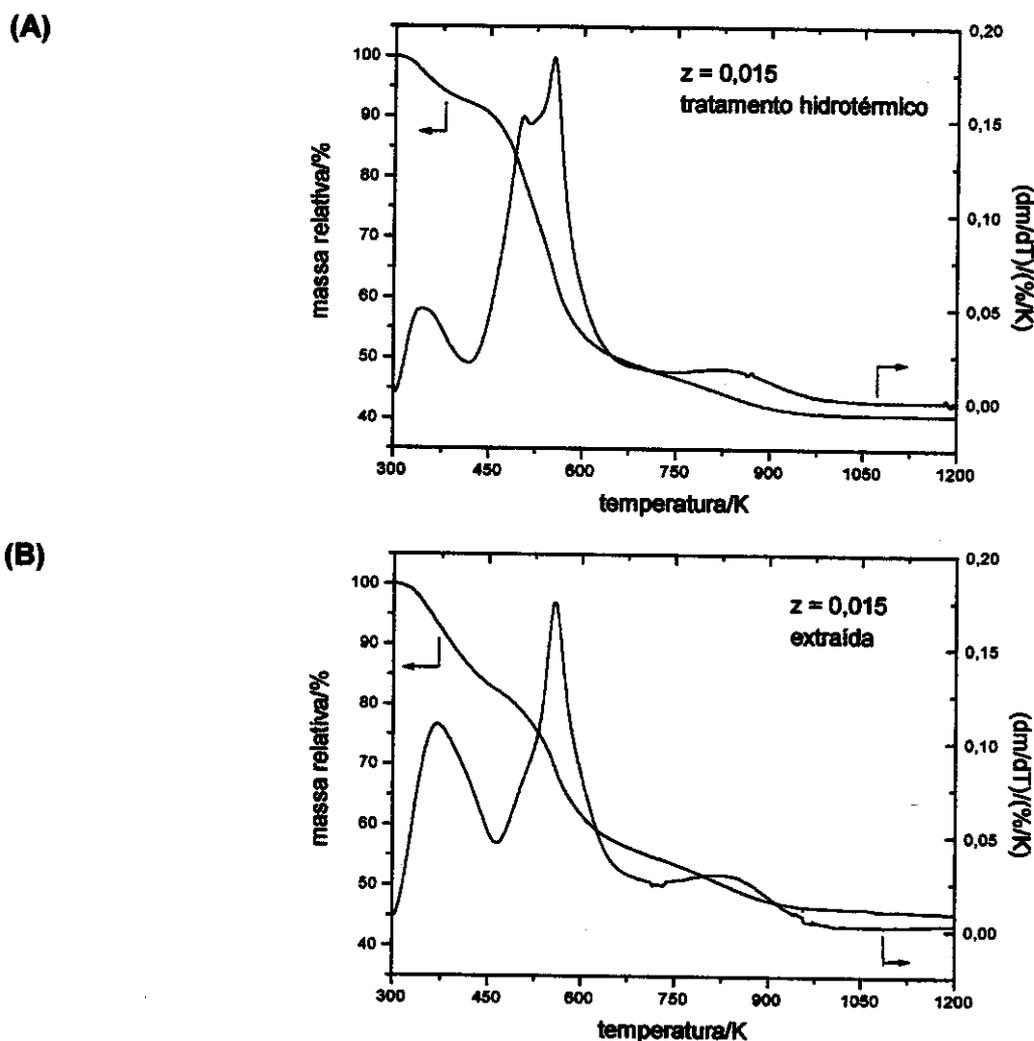


Figura 32: Curvas de análise termogravimétrica do magnesoaluminofosfato 097.00 preparado com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50 e $z = 0,015$, Série II: (A) recém-sintetizado, e (B) extraída em meio básico, com solução *n*-butilamina/etanol 0,5 mol dm^3 . Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

Em ambos os termogramas observou-se as três regiões de perda de massa. Para a amostra recém-sintetizada (Figura 32(A)) ocorre uma primeira perda de massa de 6 % na faixa de temperatura de 298 a 453 K (M_i) atribuída a dessorção da água, 38 % na faixa de temperatura de 453 a 623 K (M_{ii}) atribuída à decomposição do CTAB e uma última perda de massa de 11 % acima de 623 K (M_{iii}), provavelmente devido a dessorção de fragmentos orgânicos ou de resíduos de carbono. No caso da amostra recém-sintetizada, a derivada da curva de análise termogravimétrica indicou que a massa perdida na faixa de 453 a 623 K ocorreu em dois passos o primeiro em aproximadamente 493 K e o segundo em aproximadamente 563 K. A presença destes dois passos pode significar que o CTA^+ está ocluído em duas situações diferentes, provavelmente como par iônico e como contra-

balanceador da carga estrutural.

A perda total de massa desta amostra é de aproximadamente 60 % da massa inicial, enquanto que no caso da amostra extraída em meio básico a perda de massa é aproximadamente de 55 %, também distribuída em três regiões: $M_i = 14 \%$, $M_{ii} = 19 \%$ e $M_{iii} = 7 \%$. A temperatura em que ocorre a dessorção dos orgânicos é intermediária às temperaturas observadas para a amostra recém-sintetizada (543 K). Observou-se que a quantidade de água ocluída nas amostras é bem maior depois da extração, que remove 50 % do material orgânico presente inicialmente. Outro dado observado é que ocorre um decréscimo na porcentagem de material decomposto acima de 623 K, provavelmente porque a decomposição da n-butilamina forma resíduos menores que se decompõem ou desorvem abaixo desta temperatura. Estes resultados sugerem que a extração em meio básico é seletiva, isto é, remove principalmente o CTA^+ fracamente ligado deixando o CTA^+ fortemente ligado na estrutura.

3.1.3 Magnesoaluminofosfatos preparados com razão $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$

Na Tabela 13 encontram-se os dados em porcentagem de perda de massa por termogravimetria de cada uma das faixas de temperatura para as amostras de magnesoaluminofosfato sintetizadas com diferentes razões z , na Série I de sínteses.

Tabela 13. Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00) com razão $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e com diferentes razões z , na Série I de sínteses.

Amostra	z	M_i (%) (298-453 K)	M_{ii} (%) (453-623 K)	M_{iii} (%) (acima de 623 K)	Perda Total (%)
077.a	0,010	3,97	30,53	7,64	58,01
078.a	0,015	5,70	31,19	6,56	61,35
079.a	0,020	4,25	47,42	2,62	63,68
080.a	0,030	4,80	51,88	2,70	68,60
073.00	0,005	8,24	30,40	5,67	55,63
077.00	0,010	7,43	16,09	5,66	45,84
078.00	0,015	11,61	23,67	4,70	51,88
079.00	0,020	9,78	23,69	4,97	50,60
080.00	0,030	6,79	39,31	3,68	59,38

Através destes dados observou-se que, para as amostras obtidas à temperatura ambiente, com a introdução dos cátions magnésio, têm-se um aumento na quantidade de material orgânico retido na estrutura (M_{ii}). No caso das amostras preparadas sob tratamento hidrotérmico, observou-se que a amostra que possui arranjo hexagonal ($z = 0,030$) (cf. Tabela 7) possui uma maior quantidade de material orgânico retido na estrutura (M_{ii}) quando comparada às amostras que possuem arranjo de tubos desorganizados ($z = 0,005, 0,015$ e $0,020$). A amostra $z = 0,010$ não possui mesoestrutura, por conseqüência, retém uma menor quantidade de material orgânico quando comparada às demais.

Na Figura 33 são apresentadas as curvas de análise termogravimétrica dos magnesoaluminofosfatos preparados na Série II de sínteses com razão $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e diferentes razões z .

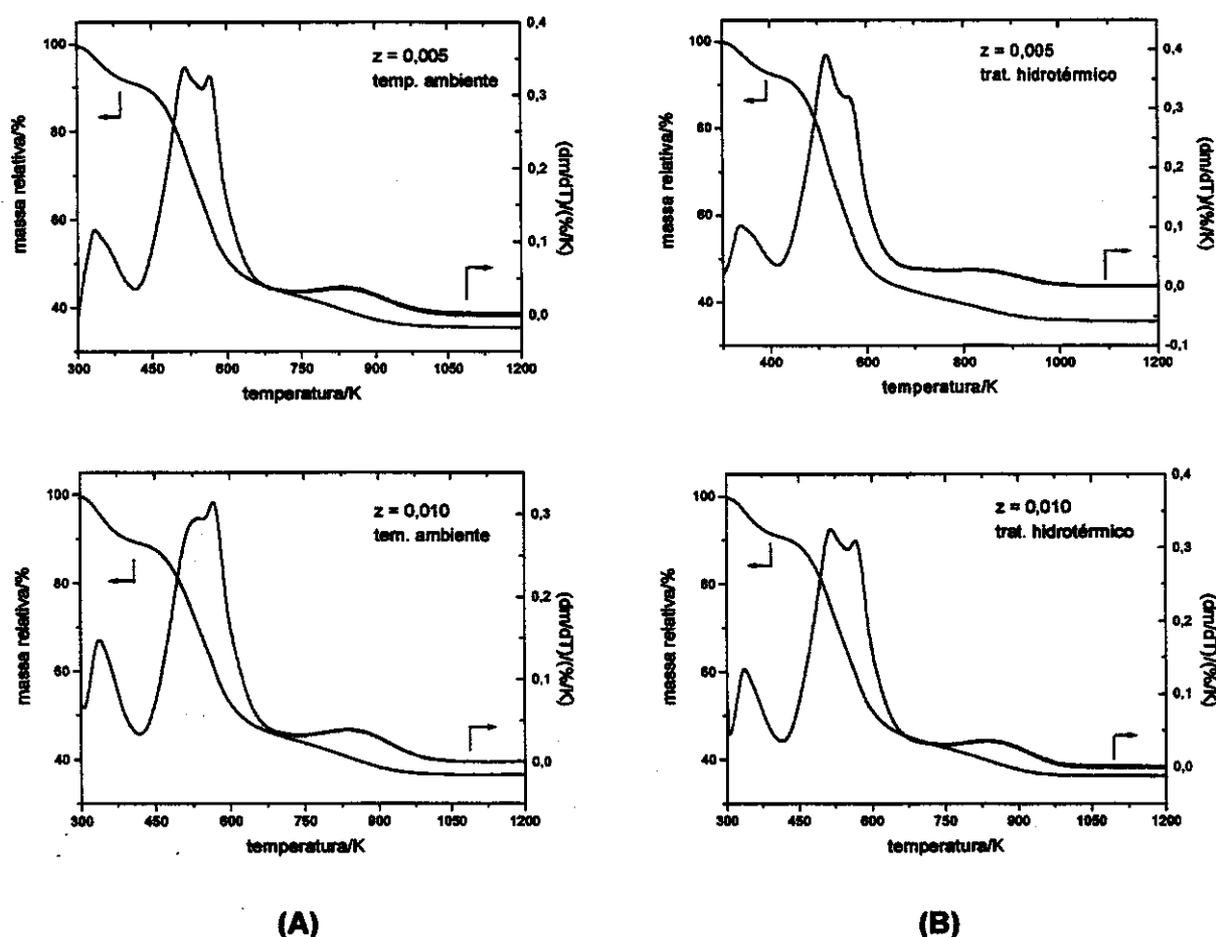


Figura 33. Curvas de análise termogravimétrica de magnesoaluminofosfatos sintetizados com diferentes teores de magnésio, Série II: (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

Figura 33. Continuação.

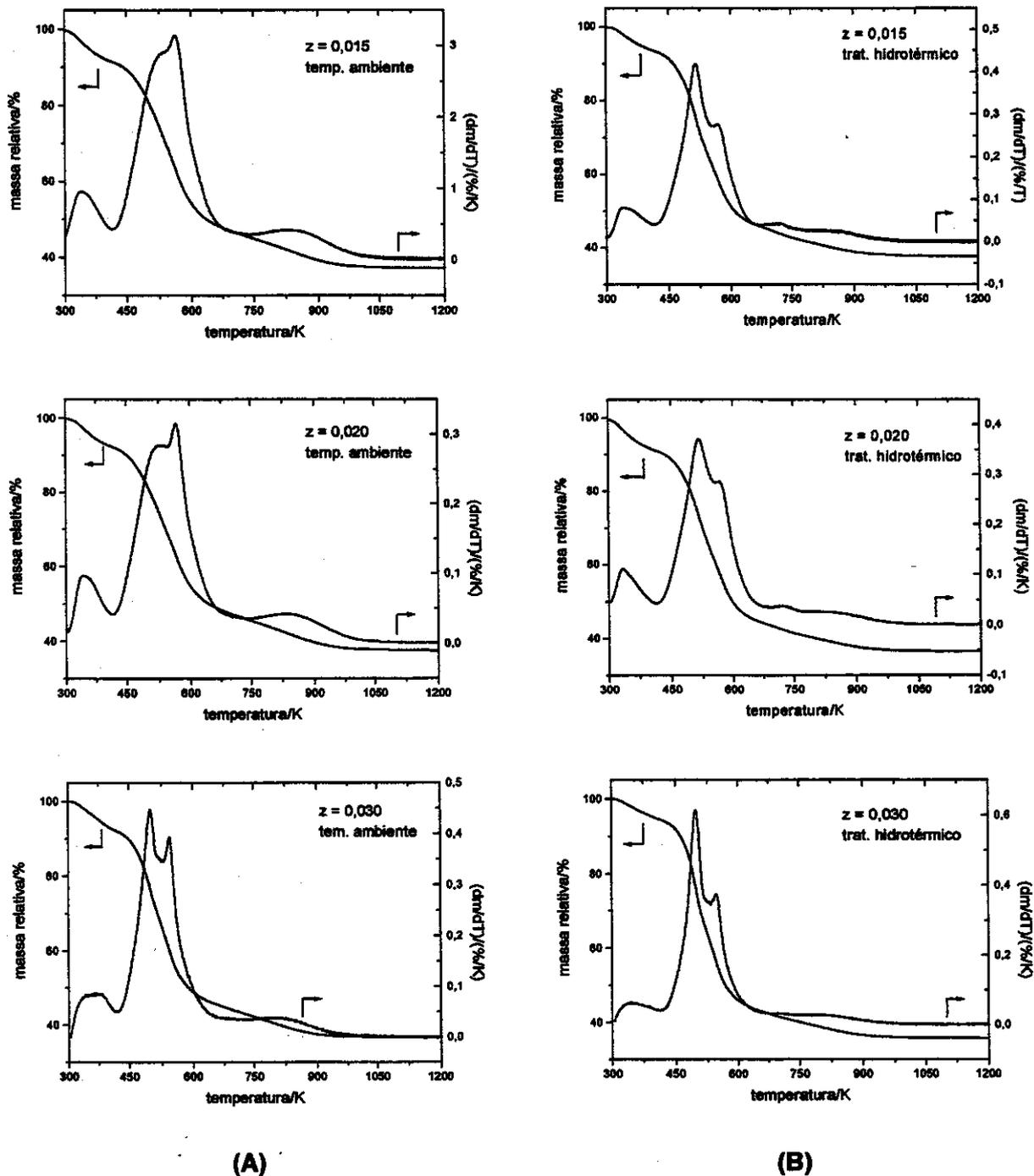


Figura 33. Curvas de análise termogravimétrica de magnesoaluminofosfatos sintetizados com diferentes teores de magnésio, Série II: (A) à temperatura ambiente e (B) sob tratamento hidrotérmico. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

Em todas as mostras observou-se a presença de três regiões de perda de massa

(conforme discutido anteriormente) e através das derivadas das curvas de análise termogravimétrica observou-se também para estas amostras que a massa perdida na faixa de 453 a 623 K (M_{ii}) ocorreu em dois passos significando a presença de dois tipos de CTA^+ no material: na forma de par iônico e como cátion contra-balanceador de carga na estrutura. Na Tabela 14 são apresentados os dados em porcentagem de perda de massa para cada amostra.

Tabela 14. Dados de porcentagem de perda de massa por termogravimetria das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas à temperatura ambiente (.a) e sob tratamento hidrotérmico (.00) com razão $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ e com diferentes razões z , na Série II de sínteses.

Amostra	Meso- estrutura	z	M_i (%) (298-453 K)	M_{ii} (%) (453-623 K)	M_{iii} (%) (acima de 623 K)	Perda Total (%)
122.a	H	0,005	7,21	42,31	6,23	64,62
118.a	H	0,010	8,01	38,65	5,53	63,51
125.a	H	0,015	6,27	39,29	5,95	62,88
126.a	H	0,020	6,74	38,39	7,81	62,56
116.a	h	0,030	7,37	42,37	11,32	63,32
122.00	H	0,005	6,12	44,69	9,18	64,37
118.00	h	0,010	7,04	41,31	6,43	63,68
125.00	h	0,015	4,77	42,23	4,09	62,41
126.00	h	0,020	6,60	41,62	5,87	63,55
116.00	h	0,030	4,47	46,84	9,74	64,29

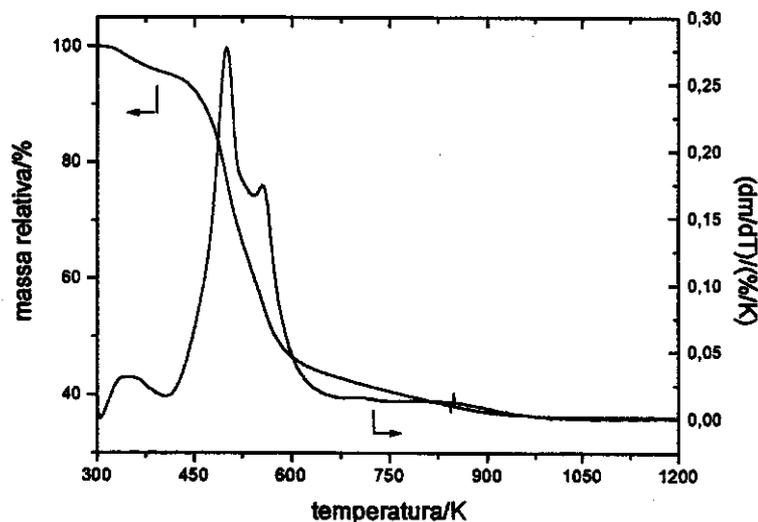
Independentemente das condições de síntese (à temperatura ambiente ou sob tratamento hidrotérmico), da qualidade da estrutura obtida (hexagonal ou hexagonal pobremente organizado) e do teor de cátions magnésio adicionados à síntese, a perda total praticamente não varia.

Observou-se também que os valores de perda de massa de orgânicos (M_{ii}) são maiores do que os valores observados para as mesmas concentrações de cátions magnésio adicionados à síntese preparados com razão $CTAB/(Al+Mg) = 0,50$.

Na Figura 34 (A) e (B) são apresentados as curva termogravimétricas obtidas para a amostra 096.00 recém-sintetizada extraída com solução básica, para exemplificar os tipos de termogramas obtidos após a extração em meio básico para a Série II de sínteses, com razão

CTAB/(Al+Mg) = 1,00.

(A)



(B)

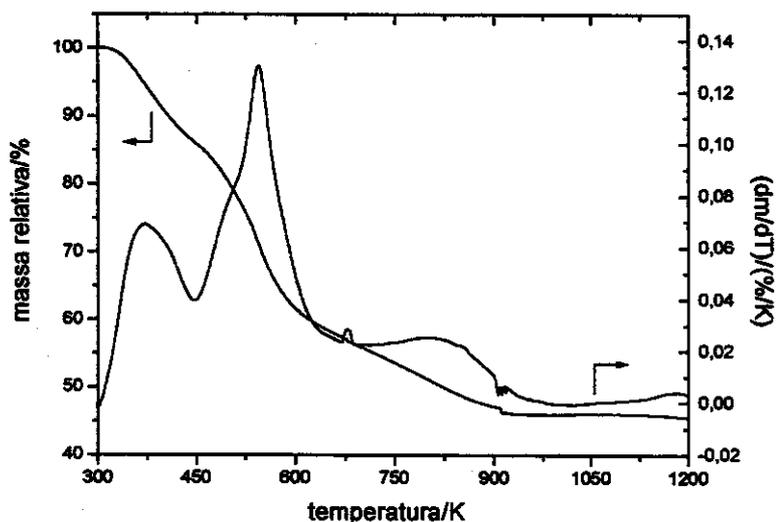


Figura 34: Curvas de análise termogravimétrica do magnesoaluminofosfato 096.00 preparado com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00 e $z = 0,020$, Série II: (A) recém-sintetizado e (B) extraído em meio básico. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de ar sintético.

O comportamento observado é muito parecido com o descrito para o magnesoaluminofosfato 097.00 (Figura 34(A) e (B)), com a extração básica removendo 50% do CTAB retido na estrutura do material e de forma seletiva, isto é, removendo principalmente o CTA^+ fracamente ligado que se decompõe a temperatura mais baixa (aproximadamente 493 K).

3.2 Análise elementar

Esta análise foi realizada com o intuito de determinar os teores globais de Al, P e Mg nos sólidos obtidos e forneceu a primeira evidência de que os cátions magnésio encontravam-se incorporados no material. Porém não informa como essa composição varia da superfície exterior para o interior do material.

3.2.1 Aluminofosfatos

Na Tabela 15 são apresentados os resultados de análise química obtidos para os aluminofosfatos sintetizados.

Tabela 15. Análise elementar dos aluminofosfatos.

Amostra	r	y no gel	y no sólido
120.a^b	0	1,27	0,407
120.00^b	0	1,27	0,445
106.a^b	0,11	1,27	0,565
106.00^b	0,11	1,27	0,570
112.a^b	0,26	1,27	0,617
105.a^b	0,50	1,27	0,628
098.00^b	0,50	1,27	0,628
051.00^a	1,00	1,27	0,663
104.a^b	1,00	1,27	0,640
104.00^b	1,00	1,27	0,650
121.a^b	1,00	1,27	0,613
121.00^b	1,00	1,27	0,619
107.00^b	1,00	1,27	0,650
108.a^b	1,00	1,27	0,591
108.00^b	1,00	1,27	0,590

^a Série I de sínteses.

^b Série II de sínteses.

Observou-se que a relação y (P/Al) é bem menor no sólido obtido do que a inicialmente utilizada no gel de síntese, e ela aumenta com o aumento da concentração de direcionador utilizada e é independente da forma como as amostras foram sintetizadas: a temperatura ambiente ou com tratamento hidrotérmico. Como parte dos átomos de fósforo estão envolvidos na formação de pares iônicos com o agente direcionador durante o processo de síntese e não são todos polimerizados para formar a estrutura inorgânica, estes podem ser removidos durante a lavagem do material recém-sintetizado, ocasionando a perda observada.

Esta relação é sempre menor que 1, mesmo para os materiais sintetizados com diferentes ordens de adição dos reagentes, mostrando que para os aluminofosfatos mesoestruturados não existe a alternância rigorosa entre tetraedros $[AlO_4]$ e $[PO_4^{+}]$ para a formação da estrutura, conforme é observado para os aluminofosfatos microporosos. Este resultado também foi observado por Kimura *et. al.* [67] que concluiu em seu trabalho que materiais com mesoestrutura hexagonal somente são produzidos quando a razão P/Al é em torno de 0,67.

Este resultado indica que nesse material, nem todas as espécies vizinhas de um átomo de alumínio são átomos de fósforo. Isto é possível em duas situações: na primeira o átomo vizinho seria outro átomo de alumínio, mas este tipo de ligação não é observado em peneiras moleculares de aluminofosfatos [94] e também porque não foi observado a co-precipitação de óxido de alumínio com o material. Caso esta última ocorresse, nos difratogramas obtidos dos materiais recém-sintetizados seriam observados sinais indicativos da presença de alguma fase de óxido de alumínio. A segunda possibilidade é existirem átomos de alumínio tricoordenado (sítios ácidos de Lewis) ou com grupos OH ou ainda com grupos F terminais. Em qualquer um destes casos iria ocorrer a incompleta condensação das espécies inorgânicas na formação da estrutura.

3.2.2 Magnesoaluminofosfatos

Com a análise elementar de Al, P e Mg, foi possível constatar que nas duas condições de síntese utilizadas (temperatura ambiente e tratamento hidrotérmico) os cátions magnésio foram incorporados ao material. Nessas sínteses, foi feita a substituição de parte dos cátions alumínio por cátions magnésio, de tal forma que a razão Mg/Al (z) variasse de 0,005 a 0,030, assim à medida que o teor de cátions magnésio aumenta, o teor de cátions alumínio diminui. Isto implica que quanto maior a incorporação de magnésio, maior será a razão P/Al (y). Estes

resultados podem ser melhor visualizados nas Figuras 35, 36 e 37, e nas Tabelas 16, 17 e 18, além das tabelas presentes no Apêndice 2.

As retas traçadas neste gráficos são indicativas dos valores esperados, no caso de que todos os íons em questão (Al, P e Mg) adicionados à síntese tivessem sido incorporados ao sólido obtido.

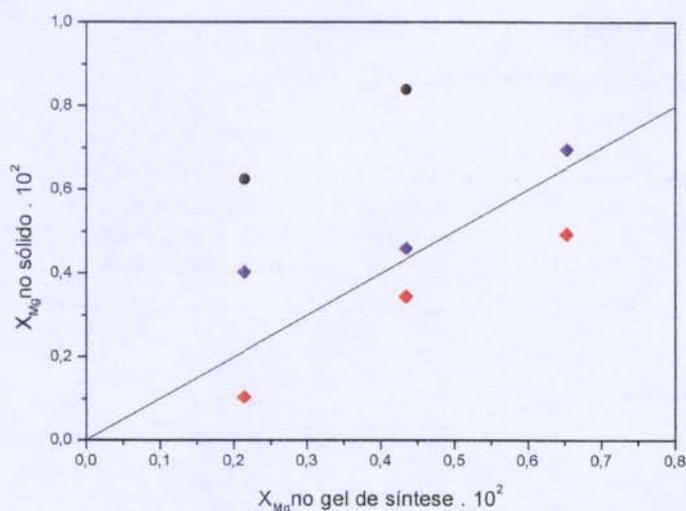


Figura 35. Fração molar de cátions magnésio nos magnesoaluminofosfatos da Série I (●) e da Série II (◆) de sínteses, preparados com $CTAB/(Al+Mg) = 0,50$, sob tratamento hidrotérmico e (◆) à temperatura ambiente, em função da fração molar de cátions magnésio na mistura reacional, à temperatura ambiente e sob tratamento hidrotérmico, em que $X_{Mg} = [n_{Mg}/(n_{Mg} + n_{Al} + n_P)]$.

Tabela 16. Razão P/Al (y) das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas com razão $CTAB/(Al+Mg) = 0,50$, nas duas séries de sínteses.

Amostra	X_{Mg} sólido	y
84.00 ^a (●)	0,623	0,662
85.00 ^b (●)	0,839	0,619
113.a ^b (◆)	0,104	0,630
114.a ^b (◆)	0,345	0,610
119.a ^b (◆)	0,494	0,595
113.00 ^b (◆)	0,403	0,618
114.00 ^b (◆)	0,460	0,587
119.00 ^b (◆)	0,696	0,614

^a Série I de sínteses,

^b Série II de sínteses.

Para as amostras preparadas com razão $r = 0,50$ (CTAB/Al) (Figura 35) verificou-se que independentemente do tratamento realizado (à temperatura ambiente ou sob tratamento hidrotérmico) ocorre uma tendência clara de que quanto maior a quantidade de cátions magnésio adicionada à síntese, maior a quantidade de desses íons retida no produto final. Observou-se também que os materiais obtidos na Série I (●) possuem um teor de magnésio maior do que os materiais preparados na Série II (◆, ◆). O que está em concordância com os dados de análise térmica apresentados, nos quais foi observado que com o aumento da concentração de cátions magnésio no meio reacional aumenta a quantidade de orgânicos retidos na estrutura (cf. Tabela 12).

Pela análise elementar verificou-se que o fósforo adicionado à síntese não foi

completamente incorporado e também que nestes materiais a razão P/Al é maior para os materiais preparados à temperatura ambiente do que quando submetido a tratamento hidrotérmico (exceção para a amostra 119, $z = 0,015$). Isto implica que com o tratamento hidrotérmico ocorreu uma maior perda de fósforo na síntese, e por conseqüência, os valores de X_{Mg} das amostras preparadas nestas condições são maiores do que o esperado.

Na Tabela 17 e na Figura 36 são apresentados os dados de análise elementar obtidos para as sínteses realizadas com $r = 1,00$, à temperatura ambiente.

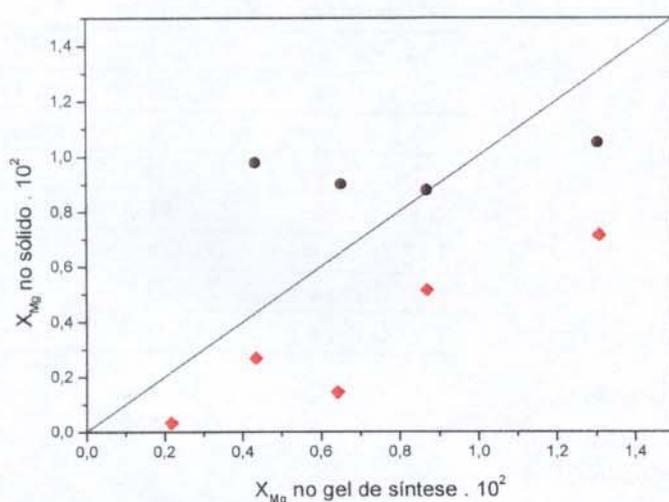


Figura 36. Fração molar de cátions magnésio dos magnesoaluminofosfatos da Série I (●) e da Série II (♦) de sínteses, preparados com $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$ em função da fração molar de cátions magnésio na mistura reacional, à temperatura ambiente, em que $X_{Mg} = [n_{Mg}/(n_{Mg} + n_{Al} + n_P)]$.

Tabela 17. Razão P/Al (y) das amostras de aluminofosfatos sintetizadas com razão $CTAB/(Al+Mg)$ 1,00, nas duas séries de sínteses, à temperatura ambiente.

Amostra	y	X_{Mg} sólido
077.a ^a (●)	0,680	0,997
078.a ^a (●)	0,664	0,889
079.a ^a (●)	0,716	0,877
080.a ^a (●)	0,739	1,05
122.a ^b (♦)	0,629	0,032
118.a ^b (♦)	0,644	0,267
125.a ^b (♦)	0,614	0,144
126.a ^b (♦)	0,682	0,514
116.a ^b (♦)	0,630	0,715

^a Série I de sínteses,

^b Série II de sínteses.

Para as amostras preparadas com razão $r = 1,00$ à temperatura ambiente na Série I (●), (Figura 34), verificou-se uma incorporação praticamente constante de cátions magnésio aos sólidos obtidos, independente do teor inicial de cátions magnésio adicionados à mistura reacional. O mesmo não é observado quando os materiais são preparados pelo procedimento da Série II (♦). Neste caso temos uma certa tendência de incorporar mais magnésio à medida que se aumenta a concentração dos mesmos no meio reacional. Porém verifica-se a mesma tendência observada para as amostras sintetizadas com $r = 0,50$ da Série II (Figura 35 (♦)) todos os valores encontram-se abaixo da reta prevista em caso de todo alumínio, fósforo e

magnésio fossem incorporados.

Nas amostras sintetizadas à temperatura ambiente na Série II de sínteses até $z = 0,020$, exceto para $z = 0,030$ observa-se que o teor de cátions alumínio diminui com a incorporação de magnésio. Além disso, à medida que o teor de cátions magnésio adicionado à síntese aumenta, observou-se um maior desvio em relação aos valores previstos para total incorporação de alumínio, fósforo e magnésio. Estes resultados sugerem que existe um limite na incorporação dos cátions magnésio na rede dos aluminofosfatos mesoestruturados. Nas amostras obtidas à temperatura ambiente na Série I a razão y apresenta uma maior variação, de 0,66 a 0,74 e aleatória, quando comparada com as amostras preparadas na Série II.

Na Figura 37 e na Tabela 18 são apresentados os dados de análise elementar obtidos para as sínteses realizadas com $r = 1,00$, sob tratamento hidrotérmico.

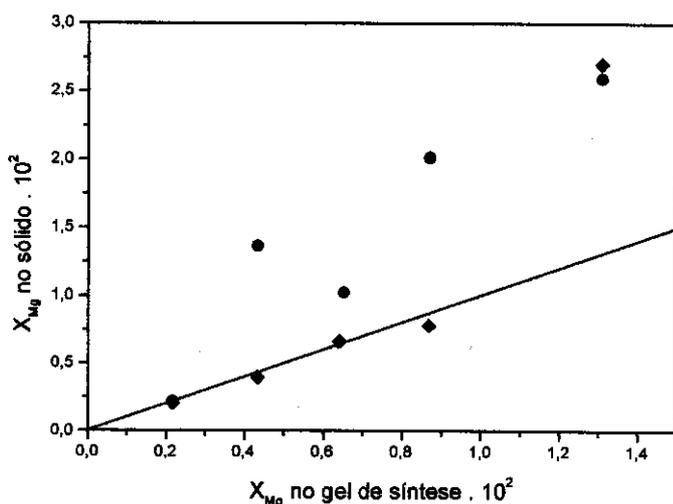


Tabela 18. Razão P/Al (y) das amostras de magnesoaluminofosfatos sintetizadas com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00, nas duas séries de sínteses sob tratamento hidrotérmico.

Amostra	y	X_{Mg} sólido
073.00 ^a (●)	0,697	0,215
077.00 ^a (●)	0,689	1,36
078.00 ^a (●)	0,664	1,02
079.00 ^a (●)	0,611	2,01
080.00 ^a (●)	0,647	2,59
122.00 ^b (◆)	0,634	0,201
118.00 ^b (◆)	0,634	0,395
125.00 ^b (◆)	0,636	0,660
126.00 ^b (◆)	0,582	0,781
116.00 ^b (◆)	0,622	2,70

Figura 37. Fração molar de cátions magnésio dos magnesoaluminofosfatos da Série I (●) e da Série II (◆) de sínteses, preparados com CTAB/(Al+Mg) = 1,00, em função da fração molar de cátions magnésio na mistura reacional, sob tratamento hidrotérmico, em que $X_{Mg} = [n_{Mg}/(n_{Mg} + n_{Al} + n_P)]$.

^a Série I de sínteses,
^b Série II de sínteses.

Nas amostras submetidas a tratamento hidrotérmico (Figura 37), observou-se uma incorporação relativa maior de cátions magnésio em relação aos valores esperados para total incorporação de alumínio, fósforo e magnésio para os materiais preparados na Série I (●) de

sínteses. Existe também uma tendência de que, quanto maior a quantidade magnésio adicionada à síntese, maior a quantidade desses íons retida no material. Já para as amostras obtidas pela Série II (♦) nestas mesmas condições, observou-se boa concordância entre a quantidade de magnésio incorporada com a quantidade adicionada à síntese na faixa de $r = 0,005$ a $0,020$.

Diferentemente do que é observado para os materiais sintetizados à temperatura ambiente, as amostras preparadas sob tratamento hidrotérmico na Série I, observou-se uma variação aleatória na razão y entre $0,61$ e $0,69$. Já para as amostras obtidas na Série II observou-se um valor de y constante igual a $0,62-0,63$ para as amostras preparadas com z variando de $0,005$ a $0,015$ e $0,030$, para a amostra preparada com $z = 0,020$ a razão $y = 0,58$.

Com base nestes resultados pode-se concluir que também existe uma razão P/Al (y) para os magnesoaluminofosfatos que é igual a $0,6$, com a qual obtém-se magnesoaluminofosfatos mesoestruturados, na faixa de concentrações de cátions magnésio estudada neste trabalho. Este valor está em concordância com os que foi proposto por Kimura *et al.* [67] para aluminofosfatos mesoestruturados hexagonais.

3.3 Ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN)

A ressonância magnética nuclear de sólidos é uma ferramenta muito útil na caracterização de materiais. Fornece informações sobre o deslocamento químico do núcleo de interesse provocado pela interação com o campo magnético externo ao núcleo. Um exemplo de sua utilização é a verificação do efeito da substituição isomórfica em peneiras moleculares.

Nos materiais preparados neste trabalho, espera-se alterações na densidade da nuvem eletrônica do fósforo com a incorporação de magnésio no sítio do alumínio na rede dos aluminofosfatos, uma vez que o comprimento da ligação $Mg - O$ é maior do que o da ligação $Al - O$. Na Tabela 19, são apresentados os valores de distância de ligação calculados para alguns aluminofosfatos microporosos incorporados.

Tabela 19. Distâncias de ligação calculadas para alguns aluminofosfatos microporosos isomorficamente substituídos [32].

Material	Comprimento da ligação	
	Me – O (Å)	P – O (Å)
AlPO ₄	1,72	1,53
CoAPO	2,02	1,66
MAPO	1,91	1,66

Os átomos de fósforo constituintes dos grupos fosfato apresentam deslocamentos químicos extremamente sensíveis ao ambiente em que se encontram. Assim, sítios de ³¹P com números diferentes de Mg e Al (P(nAl, mMg) com n = 4 – m) vão produzir ressonâncias com deslocamentos químicos diferentes, conforme o que se observa para os materiais microporosos.

Para tentar confirmar que o magnésio introduzido na síntese se encontra na estrutura do aluminofosfato, foram realizadas análises por RMN de sólidos de ³¹P. Na Figura 38(A) e (B), podem ser visualizados os espectros de RMN de ³¹P obtidos para as amostras recém-sintetizadas, preparadas com diferentes teores de cátions magnésio adicionados à mistura reacional, na Série I.

Através dos espectros de RMN de sólido de ³¹P, observou-se para as amostras recém-sintetizadas, preparadas à temperatura ambiente (Figura 38(A)), a presença de um sinal em torno de 0 ppm, menos intenso apenas para a amostra sintetizada com z = 0,010, e um sinal mais largo, entre –5 e –20 ppm, que torna-se mais bem resolvido à medida que o teor de cátions magnésio adicionados à mistura reacional aumenta. Essa tendência não foi observada para as amostras obtidas com tratamento hidrotérmico (Figura 38(B)). Nessa série de espectros, notou-se, nos espectros das amostras com z = 0 e z = 0,030, um sinal mais intenso em torno de 0 ppm, em comparação com os demais. Este sinal em 0 ppm é atribuído a grupos fosfatos ligados com sais de amônio, de acordo com o resultado, por nós obtido, da análise de RMN de ³¹P para o sal preparado a partir de dodecilamina e ácido fosfórico, e o resultado obtido por Sayari *et al.* [63].

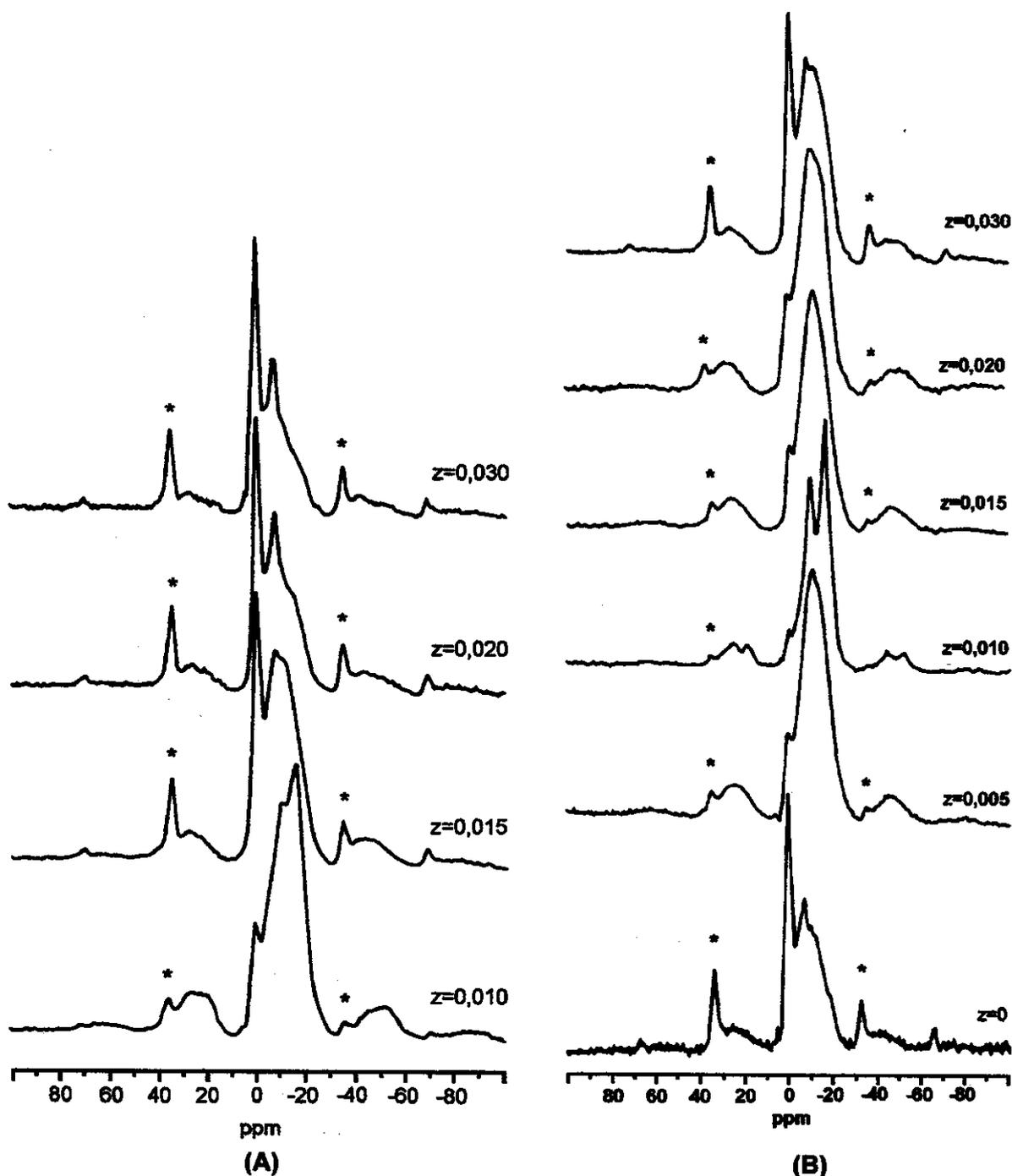


Figura 38. Espectros de RMN de sólidos ^{31}P dos magnesoaluminofosfatos e aluminofosfato preparados na Série I de sínteses, com $\text{CTAB}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 1,00$, e diferentes teores de cátions magnésio adicionados à mistura reacional, (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico. Os sinais (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Bruker AC 300 P.

Para os aluminofosfatos microporosos (AIPOs) em que é observada uma perfeita alternância entre os tetraedros $[\text{AlO}_4]^-$ e $[\text{PO}_4]^-$ que compõem a estrutura, o sinal de RMN de ^{31}P

deveria ser único. Contudo, a interação da rede cristalina com moléculas de água ou de direcionador pode originar o aparecimento de outros sinais em diferentes deslocamentos químicos, como é o caso da peneira molecular VPI-5. Para esta peneira molecular, observa-se três sinais, e este desdobramento é atribuído à existência de três átomos de fósforo diferenciados pela presença de moléculas de água na esfera de coordenação dos átomos de alumínio próximos [95].

No caso dos aluminofosfatos preparados neste trabalho, os espectros de ^{31}P apresentam mais de um sinal, revelando que não há um ambiente uniforme em torno desse núcleo. Houve um deslocamento dos sinais para valores menos negativos quando comparados aos espectros obtidos para aluminofosfatos microporosos cristalinos. Tal deslocamento pode ser devido ao número de íons alumínio ao redor e/ou à natureza dos ligantes na segunda esfera de coordenação dos átomos de fósforo, ou ainda multiplicidade de ângulos de ligação dado ao fato das paredes entre os poros serem amorfas.

Para os magnesoaluminofosfatos, também foi observada a existência de mais de um sinal, para o núcleo de ^{31}P , revelando que não há um ambiente uniforme em torno desse núcleo. Também apresentaram um deslocamento dos sinais para valores menos negativos quando comparados aos espectros obtidos para aluminofosfatos microporosos cristalinos substituídos isomorficamente por magnésio descritos, na literatura, que têm os sinais de interesse entre -19 e -30 ppm [96].

No caso de espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al , para sólidos microporosos, a coordenação ideal para esse núcleo na rede cristalina é quatro (vizinhança tetraédrica). Porém, devido às interações com uma ou duas moléculas de água, as coordenações cinco e seis também são associadas a esse núcleo [97]. A vizinhança octaédrica para os alumínio de rede pode ocorrer quando duas moléculas de água e/ou íons F^- interagem com os átomos tetraédricos da rede.

Na Figura 39, são apresentados os espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al dos materiais recém-sintetizados, da Série I de sínteses, preparados à temperatura ambiente (Figura 39(A)), e sob tratamento hidrotérmico (Figura 39(B)).

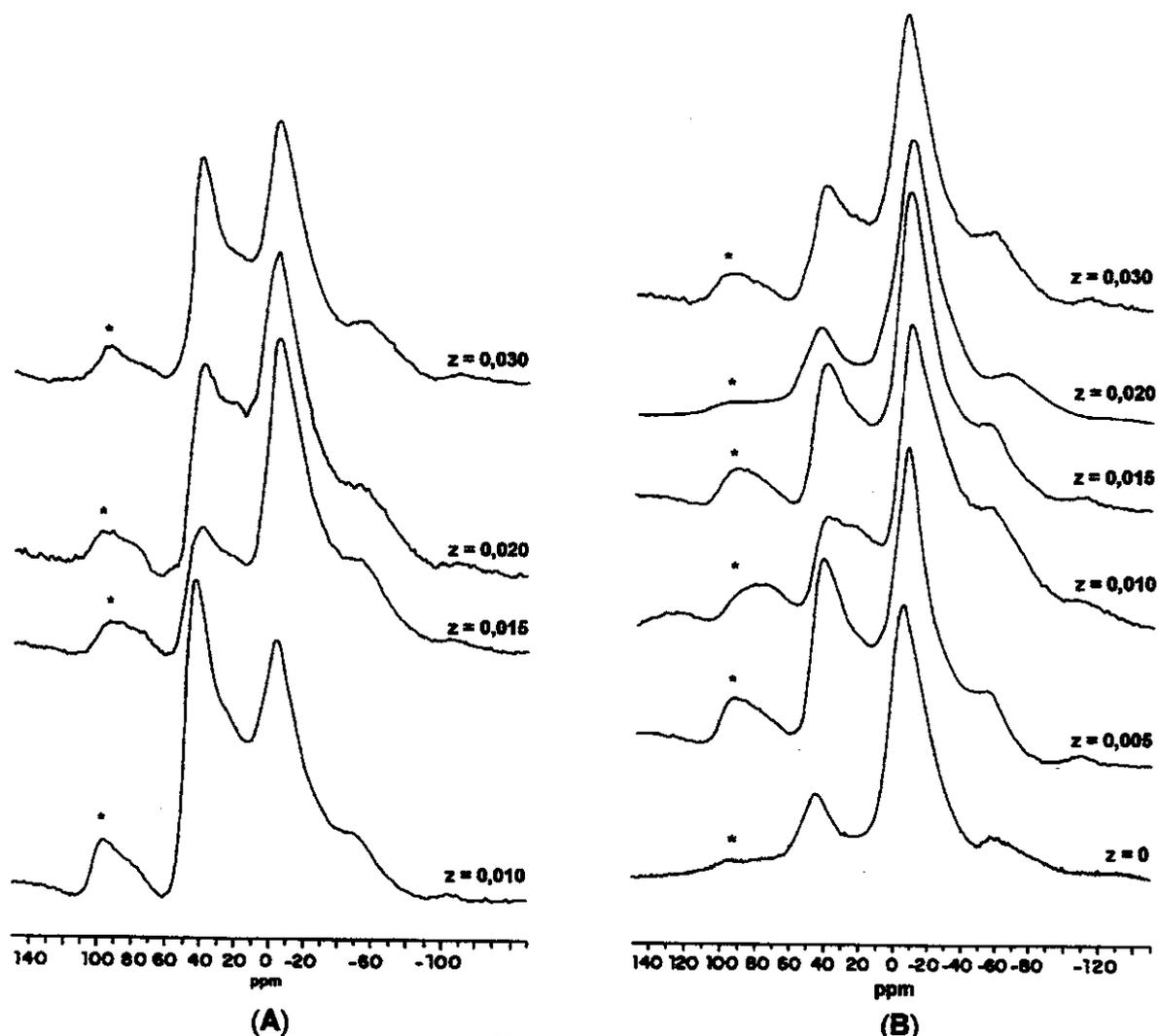


Figura 39. Espectros de RMN de ^{27}Al dos magnesoaluminofosfatos e aluminofosfato preparados na Série I de sínteses, com $\text{CTAB}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 1,00$, e diferentes teores de cátions magnésio adicionados à mistura reacional, (A) à temperatura ambiente, e (B) sob tratamento hidrotérmico. Os sinais (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Bruker AC 300 P.

Os espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al dos magnesoaluminofosfatos recém-sintetizados, à temperatura ambiente (Figura 39(A)), e sob tratamento hidrotérmico (Figura 39(B)), indicam a presença de dois sítios diferentes para o alumínio: um, com ressonância em aproximadamente 40 ppm, correspondente a alumínio tetraédrico, e outro, em aproximadamente -7 ppm [98, 99], correspondente a alumínio em ambiente octaédrico. Tais dados são condizentes com o descrito na literatura para os aluminofosfatos mesoporosos [67, 68, 70].

Comparando-se os dados obtidos nos espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al com os

difratogramas de raios-X, observa-se que as amostras que possuem uma mesoestrutura hexagonal de melhor qualidade apresentam um sinal mais intenso de alumínio octaédrico nos espectros de RMN.

Nas próximas figuras, são apresentados alguns conjuntos de dados de ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{31}P e ^{27}Al para um aluminofosfato (Figura 40) sintetizado com $r = 1,00$ (121), e para uma amostra de magnesoaluminofosfato (Figura 41) sintetizado com $r = 0,51$ e $z = 0,015$ (097), com tratamento hidrotérmico, e para outro magnesoaluminofosfato preparado com $r = 1,04$ e $z = 0,030$ (116), sob tratamento hidrotérmico (Figura 42), todas preparadas na Série II de sínteses, para exemplificar os espectros resultantes obtidos neste trabalho.

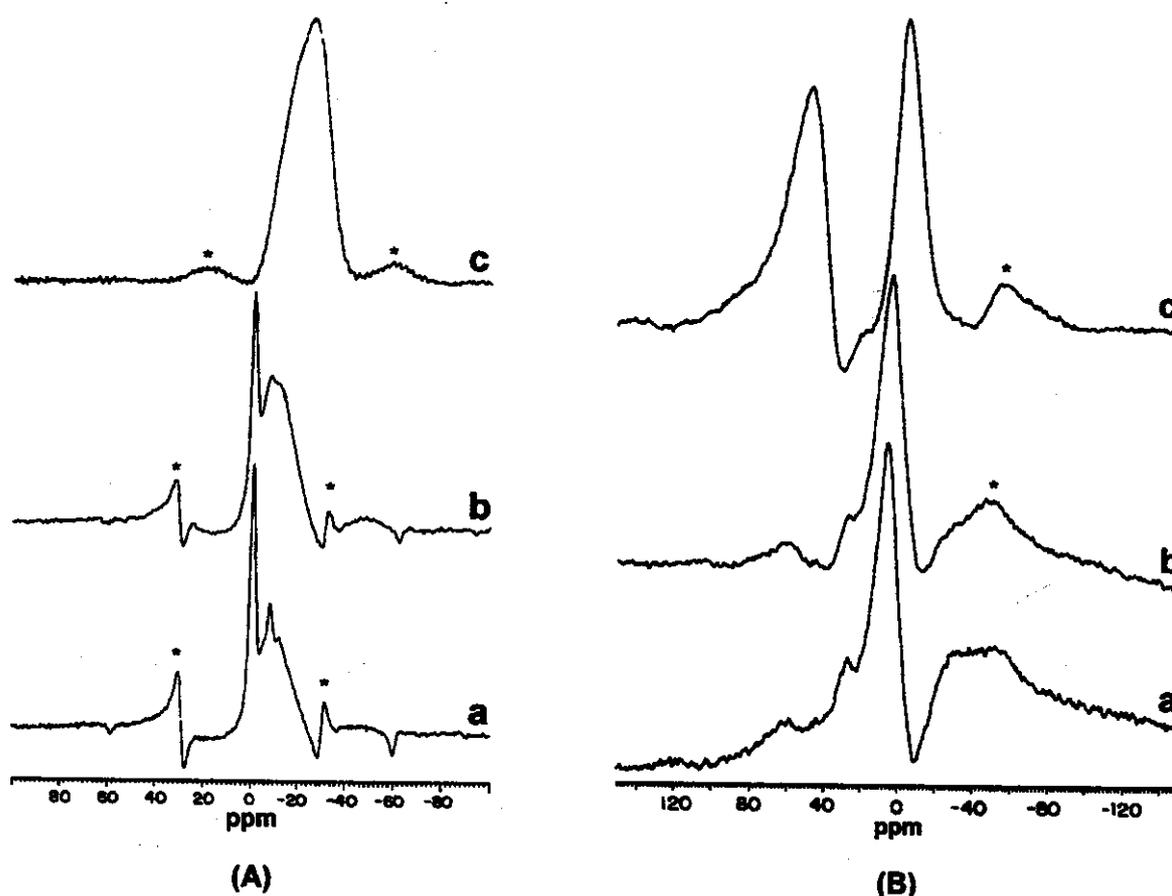


Figura 40. Espectros de RMN de sólidos de ^{31}P (A) e de ^{27}Al (B) do aluminofosfato 121.00 preparado na Série II de sínteses: (a) recém-sintetizado, (b) extraído em meio básico, e (c) calcinado após a extração em meio básico. Os sinais marcados com (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Varian Inova 500.

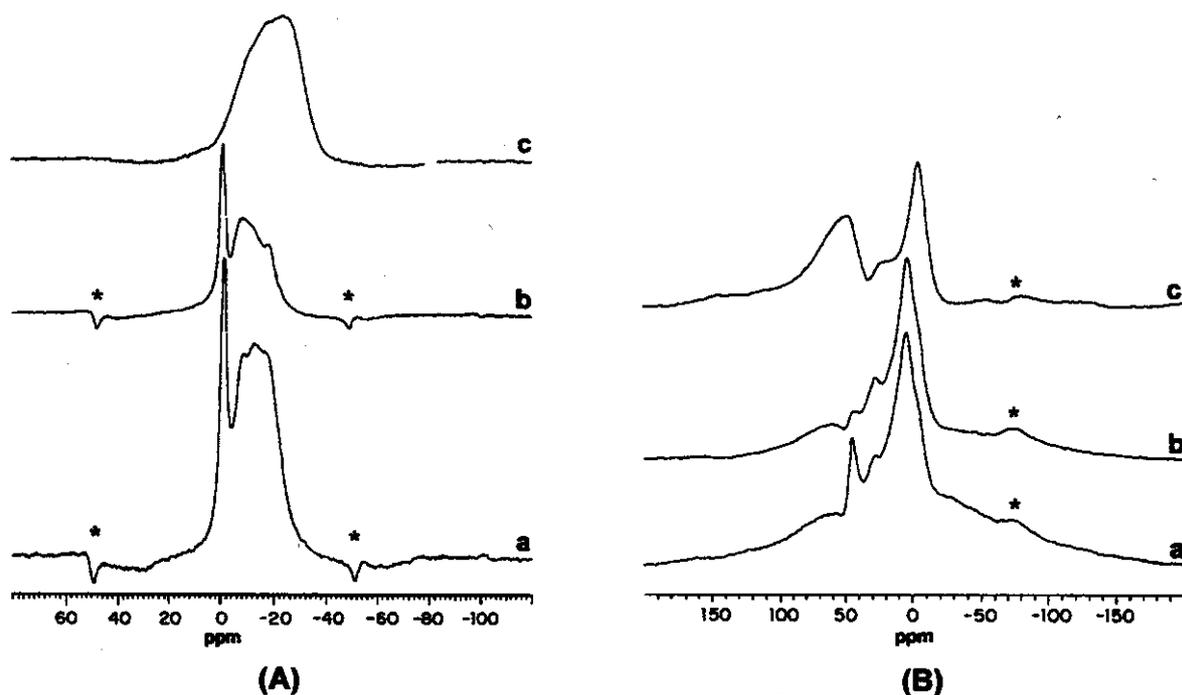


Figura 41. Espectros de RMN de sólidos de ^{31}P (A) e de ^{27}Al (B) do magnesoaluminofosfato 097.00 preparado na Série II de sínteses: (a) recém-sintetizado, (b) extraído em meio básico, e (c) calcinado após a extração em meio básico. Os sinais marcados com (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Varian Inova 500.

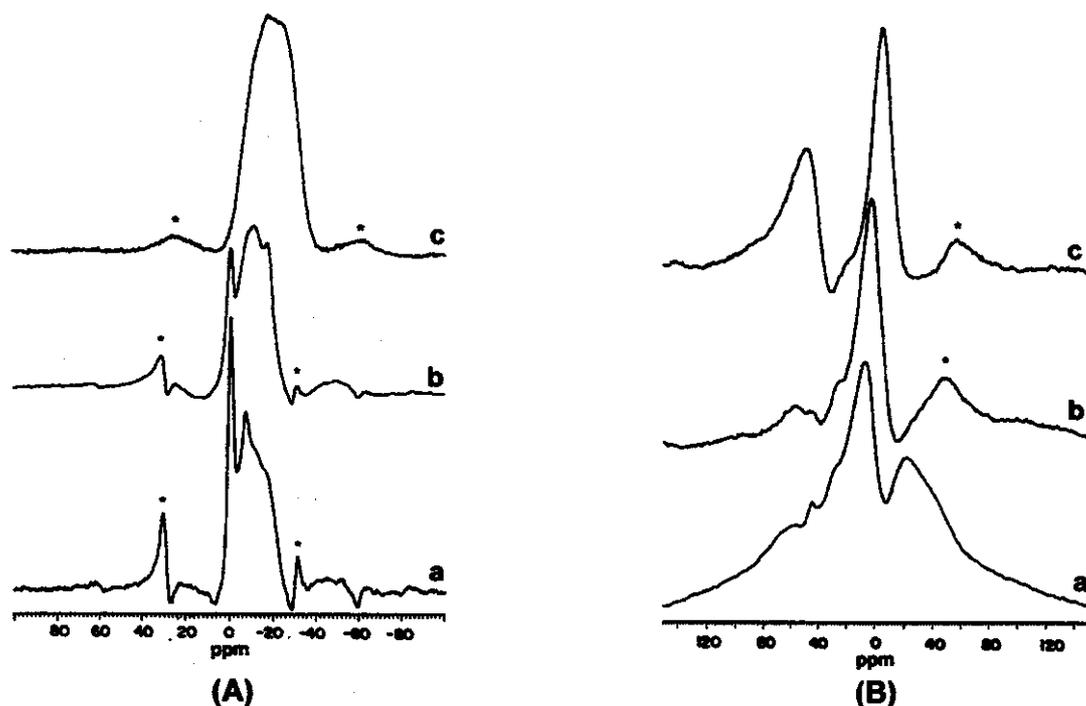


Figura 42. Espectros de RMN de sólidos de ^{31}P (A) e de ^{27}Al (B) do magnesoaluminofosfato 116.00 preparado na Série II de sínteses: (a) recém-sintetizado, (b) extraído em meio básico, e (c) calcinado após a extração em meio básico. Os sinais marcados com (*) correspondem a bandas laterais. Equipamento utilizado: Varian Inova 500.

Os espectros de ^{31}P (Figuras 40(A), 41(A) e 42(A)) apresentam o sinal em torno de 0 ppm, nas amostras recém-sintetizadas são bastante intensos e atribuídos a grupos fosfatos ligados com sais de amônio, (cf. p. 87), isto é, sítios de fosfatos defeituosos, com coordenação incompleta com o alumínio, que podem estar sendo compensados por cátions CTA^+ . A ausência desse sinal nos espectros das amostras calcinadas (Figuras 40(A), 41(A) e 42(A) item (c)) confirma a melhor condensação dos sólidos após a extração em meio básico seguida de calcinação.

Os espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al das amostras recém-sintetizadas (Figuras 40(B), 41(B) e 42(B) item (a)) mostram três sinais em aproximadamente 45 ppm, 28 ppm e -4 ppm. Como comentado anteriormente, os sinais em 45 ppm e em -4 ppm são correspondentes a alumínio em ambiente tetraédrico e octaédrico, respectivamente [98, 99]. O sinal observado em aproximadamente 28 ppm, nas amostras recém-sintetizadas e extraídas em meio básico (Fig. 40(B), 41(B) e 42(B) itens (b) e (c)), pode ser atribuído a alumínio pentacoordenado [63].

3.4 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão

A microscopia eletrônica vem ganhando um importante papel na investigação da morfologia de materiais, uma vez que muitas microestruturas não podem ser analisadas por microscopia ótica devido à sua limitada resolução.

O microscópio eletrônico permite resolução muito superior à do microscópio ótico devido ao fato de o comprimento de onda (λ) da radiação incidente produzida pelo microscópio eletrônico ser muito menor do que o do microscópio ótico. É possível estimar o comprimento de onda da radiação incidente através da equação de Broglie [100]:

$$\lambda = 12,3 / \sqrt{V} \quad (13)$$

onde V é a tensão aplicada.

No microscópio ótico, o comprimento de luz incidente varia de 4000 a 7000 Å. Para um microscópio eletrônico de varredura (MEV), que opera com tensão de 35 kV, $\lambda = 12,3/\sqrt{35000}$ (Å), $\lambda = 0,066$ Å. Para um microscópio eletrônico de transmissão (MET), que opera com tensão de 80 kV, $\lambda = 12,3/\sqrt{80000}$ (Å), $\lambda = 0,043$ Å.

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante ferramenta para o estudo da morfologia e da distribuição de tamanho de partículas em sólidos. Através dessa técnica, é possível analisar superfícies irregulares, bem como qualquer superfície condutora estável em vácuo. Neste trabalho, essa técnica foi utilizada com o intuito de tentar estabelecer relações entre as condições de síntese adotadas e as características morfológicas apresentadas pelos produtos obtidos.

Na Figura 43, são apresentadas algumas micrografias de amostras recém-sintetizadas, obtidas na Série I de sínteses.

Para os aluminofosfatos (Figura 43 (a) e (b)), observamos que os materiais em geral são formados por aglomerados de partículas, com sobreposição de placas de tamanhos variados, sem nenhuma geometria específica. Porém, com a adição de cátions magnésio à síntese (Figura 43 (c), (d), (e) e (f)), foi possível notar alterações morfológicas nos materiais resultantes. Ao invés dos aglomerados observados para os aluminofosfatos, foi possível perceber o aparecimento de estruturas como agulhas ou fibras em meio às placas sobrepostas, com comprimentos variados, independentemente do tipo de tratamento dado ao material na síntese, tratamento hidrotérmico ou à temperatura ambiente. Observou-se, também, que a amostra preparada com $z = 0,005$ possui aglomerados de partículas maiores quando comparada ao magnesioaluminofosfato sintetizado com $z = 0,030$.

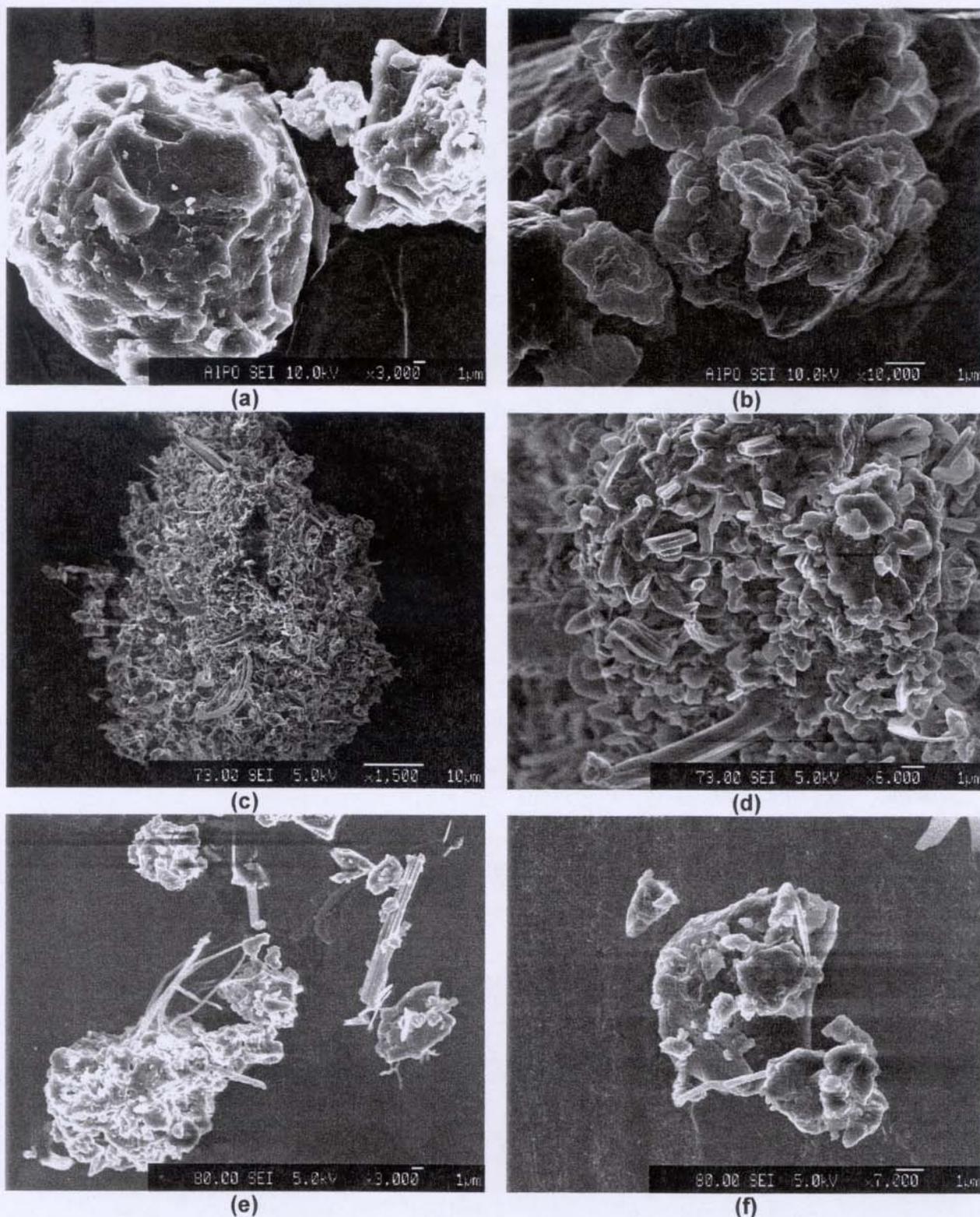


Figura 43: Micrografias obtidas por MEV de aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos preparados na Série I de sínteses: (a) e (b) amostra de aluminofosfato 051.00 ($r = 1,0$); (c) e (d) do magnesoaluminofosfato 073.00 ($r = 1,01$ e $z = 0,005$), e (e) e (f) do magnesoaluminofosfato 080.00 ($r = 1,03$ e $z = 0,030$). Equipamento utilizado: Jeol – Field Emission Scanning Electron Microscope JSM – 634 OF.

Esses materiais foram caracterizados por EDS (Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia), operando acoplado ao microscópio Jeol JSM T300, para que fosse possível tentar determinar os elementos presentes nas camadas superficiais das diferentes partículas.

Uma vez que as quantidades de cátions magnésio adicionadas às sínteses desses materiais foram muito pequenas (o máximo adicionado foi 3% da concentração molar inicial de alumínio), não foi possível determinar por esta técnica em qual tipo de estrutura os cátions magnésio poderiam ter-se concentrado. No entanto, através dos mapeamentos dos elementos Al e P de uma partícula (com estrutura de agulha ou fibra) do magnesioaluminofosfato sintetizado com $z = 0,030$ à temperatura ambiente, foi possível observar que tais elementos encontram-se homogêneamente dispersos (Figura 44).

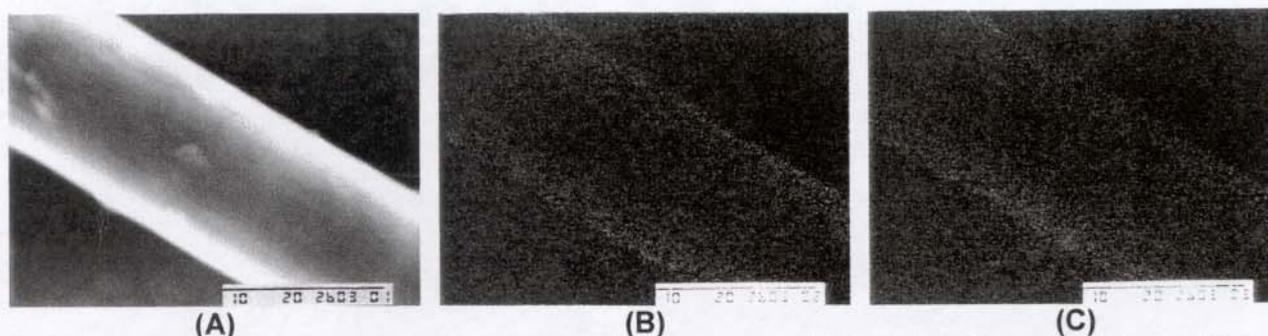


Figura 44. Micrografias obtidas por MEV do magnesioaluminofosfato 080 preparado na Série I de sínteses à temperatura ambiente ($r = 1,03$ e $z = 0,030$): (A) fibra isolada, (B) mapeamento de alumínio, e (C) mapeamento de fósforo, realizados por EDS.

Na Figura 45, são apresentadas as micrografias obtidas para um aluminofosfato sintetizado na Série II, submetido à extração em meio básico e, posteriormente, calcinado.

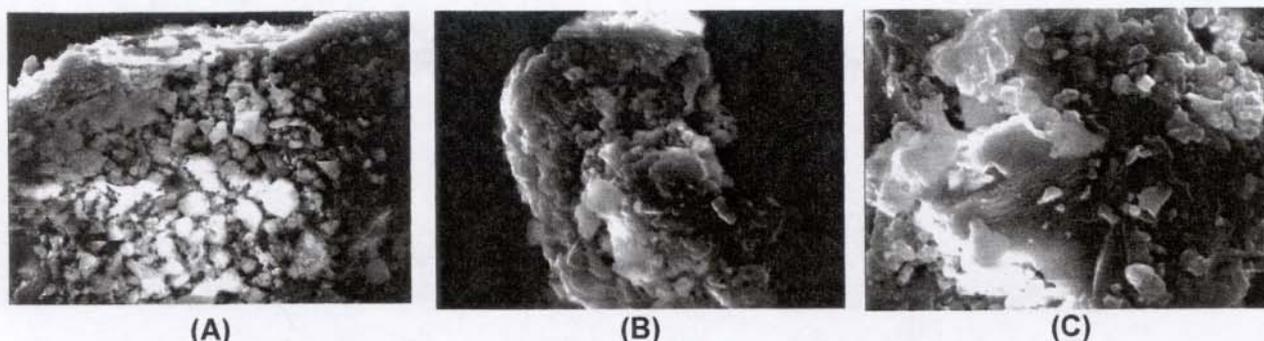


Figura 45: Micrografias obtidas por MEV do aluminofosfato 107.00 preparado na Série II de sínteses, com $r = 1,00$: (A) recém-sintetizado; (B) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), e (C) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol e calcinado. Equipamento utilizado: Microscópio Jeol JSM T300.

Para os aluminofosfatos, em termos de morfologia, o tratamento pós-síntese empregado não provoca grandes alterações morfológicas. Após a extração e calcinação, o material continua constituído de placas sobrepostas de diferentes tamanhos.

Na Figura 46, são apresentadas as micrografias obtidas para um magnesoaluminofosfato submetido aos mesmos procedimentos para desobstrução dos poros.

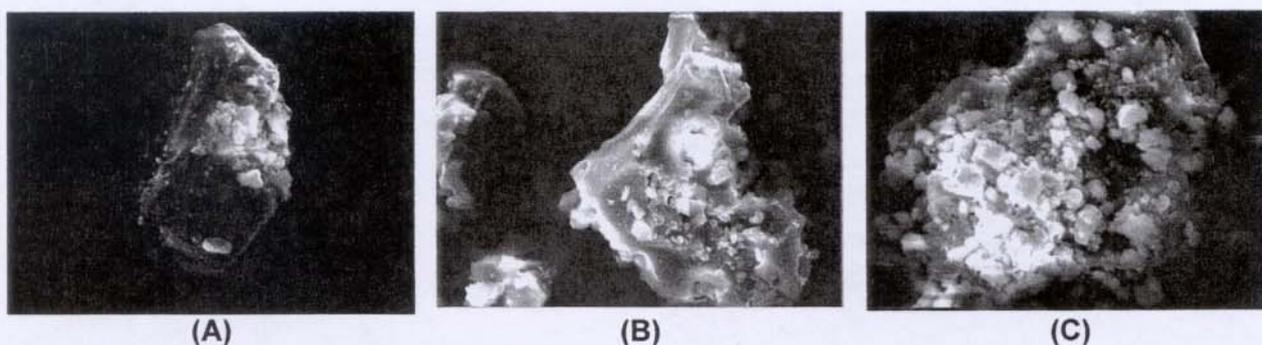


Figura 46: Micrografias obtidas por MEV do magnesoaluminofosfato 097.00 preparado na Série II de sínteses, com $r = 0,51$ e $z = 0,015$: (A) recém-sintetizado; (B) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), e (C) extraído com solução de *n*-butilamina/etanol e calcinada. Equipamento utilizado: Microscópio Jeol JSM T300.

Os magnesoaluminofosfatos submetidos à extração em meio básico apresentaram diminuição no número de agulhas e fibras, sugerindo que, durante o processo de extração tais estruturas podem estar-se condensando, dando origem a novas placas e/ou aglomerados de partículas ou sendo dissolvidas.

Pode-se concluir que os materiais recém-sintetizados neste projeto possuem morfologia heterogênea independentemente do procedimento de síntese adotado, e que após a remoção do agente direcionador, passam a apresentar, como padrão morfológico, placas sobrepostas.

3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão por causa de seu alto poder de resolução, que pode chegar a 100 \AA , e que torna possível visualizar a mesoestrutura em peneiras moleculares.

Os materiais mesoporosos apresentam padrões típicos conforme o tipo de estrutura. Estas podem ser visualizadas na Figura 47.

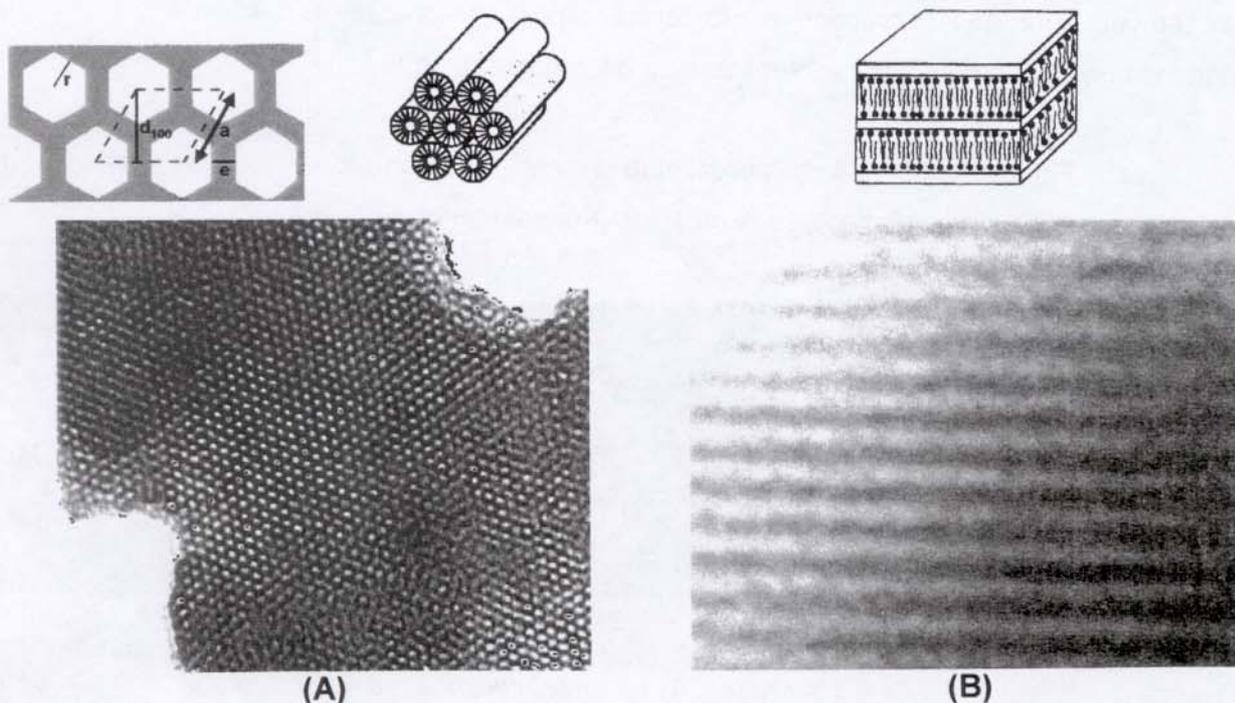


Figura 47. Exemplos de padrões de MET de mesoestruturas: (A) hexagonal de um MCM-41 [101,102] e (B) lamelar de um aluminofosfato [67].

Para os aluminofosfatos, Kimura *et al.* [67] apresentaram micrografias do material recém-sintetizado e observaram uma estrutura hexagonal com uma certa regularidade. Entretanto, estes autores afirmaram que, devido ao fato de o material não se encontrar totalmente condensado, as medidas de a_0 da microscopia são menores do que as medidas de a_0 obtidas por difratometria. Quando realizaram as observações do material após calcinação, na difratometria, obtiveram apenas um sinal indicativo da organização do material em tubos não paralelos, e a imagem obtida por MET indicava que os poros estavam desordenados. Concluíram, assim, que a estrutura porosa era mantida, mas as distâncias entre poros não eram constantes. Este padrão de distribuição de poros também foi observado por Zhao *et al.* [70] para aluminofosfatos por eles preparados utilizando hidróxido de alumínio, como fonte de alumínio e é similar aos obtidos para MSU-1¹⁵ [103] e para o KIT-1¹⁶ [104].

¹⁵ MSU-1 = Michigan State University

¹⁶ KIT-1 = Korea Advanced Institute of Science and Technology Number 1

Na Figura 48 são apresentados o difratograma de raios-X do magnesoaluminofosfato 097.00 e a micrografia obtida por MET após a extração e calcinação do material.

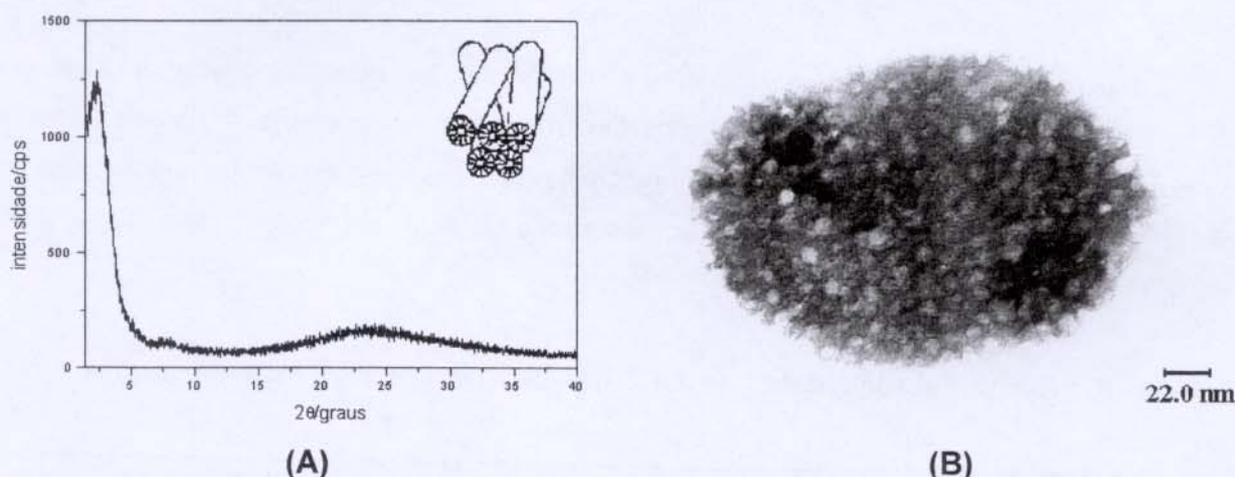


Figura 48. (A) Difratograma de raios-X, e (B) micrografia de transmissão eletrônica, obtidos para a amostra 097.00 ($r = 0,51$ e $z = 0,015$, Série II) após extração do direcionador em meio básico, seguida de calcinação.

Na Figura 48 (B), notou-se que o material calcinado não possui um padrão de distribuição de poros, sendo constituído basicamente por um arranjo desorganizado de tubos, o que confirma os resultados das análises realizadas por difratometria de raios-X para as amostras extraídas em meio básico e calcinadas. Este mesmo tipo de organização foi observado por Kapoor *et. al.* [73] em seus aluminofosfatos mesoporosos com titânio incorporado.

Observou-se, também, que na porção central das partículas, o contorno do poro não é bem definido, sugerindo que a partícula nesta região é mais espessa que nas extremidades, o que também pode ser resultado da sobreposição de várias partículas. Este efeito torna difícil a observação clara da forma e do diâmetro dos poros na porção do meio da partícula. Conseqüentemente, o diâmetro de poro medido mostra uma larga distribuição de valores variando de 4,4 a 6,6 nm, bem acima do valor observado por difratometria de raios-X (3,5 nm). Esta ampla variação de tamanhos de poros é esperada devido à forma como o material é obtido: através de uma condensação não controlada da estrutura durante a extração em meio básico.

3.5 Análise textural

Para uma completa caracterização de sólidos porosos, é necessário fazer uma avaliação da textura dos mesmos, determinando-se parâmetros como, por exemplo, o diâmetro e volume de poros, e a área específica. Para os aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos sintetizados neste trabalho, estes parâmetros foram calculados a partir da isoterma de adsorção do nitrogênio (Tabela 20).

Tabela 20. Resultados da análise textural de aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos calcinados.

Amostra	r	z	a_0^a (nm)	BET - Área Específica (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)	$4V/A^b$ (nm)	E^c (nm)
104	1,00	0	4,12	522	0,22	1,71	2,41
118	1,01	0,010	3,89	299	0,13	1,72	2,17
098	0,50	0	3,70	546	0,25	1,80	1,90
119	0,51	0,015	3,66	1192	0,52	1,73	1,93
C_{16} -AIPO ^d	1,00	-	3,2	980	0,44	1,8	1,4

^a constante de cela calculada para a amostra calcinada a partir da distância interplanar $d_{(100)}$ obtida por difratometria de raios-X ($a_0 = 2d_{(100)}/\sqrt{3}$); ^b $4V/A$ = diâmetro de poro obtido pela multiplicação de quatro vezes o volume de poro obtido pela adsorção física de N_2 dividido pela área BET, também obtida da isoterma de N_2 ; ^c E = espessura das paredes entre os poros = $a_0 - (4V/A)$, e ^d amostra sintetizada por Kimura *et. al* [65].

Para os aluminofosfatos preparados sob tratamento hidrotérmico (Série II), independentemente da razão CTAB/Al (r) utilizada na síntese (0,50 ou 1,00), os materiais apresentam isoterma do tipo I (Figura 49), o que está de acordo com os poucos dados existentes na literatura para este tipo de material [67].

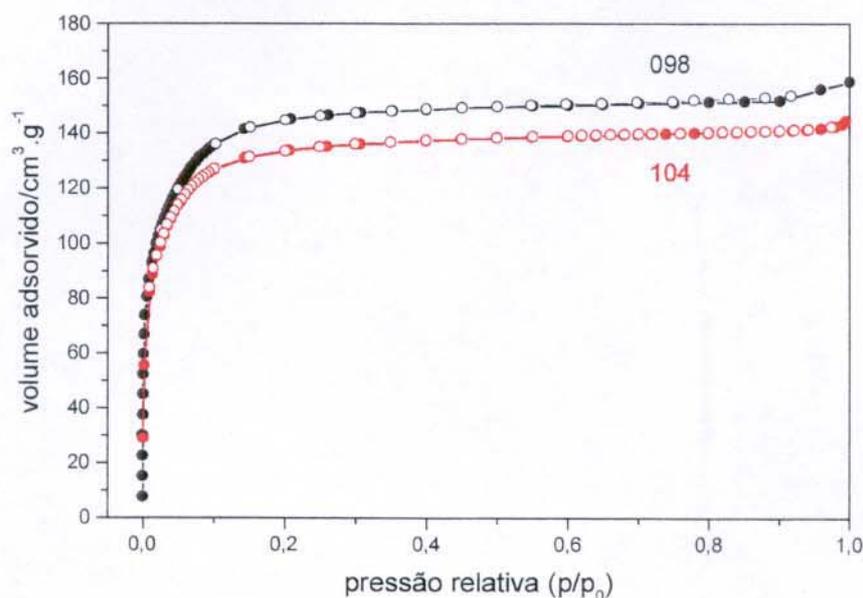


Figura 49. Isotermas de adsorção física de nitrogênio para aluminofosfatos sintetizados com razão $r = 0,50$ (098) e com razão $r = 1,00$ (104), Série II, sob tratamento hidrotérmico após remoção do direcionador por extração em meio básico e posterior calcinação. Os símbolos (●, ●) indicam adsorção, e os (○, ○) indicam dessorção. Amostras desgaseadas a 298 K, por cerca de 90 h, até pressão residual de 10^{-4} Pa.

Quando comparados aos aluminofosfatos já descritos na literatura [65], os materiais sintetizados neste trabalho apresentam baixos valores de volume total de poros e de área específica, e uma maior espessura de parede de poro. Estas divergências devem-se provavelmente às mudanças sofridas pelo material durante a extração básica, na qual o material sofre uma desorganização parcial da estrutura, de hexagonal para tubos não paralelos, além da polimerização mais extensiva da fase inorgânica.

Para a amostra de magnesoaluminofosfato preparada com $r = 1,01$ e $z = 0,010$ (118), o cálculo da área por BET forneceu o valor de $299 \text{ m}^2/\text{g}$, um volume de poro de $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$, e a avaliação do diâmetro dos poros proveu o valor de $1,72 \text{ nm}$. A isoterma de adsorção física de nitrogênio para esta amostra se encontra na Figura 50.

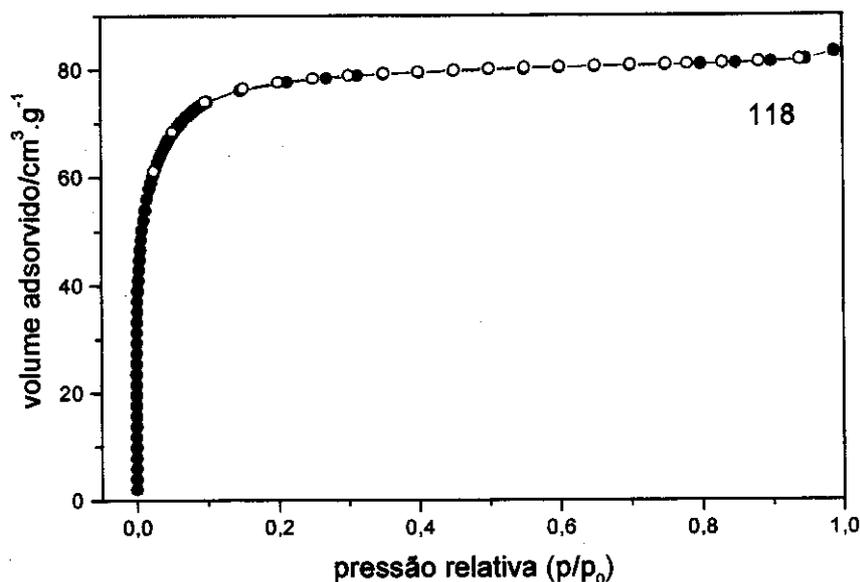


Figura 50. Isotermas de adsorção física de nitrogênio para magnesoaluminofosfato sintetizado com razão $r = 1,01$ (118), Série II, sob tratamento hidrotérmico após remoção do direcionador por extração em meio básico e posterior calcinação. Os símbolos (●) indicam adsorção, e os (○) indicam dessorção. Amostra desgaseada a 298 K, por cerca de 144 h, até pressão residual de 10^{-4} Pa.

O magnesoaluminofosfato 118 apresenta uma isoterma do tipo I, que é característica de sólidos microporosos, com os processos de adsorção-dessorção reversíveis. Possui capacidade de adsorção muito baixa e superfície externa pequena ($299 \text{ m}^2/\text{g}$) para materiais do tipo mesoestruturados, provavelmente devido ao bloqueio dos poros que pode ter sido causado por defeitos gerados durante a extração básica.

Para a amostra de magnesoaluminofosfato preparada com $r = 0,51$ e $z = 0,015$ (119), o cálculo da área por BET forneceu o valor de $1192 \text{ m}^2/\text{g}$, com volume de poros igual a $0,52 \text{ cm}^3/\text{g}$, valores que se encontram dentro da faixa observada para materiais mesoporosos silícicos [105]. Contudo, a avaliação do diâmetro dos poros proveu o valor de $1,73 \text{ nm}$, que se encontra no limite mínimo da faixa de mesoporosidade. A isoterma de adsorção física de nitrogênio desta amostra se encontra na Figura 51.

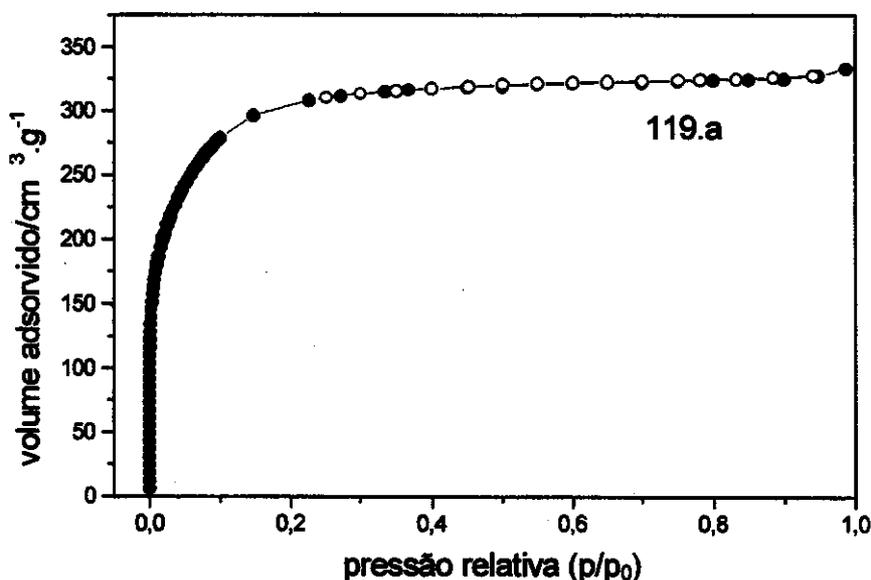


Figura 51. Isoterma de adsorção física de nitrogênio para magnesoaluminofosfato sintetizado com razão $r = 0,51$ (119), Série II, à temperatura ambiente após remoção do direcionador por extração em meio básico e posterior calcinação. Os símbolos (●) indicam adsorção, e os (○) indicam dessorção. Amostra desgaseada a 298 K, por cerca de 96 h, até pressão residual de 10^{-4} Pa.

O magnesoaluminofosfato 119 apresenta uma isoterma do tipo I, que é característica de sólidos microporosos, com os processos de adsorção-dessorção reversíveis. Porém, possui capacidade de adsorção comparável ao aluminofosfato descrito na literatura (cf. Tabela 20) e superfície externa elevada.

Observou-se que, tanto para os aluminofosfatos, quanto para os magnesoaluminofosfatos analisados, os valores de espessura de parede (cf. Tabela 20, E) não são constantes entre as amostras. A espessura da parede é diretamente influenciada pelas condições de síntese, e é determinada pelo tamanho do oligômero inorgânico [106]. Este é um resultado esperado, por causa da forma como o material é obtido (condensação não controlada durante a extração).

4. Identificação dos sítios ácidos

A confirmação da presença de sítios ácidos gerados na estrutura pela introdução dos cátions magnésio foi realizada por análise térmica (DTG) das amostras calcinadas e trocadas com solução de NH_4Cl . Este tratamento visa trocar cátions H^+ por NH_4^+ , e com o aquecimento promover a liberação da amônia. Na Figura 52, são apresentadas as derivadas das curvas termogravimétricas obtidas para o aluminofosfato e os magnesoaluminofosfatos sintetizados com razão $\text{CTAB}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0,50$.

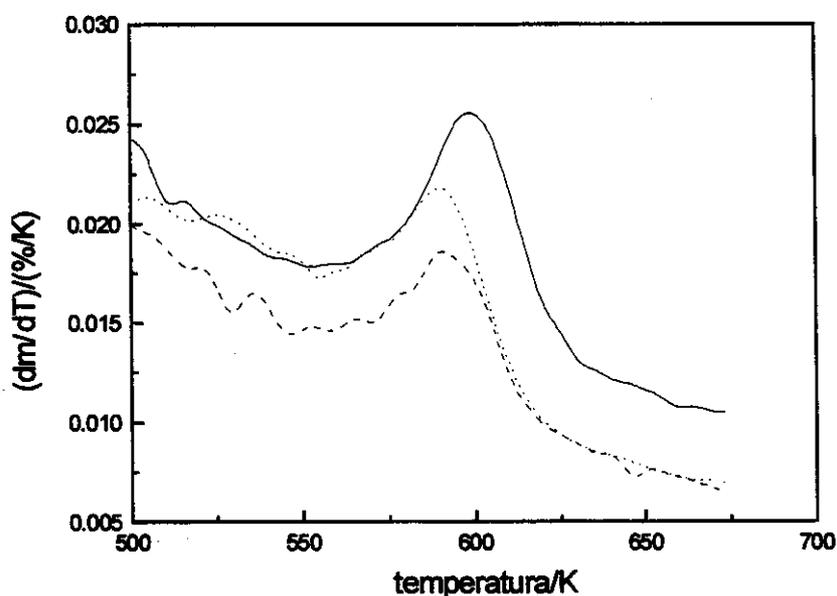


Figura 52. Derivadas das curvas termogravimétricas do aluminofosfato 098.00 (linha pontilhada), e dos magnesoaluminofosfatos 113.00 ($z = 0,005$) (linha tracejada) e 097.00 ($z = 0,015$) (linha contínua), sintetizados com razão $\text{CTAB}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0,50$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de argônio.

Pode-se encontrar sítios ácidos fracos nos aluminofosfatos devido à presença de grupos P-OH (Figura 53 (A)), enquanto as amostras de magnesoaluminofosfatos podem apresentar tanto este tipo de sítio, quanto os sítios do tipo hidroxila em ponte (Figura 53 (B)) que ocorrem quando há a incorporação do magnésio (Figura 53).

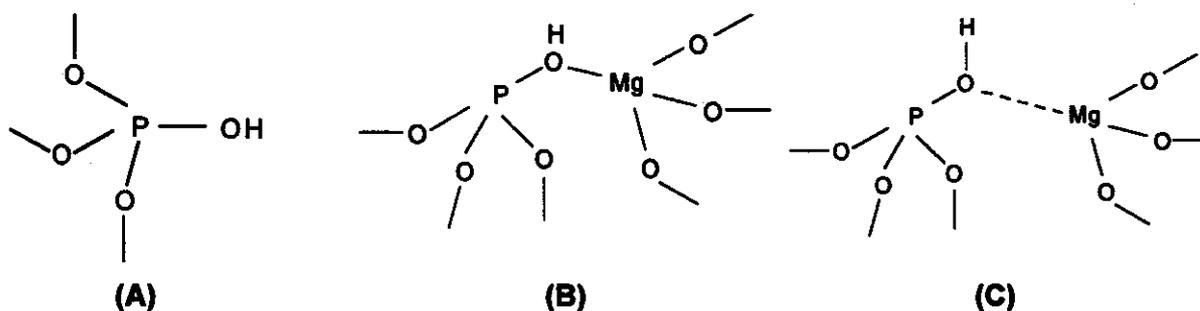


Figura 53. Tipos de sítios encontrados nos magnesoaluminofosfatos: (A) sítios ácidos fracos, (B) sítios do tipo hidroxila em ponte, e (C) sítios distorcidos.

Observou-se que as amostras apresentaram perda de massa na região variando de 573 a 623 K, que corresponde à dessorção da amônia. Tais temperaturas estão um pouco acima da temperatura que foi observada para o SAPO-11 [107], por exemplo. Para o aluminofosfato 098 (Figura 52, linha pontilhada) esta liberação ocorreu em aproximadamente 590 K, enquanto que para a amostra de magnesoaluminofosfato (097) sintetizada com $z = 0,015$ (Figura 52, linha contínua) ocorreu em 600 K. Para a amostra de magnesoaluminofosfato (113) sintetizada com $z = 0,005$ (Figura 52, linha tracejada) o valor observado foi intermediário entre os dois já comentados.

Devido à proximidade na temperatura de liberação de amônia no aluminofosfato e no magnesoaluminofosfato, pode-se admitir que os picos observados são uma composição de sinais, e que a quantidade de grupos P-OH é aproximadamente a mesma nas três amostras (o que pode não ser completamente verdadeiro para o caso de metais divalentes [32] (cf. Introdução, item 3.1). Fazendo-se a subtração da curva de DTG obtida para a amostra de aluminofosfato das curvas de DTG obtidas para as amostras de magnesoaluminofosfatos, os perfis obtidos (Figura 54) representam a dessorção referente à amônia que está interagindo com os sítios Mg-(OH)-P. A dessorção de NH_3 destes sítios ocorreu em torno de 607 K, e a intensidade deste pico aumenta com a quantidade de magnésio nas amostras.

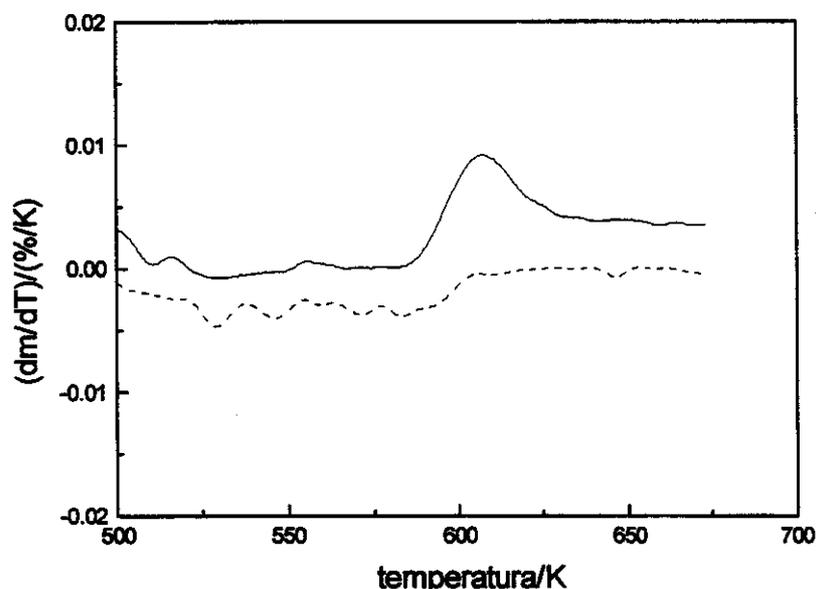


Figura 54. Resultado da subtração da derivada da curva termogravimétrica do aluminofosfato das derivadas das curvas termogravimétricas dos magnesoaluminofosfatos 113.00 ($z = 0,005$) (linha tracejada), e 097.00 ($z = 0,015$) (linha contínua), sintetizados com razão $r = 0,51$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de argônio.

A pequena diferença na força ácida entre os sítios P–OH e Mg–(OH)–P sugere que os sítios gerados devido a incorporação do magnésio nos magnesoaluminofosfatos são do tipo proposto por Jänchen *et al.* [32] (Figura 53 (C)). A inclusão do magnésio na estrutura introduz uma distorção local nos sítios de substituição da rede, uma vez que as ligações Mg–O são maiores que as ligações P–O (cf. Tabela 19). É esta situação que faz com que os grupos hidroxilas em ponte sejam somente um pouco mais ácidos que os grupos P–OH nos magnesoaluminofosfatos, causando, assim, a pequena diferença observada na temperatura de liberação de amônia.

Para os aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos sintetizados com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00, as curvas das derivadas termogravimétricas são apresentadas na Figura 55.

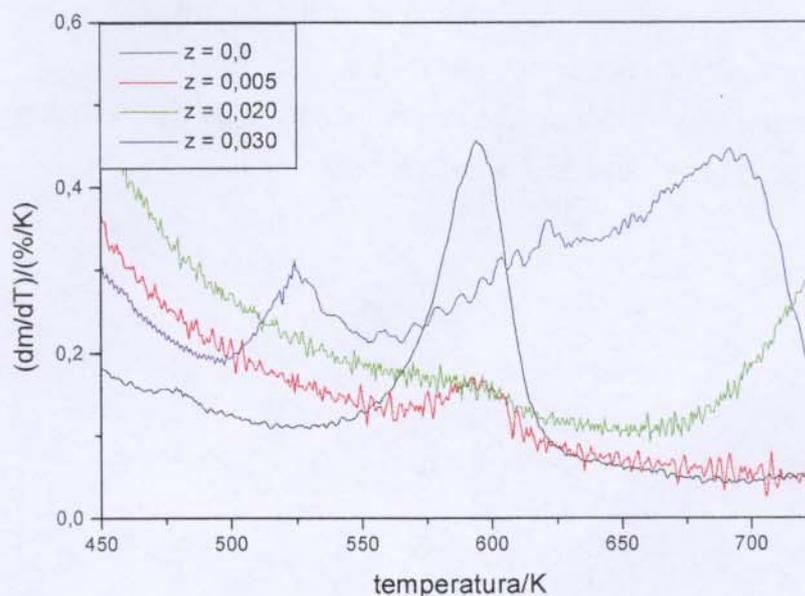


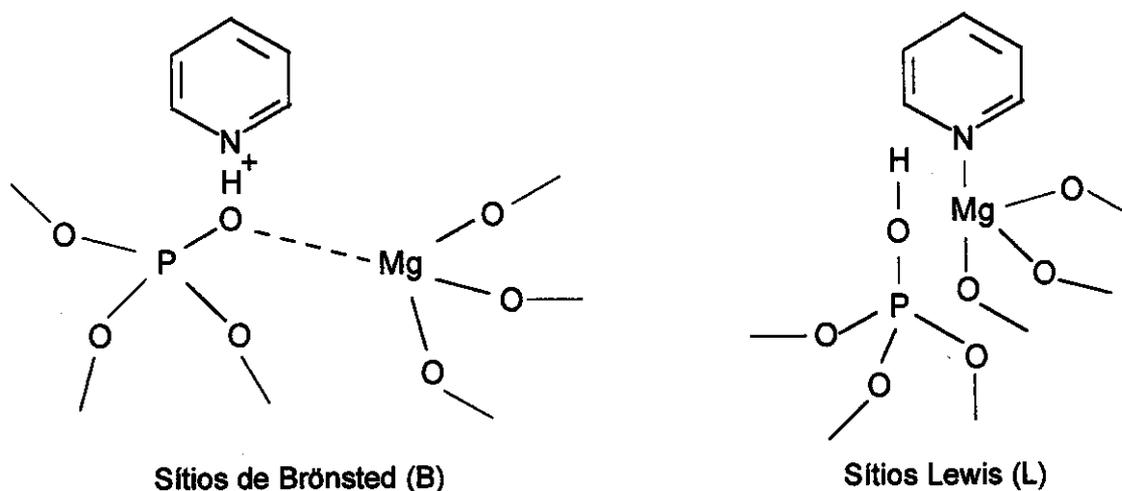
Figura 55. Derivadas das curvas termogravimétricas do aluminofosfato 104.00 ($z = 0$), e dos magnesoaluminofosfatos 122.00 ($z = 0,005$), 126.00 ($z = 0,020$), e 116.00 ($z = 0,030$), sintetizados com razão $CTAB/(Al+Mg) = 1,00$. Velocidade de aquecimento de 10 K/min sob fluxo de argônio.

Para o aluminofosfato 104 (Figura 55, -), esta liberação ocorreu em aproximadamente 594 K, enquanto que para a amostra de magnesoaluminofosfato com $z = 0,005$ (122) (Figura 55, -) aconteceu em 593 K. Para a amostra com $z = 0,020$ (126) (Figura 55, -), tal sinal não é nítido, e para a amostra preparada com $z = 0,030$ (116) (Figura 55, -), observou-se um sinal a temperatura menor, em 524 K, e outro largo, com máximo em 692 K. O comportamento completamente diferente desta amostra deve-se provavelmente à diferença de composição na qual era esperado uma fração molar de cátions magnésio (X_{Mg}) de 1,31 e foi obtido 2,70 (cf. Tabela 18). Para este conjunto de amostras não foi possível realizar a subtração das curvas da amostra de aluminofosfato das amostras de magnesoaluminofosfato com foi realizado para o conjunto de amostras preparadas com $CTAB/(Al+Mg) = 0,50$ porque não são comparáveis quantitativamente. Este sinal largo e em temperatura mais elevada na amostra 116 indica que existem sítios ácidos nos quais o grupo amônio interage mais fortemente, o que implica em temperaturas mais altas para liberação de amônia, e a sua largura indica uma distribuição de força de interação entre a amônia e o próton.

Outra técnica utilizada na tentativa de identificar os sítios ácidos nos magnesoaluminofosfatos foi a espectroscopia no infravermelho, que permite a determinação da acidez dos SAPOs, MeAlPOs e MeSAPOs através do espectro de moléculas sonda adsorvidas.

Por exemplo, bases de Lewis como piridina e acetonitrila, podem atuar como moléculas sonda e permitirem a distinção entre sítios ácidos de Lewis e de Brönsted.

No esquema a seguir, são apresentados os dois tipos de interações possíveis entre a molécula de piridina com os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis.



Esquema 3: Interação da piridina com sítios ácidos de Brönsted e de Lewis.

Este método apresenta como grande vantagem, o fato de permitir a distinção entre os tipos de sítios, porque os espectros apresentam bandas que não se confundem: a acidez de Brönsted pode ser observada através de uma banda na região de 1540 cm^{-1} , atribuída à presença do íon piridínio, formado na protonação da molécula de piridina pelos sítios (B). Para os sítios de Lewis aparece no espectro, uma banda em torno de 1450 cm^{-1} , atribuída à piridina covalentemente ligada.

Na região de $4000\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ podem ser observadas as vibrações das hidroxilas que permitem a detecção de diferentes tipos de grupos OH, como, por exemplo, Al-OH, P-OH e Mg-(OH)-P, resultantes de defeitos nos cristais e de hidroxilas em ponte, que causam a acidez de Brönsted [108].

Na figura a seguir, são apresentados os espectros no infravermelho obtidos para o magnesioaluminofosfato (119) sintetizado com razões $z = 0,005$ e $\text{CTAB}/(\text{Al}+\text{Mg}) = 0,50$, após desidratação e adsorção de piridina.

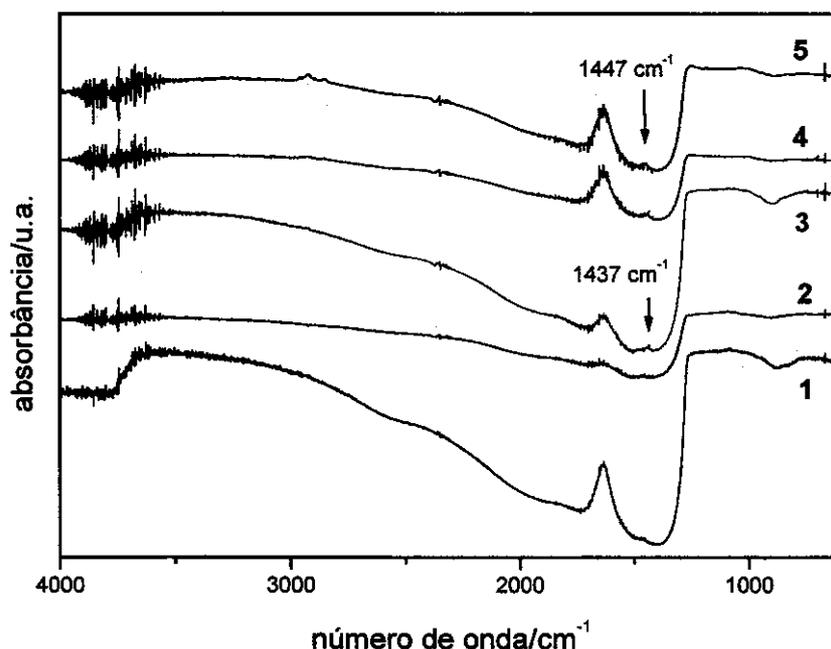


Figura 56. Espectros no infravermelho da pastilha de magnesioaluminofosfato 119.a ($z = 0,015$, $CTAB/(Al+Mg)=0,50$): 1 após 24 h sob vácuo (aproximadamente 10^{-5} Torr), à temperatura ambiente; 2 após 72 h a 323 K, e 108 h a 373 K, para desidratação; 3 após a inserção de piridina; 4 após tratamento térmico em vácuo estático de 13 h a 323 K em presença de piridina, e 5 após vácuo dinâmico de 2 h à temperatura ambiente, depois da inserção de piridina.

Após a desidratação da amostra (Figura 56 (2)), não foram observadas bandas na região acima de 3000 cm^{-1} indicativas da presença de grupos OH resultantes de hidroxilas em ponte que causam a acidez de Brønsted. Estes resultados são muito próximos aos obtidos para aluminossilicatos mesoporosos descritos na literatura, Kosslick *et al.* [109] que também não observaram bandas devido a hidroxilas em ponte nesta região para MCM-41 isomorficamente substituída.

Também não foi observada banda na região de 1540 cm^{-1} (Figuras 56 (3), (4) e (5)) que indicaria interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted (B), apenas a presença de uma banda fraca em 1447 cm^{-1} que indica que a piridina foi ligada nos sítios ácidos de Lewis (L). Isto significa que o material possui exclusivamente acidez de Lewis. Outros pesquisadores que trabalharam com aluminofosfatos microporosos incorporados por magnésio [110, 111] observaram simultaneamente a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Esta diferença pode ser devido ao fato do MgAPOs microporosos serem cristalinos, isto é, os átomos de magnésio nestes materiais encontram-se em posições bem definidas no retículo, o que não ocorre para os magnesioaluminofosfatos preparados neste trabalho, que são amorfos.

A Figura 57 mostra os espectros diferença obtidos da Figura 56. Em todos os casos foi

subtraído o espectro da pastilha do magnesoaluminofosfato desidratado (espectro 2, Figura 56) dos espectros após a admissão de piridina (Figuras 56 (3), (4) e (5)).

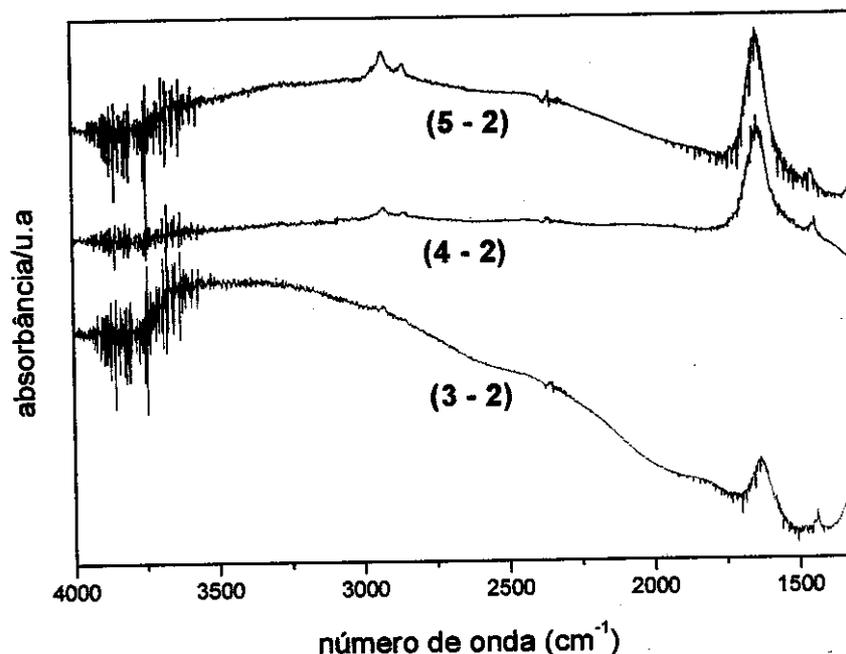


Figura 57. Espectros diferença obtidos da Figura 56.

Na Figura 57 fica evidente que após a inserção da piridina, ocorre o aparecimento de uma banda larga na região acima de 2500 cm^{-1} . A presença dessa banda larga mostra que os sítios ácidos sobre os quais esperava-se a ocorrência da quimissorção da piridina não são energeticamente iguais, indicando uma distribuição de força ácida.

É possível perceber que a admissão de piridina no sistema promove o aparecimento de água. Este fato mostra que o processo de destilação e estocagem com peneira molecular não é suficiente para secar a piridina. No espectro (5 - 2), na Figura 57, observou-se com mais evidência a banda do sítio ácido de Lewis. Ainda, na região acima de 2500 cm^{-1} aparece nitidamente um forte arredondamento da linha base. Este comportamento é exatamente igual ao observado por Kosslic *et al.* [109] para aluminossilicatos e por Müller *et al.* [111] para MAPO-5.

Conclusões

É possível sintetizar aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos sobre arranjos supramoleculares de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agentes direcionadores de estrutura em presença de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). Os magnesoaluminofosfatos foram obtidos variando-se a quantidade de cátions magnésio adicionados à síntese dentro da faixa de razão $0,005 \leq z \text{ (Mg/Al)} \leq 0,030$.

A mesoestrutura hexagonal foi evidenciada pela presença de duas difrações bem definidas na região de 2θ , entre 2° e 5° e a qualidade das amostras foi avaliada pela razão entre as áreas dos picos observados nos difratogramas de raios-X referentes às difrações (110) e (100), $A_{(110)}/A_{(100)}$. O mesmo tipo de mesoestrutura foi observado para aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos preparados com concentrações de direcionador de, no mínimo, 0,5, independentemente da concentração de cátions magnésio adicionada ao gel de síntese, dentro da faixa estudada.

Os materiais recém-sintetizados são formados por cadeias inorgânicas pouco condensadas. Por isso as amostras apresentam-se bastante sensíveis ao tratamento pós-síntese para remoção do direcionador, o qual promove o colapso parcial ou total da estrutura. O método utilizado que se mostrou mais eficiente foi a extração em Soxhlet com solução de *n*-butilamina/etanol, que remove parte do material orgânico das amostras, além de promover a polimerização da estrutura inorgânica. Após a extração, as amostras apresentam difratogramas típicos de materiais com arranjo hexagonal pobremente ordenado. E após a calcinação, os materiais apresentam mesoestrutura de tubos não paralelos uns em relação aos outros, confirmada por microscopia eletrônica de transmissão. A ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{31}P evidenciou que tais materiais possuem uma melhor condensação após a calcinação para completar a remoção de orgânicos. A análise elementar confirma a presença de magnésio nas amostras preparadas.

Estes resultados indicam que aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos mesoestruturados podem ser sintetizados com sucesso à temperatura ambiente e sob tratamento hidrotérmico, seguido de extração em meio básico e posterior calcinação por passos.

A confirmação da presença de sítios ácidos gerados na estrutura pela introdução dos cátions magnésio foi realizada por análise térmica (DTG). Observou-se que o aumento do teor de magnésio na síntese resulta em um aumento no número total de sítios ácidos, evidenciado pelo aumento do pico de dessorção de amônia em aproximadamente 600 K.

Fazendo-se espectros no infravermelho após adsorção de piridina para um magnesioaluminofosfato, observou-se apenas banda em 1447 cm^{-1} significando que o material possui apenas acidez de Lewis.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Galembeck, E. C. O. Lima, M. M. Beppu, R. M. Sasaki, N. C. Masson, V. A. R. Monteiro, E. F. Souza – Polyphosphate nanoparticles and gels. In: E. Pelizzetti (ed.) – Fine Particles Science and Technology, from Micro to Nanoparticles. Dordrecht, Kluwer, 1996, p. 267.
- [2] J. D. Lee, Química Inorgânica não tão Concisa, 4^o ed., Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1997, p. 217.
- [3] A. D. F. Toy, E. N. Walsh – Phosphorous Chemistry in Everyday Living. 2^o ed., Washington, ACS, 1987.
- [4] W. H. van Riemsdijk, J. Lyklema. The reaction of phosphate with aluminum hydroxide in relation with phosphate bonding in solis. *Colloid and Surfaces*, 1 (1980) 33.
- [5] F. d'Yvoire. Étude des phosphates d'aluminium et fer trivalent. I. L'orthophosphate neutre d'aluminium. *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1762.
- [6] A. S. Yutina, Z. D. Zhukova, S. V. Lysak. Reaction of phosphoric acid with some forms of alumina. *Inorg. Chem.*, 2 (1966) 1748.
- [7] E. C. Arlidge, E. C. Farmer, B. D. Mitchell, W. A. Mitchell, 1963, *apud* referência [8].
- [8] J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith. The chemistry and binding properties of aluminum phosphates. *Chem. Soc. Rev.*, 6 (1977) 173.
- [9] B. Rebenstorf, T. Linblad, S. L. T. Andreson. Amorphous AlPO₄ as catalyst support. 2. Characterization of amorphous aluminum phosphates. *J. Catal.*, 128 (1991) 293.
- [10] S. T. Wilson. Synthesis of AlPO₄ – based molecular sieves. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58 (1991) 137.
- [11] G. Gianetto – Zeolitas – características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas, EdIT – Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- [12] I. E. Maxwell, W. H. J. Stork. Hydrocarbon processing with zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58 (1991) 571.
- [13] R. A. Sheldon. Redox molecular sieves as heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation. In: Grasselli *et al.* (eds). 3rd World Congress on Oxidation Catalysis. Elsevier, Amsterdam, 1997.

-
- [14] H. O. Pastore. A lógica da substituição isomórfica em peneiras moleculares. *Quím. Nova*, 19 (1996) 372.
- [15] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1146.
- [16] M. L. S. Corrêa, M. Wallau, U. Schuchardt. Zeólitas do tipo AlPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas. *Quím. Nova*, 19 (1996) 43.
- [17] J. A. Martens, W. Souverijns, W. van Rhijn, P. A. Jacobs. Acidity and basicity in zeolites. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (eds), Wiley-VCH, Germany, 1997, p.324.
- [18] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson. Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 103.
- [19] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas. Synthesis and structure of a novel large-pore microporous magnesium-containing aluminophosphate (DAF-1). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 633.
- [20] S. Natarajan, J.-C. P. Gabriel, A. K. Cheetham. Synthesis and structure of a three-dimensional open-framework aluminophosphate $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+[\text{HAl}_3\text{P}_3\text{O}_{14}]^-\cdot\text{H}_2\text{O}$, containing AlO_5 and AlO_6 polyhedra. *Chem. Commun.*, (1996) 1415.
- [21] A. M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan. A novel aluminophosphate precursor that transforms to $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieve at high temperature. *Chem. Commun.*, (1997) 2221.
- [22] G. W. Noble, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. E. Morris, K. J. Hudson, A. Kwick, H. Graafsma. Microporous magnesium aluminophosphate STA-1: synthesis with a rationally designed template and structure elucidation by microcrystal diffraction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 81.
- [23] J. Yu, K. Sugiyama, S. Zheng, S. Qiu, J. Chen, R. Xu, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Hiraga, M. Light, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas. $\text{Al}_{16}\text{P}_{20}\text{O}_{80}\text{H}_4\cdot 4\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$: A new microporous aluminophosphate containing intersecting 12- and 8-membered ring channels. *Chem. Mater.*, 10 (1998) 1208.
- [24] P. A. Wright, M. J. Maple, A. M. Z. Slawin, V. Patinec, R. A. Aitken, S. Welsh, P. A. Cox. Cation-directed syntheses of novel zeolite-like metalloaluminophosphates STA-6 and STA-7 in the presence of azamacrocyclic templates. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 8 (2000) 1243.
- [25] R. N. Devi, K. Vidyasagar. Hydrothermal synthesis and characterization of new aluminophosphates with $\text{AlPO}_4\text{-15}$ framework: $\text{A}_{1.5}[\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_{8.5}(\text{OH})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (A = K or Rb). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21 (1999) 3841.
- [26] R. P. Bontchev, S. C. Sevov. Hydrothermal synthesis and characterization of two ammonium-templated cobalt aluminophosphates. *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2679.

-
- [27] X. H. Bu, P. Y. Feng, T. E. Gier, G. D. Stucky. Syntheses and crystal structures of two zeolite related structures with novel framework topologies. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 25 (1998) 109.
- [28] A. M. Chippindale, A. R. Cowley. Heteroatom-substituted microporous gallium phosphates. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 21 (1998) 271.
- [29] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder. A molecular-sieve with 18-membered rings. *Nature*, 331 (1988) 698.
- [30] Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, M. J. Thomas, R. H. Jones, A. M. Chppindale. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 87.
- [31] R. J. Gorte, G. T. Kokotailo, A. I. Biaglow, D. Parrillo, C. Pereira. A study of acid sites in substituted $\text{AlPO}_4\text{-5}$. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 181.
- [32] J. Jänchen, M. Haanepen, M. P. J. Peeters, J. H. M. C. van Wolput, J. P. Wolthuizen, J. H. C. van Hoof. Acidic properties of metal substituted aluminophosphates studied by adsorption calorimetry an IR spectroscopy. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 373.
- [33] D. B. Akolekar, S. Kaliaguine. Synthesis, characterization, thermal-stability, acidity and catalytic properties of large-pore MAPO-46. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89 (1993) 4141.
- [34] M. da S. Machado, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre. Synthesis and characterization of $\text{AlPO}_4\text{-36}$ and MAPO-36 with different magnesium content. *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3238.
- [35] T. J. G. Kofke, R. J. Gorte, W. E. Farneth. Stoichiometric adsorption complexes in H-ZSM-5. *J. Catal.*, 114 (1988) 34.
- [36] T. G. Andronikashvili, L. G. Eprikashvili, N. V. Pirtskhalava, G. N. Kirov, V. P. Valtchev. Gas chromatographic separation of isomeric benzene derivatives using molecular sieves, combined with partition columns. *Chromatografia*, 38 (1994) 613.
- [37] G. J. Klap, M. Wübbenhorst, J. C. Hansen, H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J. van Turnhout. Polar growth and directional adsorption of large $\text{AlPO}_4\text{-5}$ crystals determined by scanning pyroelectric microscopy. *Chem. Mater.*, 11 (1999) 3497.
- [38] D. Demuth, K. K. Unger, F. Schuth, G. D. Stucky, V. I. Srdanov. Photoluminescence of chromium(III) doped silicoaluminophosphate with AFI structure. *Adv. Mater.*, 6 (1994) 931.
- [39] D. B. Akolekar. Comparison of thermal-stability, acidity, catalytic properties and deactivation behavior of novel aluminophosphate-based molecular-sieves of type-36. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 90 (1994) 1041.
- [40] D. B. Akolekar. Investigations on the CoAPO-36 molecular sieve. *Catal. Lett.*, 28 (1994) 249.
- [41] Y. I. Isakov, K. M. Minachev, R. Tome, A. Tissler, H. Ohlman, V. P. Kalinin, T. A. Isakova. Catalytic properties of systems based on zeolite-like VPI-5 molecular-sieves. *Petrol. Chem.*, 34 (1994) 28.

-
- [42] D. B. Akolekar. Acidity and catalytic properties of AlPO₄-11, SAPO-11, MAPO-11, NiAPO-11, MnAPO-11 and MnAPSO-11 molecular-sieves. *J. Mol. Catal. A*, 104 (1995) 95.
- [43] R. A. Sheldon, J. Dakka. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. *Catal. Today* 19 (1994) 215.
- [44] B. Notari. Titanium silicalites. *Catal. Today* 18 (1993) 163.
- [45] J. D. Chen, M. J. Haanepen, J. H. C. van Hooff, R. A. Sheldon. Redox molecular-sieves .8. CrAPO-catalyzed oxidations of alkylaromatics and alcohols with TBHP in the liquid-phase. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 973.
- [46] J. D. Chen, H. E. B. Lempers, R. A. Sheldon. Synthesis, characterization and catalytic oxidation of alcohols with chromium-substituted aluminophosphates. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 92 (1996) 1807.
- [47] A. M. Prakash, L. Kevan, M. H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine. Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium aluminophosphate molecular sieves. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 831.
- [48] M. H. Zahedi-Niaki, M. P. Kapoor, S. Kaliaguine. H₂O₂ oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-36. *J. Catal.* 177 (1998) 231.
- [49] D. B. Akolekar, R. Ryoo. Titanium incorporated ATS and AFI type aluminophosphate molecular sieves. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 92 (1996) 4617.
- [50] T. Blasco, P. Concepción, J. M. L. Nieto, A. Martínez-Arias. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-containing aluminophosphates with AFI structure. *Collec. Czec. Chem. Commun.*, 63 (1998) 1869.
- [51] P. Concepción, J. M. L. Nieto, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente. Synthesis, characterization and catalytic properties of microporous MgVAPO-5. *Appl. Catal. A*, 151, (1997) 373.
- [52] P. Concepción, J. M. L. Nieto, J. Pérez-Pariente. The oxidative activation of short chain alkanes on microporous metal aluminophosphates. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 94 (1995) 681.
- [53] T. Blasco, P. Concepción, J. M. L. Nieto, J. Pérez-Pariente. Preparation, characterization, and catalytic properties of VAPO-5 for the oxydehydrogenation of propane. *J. Catal.*, 152 (1995) 1.
- [54] P. S. E. Dai, R. H. Petty, C. W. Ingram, R. Szostak. Metal substituted aluminophosphate molecular sieves as phenol hydroxylation catalysis. *Appl. Catal. A*: 143 (1996) 101.
- [55] J. M. Thomas, R. G. Bell, C. R. A. Catlow. A synoptic guide to the structure of zeolitic and related solid catalysis. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis. G. Ertl, H. Közinger, J. Weitkamp (eds). Wiley-VCH, Germany, 1997, p.286.

-
- [56] D. W. Breck – Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. New York, John Wiley & Sons, 1974.
- [57] L. B. McCusker – Structural aspects of molecular sieves, *in: Comprehensive supramolecular Chemistry*. G. Alberti, T. Bein (eds.), Elsevier Science Ltd., UK, vol. 7, 1996, p.393.
- [58] P. Behrens. Mesoporous Inorganic Solids. *Adv. Mater.*, 5 (1992)127.
- [59] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler. A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20 tetrahedral atom pore opening. *Nature*, 352 (1991) 6270.
- [60] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli and J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature*, 359 (1992) 710.
- [61] J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [62] C. A. Fyfe, G. Fu. Structure organization of silicate polyanions with surfactants: a new approach to the synthesis, structure transformations, and formation mechanisms of mesostructural materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 9709.
- [63] A. Sayari, I. Moudrakovski, J. S. Reddy, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. F. Preston. Synthesis of mesostructured lamellar aluminophosphates using supramolecular templates. *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2080.
- [64] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda. Synthesis of a hexagonal mesostructured aluminophosphate. *Chem. Lett.*, 10 (1997) 983.
- [65] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda. Synthesis of mesoporous aluminophosphates and their adsorption properties. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 22 (1998) 115.
- [66] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda. Synthesis of mesoporous aluminophosphates using surfactants with long alkyl chain lengths and triisopropylbenzene as a solubilizing agent. *Chem. Commun.*, (1998) 559.
- [67] T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda. Synthesis and characterization of lamellar and hexagonal mesostructured aluminophosphates using alkyltrimethylammonium cations as structure-directing agents. *Chem. Mater.*, 11 (1999) 508.
- [68] P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, G.D. Stucky. Synthesis and characterization of mesostructured aluminophosphates using the fluoride route. *Chem. Commun.*, (1997) 949.
- [69] D. Zhao, Z. Luan, L. Kevan. Synthesis of thermally stable mesoporous hexagonal aluminophosphate molecular sieves. *Chem. Commun.*, (1997) 1009.

-
- [70] D. Zhao, Z. Luan, H. He, J. Klinowski, L. Kevan. Characterization of aluminophosphate-based tubular mesoporous molecular sieves. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1250.
- [71] S. Cabrera, J. E. Haikouri, C. Guillem, A. B. Porter, D. B. Porter, S. Mendioroz, M. D. Marcos, P. Amorós. Tuning the pore size from micro- to meso-porous in thermally stable aluminophosphates. *Chem. Commun.*, (1999) 333.
- [72] J. O. Perez, R. B. Borade, A. Clearfield. Synthesis of a mesoporous aluminophosphate. *J. Mol. Struct.*, 470 (1998) 221.
- [73] M. P. Kapoor, A. Raj. Synthesis of mesoporous hexagonal titanium aluminophosphate molecular sieves and their catalytic applications. *Appl. Catal. A*, 203 (2000) 311.
- [74] M. Froba, M. Tiemann. A new role of the surfactant in the synthesis of mesostructured phases: dodecyl phosphate as template and reactant for aluminophosphates. *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3475.
- [75] Y. Z. Khimyak, J. Klinowski. Synthesis of new mesostructured aluminophosphates. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 94 (1998) 2241.
- [76] D.D. Whitehurst, US Patent, 5 143 879 (1992).
- [77] S. Cheng, J.N. Tzeng, B.Y. Hu. Synthesis and characterization of a novel layered aluminophosphate of kanemite-like structure. *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1788.
- [78] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [79] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Fioruzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.
- [80] J. C. Varulli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard. Effect of Surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves. Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chem. Mater.*, 6 (1994) 2327.
- [81] Q. Huo, D.I. Margolese, G. D. Stucky. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1147.
- [82] C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao, M. E. Davis. Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 4 (1995) 1.
- [83] H. Willard, L. Merrit, J. Dean – Análise Instrumental. 4^o ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1965, cap. 08.
- [84] H. Kessler, J. Paratin, C. Schott-Daric. The opportunities of the fluoride route in the synthesis of microporous materials. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 75.

-
- [85] M. E. Pozin, R. Y. Zinyuk, B. D. Guller, M. A. Shapkin, L. A. Sarkits, V. A. Kopylov, I. P. Khudolei. Fluorine problem in conversion of phosphate ores. *J. Appl. Chem. USSR*, 49 (1976) 2595.
- [86] W. Lin, Q. Cai, W. Pang, Y. Yue, B. Zou. New mineralization agents for the synthesis of MCM-41. *Micropor. Mesop. Mat.*, 33 (1999) 187.
- [87] A. Bensalem, G. Iyer, S. Amar. Synthesis of layered $MgHPO_4 \cdot 1.2H_2O$ under ambient conditions. *Mater. Reser. Bull.*, 12 (1995) 1471.
- [88] R. Mokaya, W. Jones. Physicochemical characterisation and catalytic activity of primary amine templated aluminosilicate mesoporous catalysts. *J. Catal.*, 172 (1997) 211.
- [89] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia. A neutral templating route to mesoporous molecular-sieves. *Science*, 267 (1995) 865.
- [90] A. Tuel, S. Gontier. Synthesis and characterization of trivalent metal containing mesoporous silicas obtained by a neutral templating route. *Chem. Mater*, 8 (1996) 114.
- [91] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker, O. H. Ellestad. Synthesis of Al-containing MCM-41 materials: template interaction and removal. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 61.
- [92] K. G. van Senden. Analysis of alkyltrimethylammonium halides by gas chromatography and infrared spectroscopy with isotope substitution of the nitrogen atom. *Recueil*, 84 (1965) 1459.
- [93] R. Mokaya, W. Jones. The influence of template extraction on the properties of primary amine templated aluminosilicate mesoporous molecular sieves. *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2819.
- [94] R. Szostak – Molecular sieves – principles of synthesis and identification. New York, Van Nostrand Reinhold, 1989, cap. 4.
- [95] M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhancet, D. L. Hasha, J. M. Garces. Physicochemical Properties of VPI-5. *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3919.
- [96] F. Deng, Y. Yue, T.C. Xia, Y. Du, C. Ye, L. Na, H. Wang. Substitution of aluminum in aluminophosphate molecular-sieve by magnesium - a combined NMR and XRD study. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 6029.
- [97] C.A. Fyfe. Al-27/P-31 solid-state nmr structural investigations of $AlPO_4-5$ molecular sieve. *Zeolites* 16 (1996) 50.
- [98] C. S. Blackwell, R. L. Patton. Al-27 and P-31 nuclear magnetic-resonance studies of aluminophosphate molecular-sieves. *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6135.
- [99] J. Rocha, W. Kolodziejski, H. He, J. Klinowski. Solid-state NMR-studies of hydrated porous aluminophosphate VPI-5. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4884.

-
- [100] S. Wischnitzer – Introduction to Electron Microscopy. 3° ed., Pergamon Press. New York, 1981, p.14-15 e apêndice B.
- [101] A. Galameau, D. Desplandier, R. Ditarre, F. Di Renzo. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopores size evaluation. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 27 (1999) 297.
- [102] H. O. Pastore, M. M. Rippel, M. Munsignatti, D. Bittencourt. Study on the formation of mesoporous molecular sieves in the presence of various anions. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 32 (1999) 211.
- [103] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia. Templating of mesoporous molecular-sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 269 (1995) 1242.
- [104] R. Ryoo, J. M. Kim, C.H. Ko, C. H. Shen. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network. *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 17718.
- [105] A. Cauvel, D. Brunel, F. DiRenzo, E. Garrone, B. Fubini. Hydrofobic and hydrophilic behavior of micelle-templated mesoporous silica. *Langmuir*, 13 (1997) 2773.
- [106] V. B. Fenelov, V. N. Romannikov, A. Y. Rerevynkin Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 28 (1999) 57.
- [107] L. Yang, Y. Aizhen, X. Qinhu. Acidity, diffusion and catalytic properties of the silicoaluminophosphate SAPO-11. *Appl. Catal.* 67 (1991) 169.
- [108] C. W. Lee, X. Chen, G. Brouet, L. Kevan. Comparative spectroscopic studies on MnSAPO-11, (l)MnH-SAPO-11, and (s)MnH-SAPO-11 molecular-sieves (SAPO = silicoaluminophosphate) *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 3110.
- [109] H. Kosslick, H. Landmesser, R. Fricke. Acidity of substituted MCM-41-type mesoporous silicates probed by ammonia. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 93 (1997) 1849.
- [110] D. B. Akolekar. Acidity and acid strength distribution of the crystalline microporous MAPO-36 molecular sieve. *Zeolites*, 14 (1994) 53.
- [111] G. Müller, E. Bodis, J. Kornatowski, J A. Lercher. IR microspectroscopic investigation of the acid sites in metal substituted AlPO₄ molecular sieves – Part 1. Sorption of benzene and strong bases. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 571.

Apêndices

Apêndice 1

Cálculo da avaliação do grau de organização das amostras de aluminofosfatos e magnesoaluminofosfatos sintetizadas

Para avaliar a qualidade das amostras foram utilizados os dados obtidos por difração de raios-X e com o auxílio do programa ORIGIN® foram calculadas as áreas dos sinais correspondentes às difrações (100) e (110), das amostras que possuíam os dois sinais, independentemente do procedimento de síntese e da concentração de direcionador utilizada.

Para a difração correspondente ao sinal (100) a área foi determinada na região de 2θ variando de 1,5 a 3,0 ° ($A_{(100)}$), e para a difração (110) a área considerada é compreendida em 3,0 a 4,5 ° ($A_{(110)}$), que correspondem às regiões médias onde estas difrações aparecem. Nas Figuras a seguir são mostrados os difratogramas de raios-X de algumas amostras que foram consideradas representativas das diferentes qualidades dos materiais obtidos.

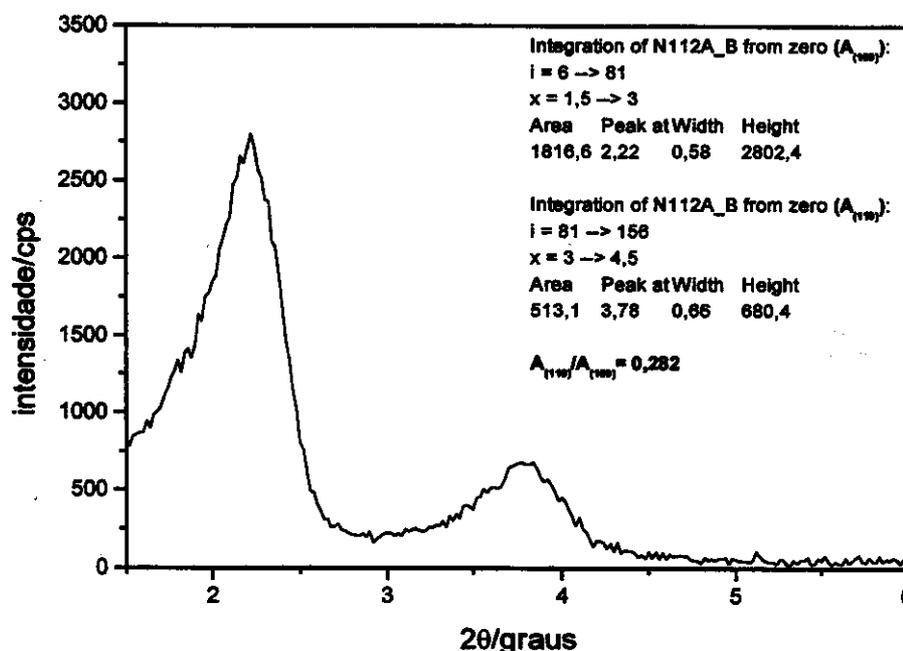


Figura 1.A: Difratograma de raios-X do aluminofosfato 112.a.

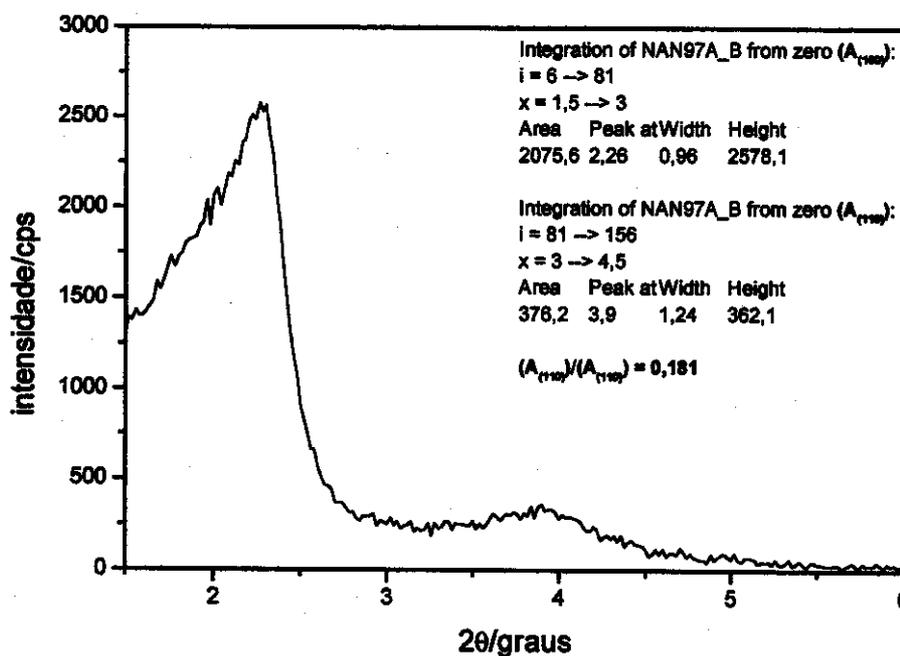


Figura 1.B: Difratoograma de raios-X do magnesoaluminofosfato 097.a.

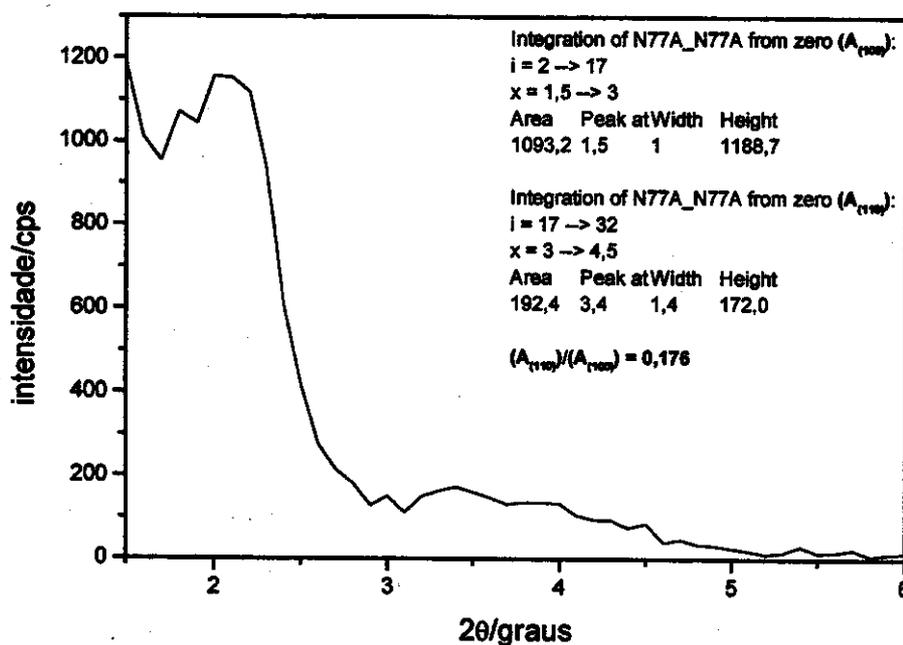


Figura 1.C: Difratoograma de raios-X do magnesoaluminofosfato 077.a.

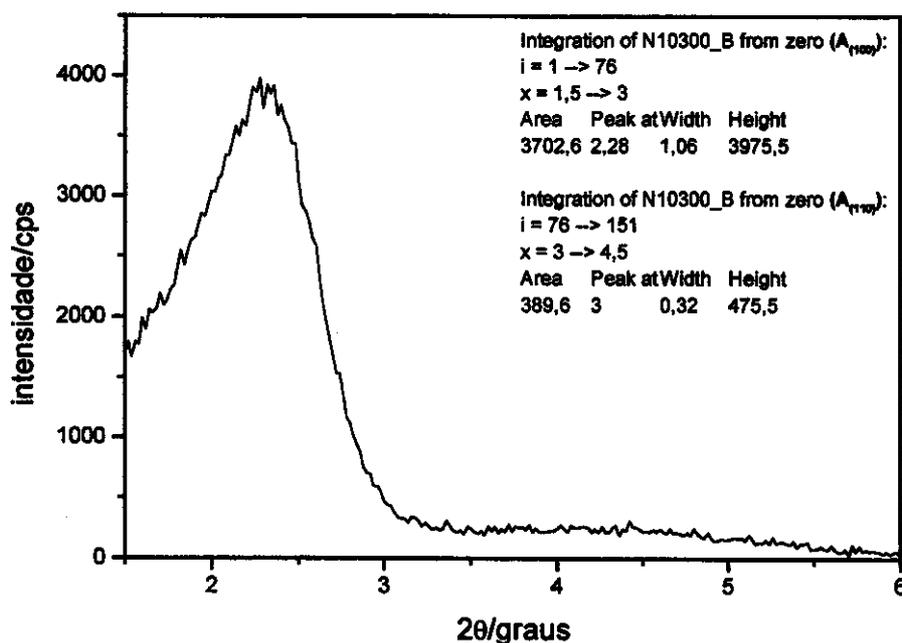


Figura 1.D: Difratoograma de raios-X do magnesoaluminofosfato 103.00.

A Figura 1.A trata-se do difratograma de raios-X do aluminofosfato 112.a que possui as duas difrações características da mesoestrutura hexagonal bem definidas. Para esta amostra a razão $A_{(110)}/A_{(100)} = 0,282$, que foi o valor mais elevado encontrado nas amostras sintetizadas neste trabalho.

Nas Figuras 1.B e 1.C têm-se os difratogramas de raios-X dos magnesoaluminofosfatos 097.a e 077.a respectivamente. No primeiro caso (097.a) tem-se a difração (110) pouco intensa enquanto no segundo caso (077.a) esta difração é mal definida e portanto esta amostra é considerada de qualidade inferior à 097.a. Como as razões $A_{(110)}/A_{(100)}$ obtidas foram 0,181 e 0,176, que são números muito próximos, escolheu-se como valor limite para a determinação da qualidade da amostra o valor 0,180. As amostras cujos cálculos da razão $A_{(110)}/A_{(100)}$ são iguais ou maior foram consideradas amostras com mesoestruturas hexagonais de boa qualidade, classificadas com o símbolo H nas tabelas de avaliação de qualidade dos materiais. As amostras com valores da razão $A_{(110)}/A_{(100)}$ menor que 0,180 foram classificadas como hexagonais pobremente organizadas, e a representação utilizada nas tabelas foi h. Porém, quando a difração (110) não aparece, como por exemplo na Figura 1.D, ou quando a razão das áreas foi inferior a 0,140, o material foi designado como constituído de poros não paralelos, e representado pelo símbolo P nas tabelas de avaliação de qualidade.

Apêndice 2

Análise elementar dos magnesoaluminofosfatos preparados.

Tabela 2.1. Análise elementar dos magnesoaluminofosfatos preparados com razão CTAB/(Al+Mg) = 0,50.

Amostra	r	y no gel	y no sólido	z no sólido	Mg/(P+Al+Mg) no gel ($\times 10^{-2}$)	Mg/(P+Al+Mg) no sólido ($\times 10^{-2}$)
084.00 ^a	0,50	1,30	0,662	0,010	0,215	0,623
113.a ^b	0,50	1,30	0,630	0,002	0,215	0,104
113.00 ^b	0,50	1,30	0,618	0,007	0,215	0,403
085.00 ^a	0,51	1,31	0,619	0,014	0,435	0,839
114.a ^b	0,51	1,31	0,610	0,006	0,435	0,345
114.00 ^b	0,51	1,31	0,587	0,007	0,435	0,460
097.00 ^b	0,51	1,32	0,640	0,012	0,653	0,712
119.a ^b	0,51	1,31	0,595	0,008	0,645	0,494
119.00 ^b	0,51	1,31	0,614	0,011	0,645	0,696

^a Série I de sínteses.

^b Série II de sínteses.

Tabela 2.2. Análise elementar dos magnesoaluminofosfatos preparados com razão CTAB/(Al+Mg) = 1,00.

Amostra	r	y no gel	y no sólido	z no sólido	Mg/(P+Al+Mg) no gel (x10 ⁻²)	Mg/(P+Al+Mg) no sólido (x10 ⁻²)
073.00 ^a	1,01	1,30	0,697	0,004	0,218	0,215
093.00 ^b	1,01	1,30	0,667	0,008	0,218	0,485
122.a ^b	1,01	1,30	0,629		0,215	0,032
122.00 ^b	1,01	1,30	0,634	0,003	0,215	0,201
077.a ^a	1,01	1,31	0,680	0,017	0,435	0,977
077.00 ^b	1,01	1,31	0,648	0,023	0,435	1,36
091.a ^b	1,01	1,31	0,781	0,003	0,435	0,171
091.00 ^b	1,01	1,31	0,773	0,006	0,435	0,354
111.a ^b	1,01	1,31	0,683	0,006	0,435	0,374
111.00 ^b	1,01	1,31	0,640	0,002	0,435	0,128
118.a ^b	1,01	1,31	0,644	0,004	0,432	0,267
118.00 ^b	1,01	1,31	0,634	0,006	0,432	0,395
078.a ^a	1,02	1,32	0,664	0,015	0,653	0,899
078.00 ^a	1,02	1,32	0,689	0,018	0,653	1,02
096.a ^b	1,02	1,32	0,676	0,005	0,642	0,321
096.00 ^b	1,02	1,32	0,625	0,019	0,642	1,16
125.a ^b	1,02	1,32	0,614	0,002	0,643	0,144
125.00 ^b	1,02	1,32	0,636	0,011	0,643	0,660
079.a ^a	1,02	1,32	0,716	0,015	0,870	0,877
079.00 ^a	1,02	1,32	0,611	0,033	0,870	2,01
095.00 ^b	1,02	1,32	0,634	0,021	0,881	0,395
126.a ^b	1,02	1,32	0,682	0,009	0,881	0,514
126.00 ^b	1,02	1,32	0,582	0,012	0,854	0,781
102.00 ^b	1,02	1,32	0,696	0,010	0,870	0,566

^a Série I de sínteses.

^b Série II de sínteses.

Tabela 2.2. Continuação.

Amostra	r	y no gel	y no sólido	z no sólido	Mg/(P+Al+Mg) no gel ($\times 10^{-2}$)	Mg/(P+Al+Mg) no sólido ($\times 10^{-2}$)
103.a ^b	1,02	1,32	0,563	0,006	0,881	0,397
103.00 ^b	1,02	1,32	0,629	0,004	0,881	0,271
080.a ^a	1,03	1,34	0,739	0,018	1,31	1,05
080.00 ^a	1,03	1,34	0,647	0,044	1,31	2,59
094.00 ^b	1,03	1,34	0,580	0,059	1,31	3,59
116.a ^b	1,04	1,34	0,630	0,012	1,31	0,715
116.00 ^b	1,04	1,34	0,622	0,045	1,31	2,70

^a Série I de sínteses,

^b Série II de sínteses.

Anexos

Anexo 1

Utilizando dodecilamina como agente direcionador de estrutura e bohemita como fonte de alumínio

Nesta parte do trabalho, as sínteses foram realizadas utilizando como reagentes ácido fosfórico e bohemita, como fontes de fósforo e de alumínio, respectivamente, e dodecilamina como agente direcionador de estrutura, em pH ácido [1]. Foram variados alguns parâmetros de síntese como, por exemplo, o uso ou não de tratamento hidrotérmico e diferentes concentrações de direcionador. Nos casos em que se obteve uma mesoestrutura, esta era lamelar.

Parte Experimental

A um volume de solução recém-preparada de ácido fosfórico (H_3PO_4 , Merck, 85 %, m/m - $5,4 \text{ mol dm}^{-3}$), à temperatura ambiente, colocado em um recipiente de polipropileno com capacidade de $0,250 \text{ dm}^3$ (Nalgon), adicionou-se dodecilamina (DOD, Aldrich, 98 %) lentamente, por um período de 3h, sob agitação mecânica e, em seguida, adicionou-se $0,010 \text{ dm}^3$ de água. Ao término da adição, o sistema ficou envelhecendo por 1 h. Após esse período,

[1] A. Sayari, I. Moudrakovski, J. S. Reddy, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. F. Preston. Synthesis of mesostructured lamellar aluminophosphates using supramolecular templates. *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1080.

a suspensão foi adicionada à outra suspensão recém-preparada de bohemita (Catapal-B, Vista, 72% – 3,4 mol dm⁻³) e, logo em seguida, adicionou-se 0,015 dm³ de água. O sistema foi mantido sob agitação por mais 1 h. Passado esse período, mediu-se o pH (Analyser pH300, com eletrodo de vidro comercial de dupla junção). A amostra foi dividida em duas alíquotas: uma foi separada como precursora, e a outra foi transferida para um copo de Teflon[®] que foi colocado em autoclave de aço inoxidável para o tratamento hidrotérmico a 423 K, em estufa com circulação forçada de ar (Fanem 315 SE), por períodos variando de 24 a 360 h.

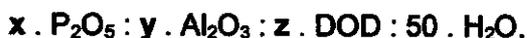
O material separado como precursor foi filtrado em funil de Büchner e lavado com água destilada (não menos que 3 dm³), seco ao ar e denominado .P.

Ao final do tratamento hidrotérmico, resfriou-se a autoclave em banho de água corrente. Uma vez aberta, mediu-se o pH e procedeu-se à filtração do material em funil de Büchner e à lavagem com água destilada (não menos que 3 dm³). O material foi então seco ao ar e denominado .00.

Ao final de cada experimento, após a retirada do produto de síntese, os copos de Teflon[®] ficavam imersos em solução aquosa de ácido fluorídrico (Merck, 10 %, m/m) por pelo menos 24 h para eliminar possíveis resíduos de mistura reacional remanescente do processo de lavagem.

Todos os materiais obtidos foram triturados, peneirados em malha de 0,106 mm e guardados em dessecador sobre solução saturada de cloreto de cálcio (CaCl₂, Nuclear, comercial) para manter a umidade constante em 35 %.

A composição química do gel de síntese obtido pode ser representada por



onde DOD é dodecilamina e x, y e z são as variáveis que representam as quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses. Foram realizadas sínteses com relação P:Al entre 1,0 e 2,0, e com relação P:DOD entre 0 e 1,0.

Resultados e Discussões

Nos difratogramas de raios-X dos aluminofosfatos obtidos nesta série de sínteses, observou-se, pelo menos, a presença de três sinais relacionados por 1, 2 e 3, característicos de

mesoestrutura lamelar (cf. Figura 6) [2].

Na Tabela 1.1 a seguir, são apresentadas as relações de quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses, os respectivos tempos de tratamento hidrotérmico, as distâncias interplanares (d) 001 e 002, e as razões molares P/Al encontradas por análise elementar das amostras calcinadas.

Tabela 1.1 Parâmetros de síntese, distâncias interplanares obtidas e análise elementar das amostras de aluminofosfatos preparados com dodecilamina como agente direcionador de estrutura.

Amostra	x:y:z	TH (h)	pH inicial	pH final	d (Å)		P/Al
					001	002	
27a	1:1:1	24	1,85	2,68	38,4	17,7	1,12
27b	1:1:1	48	1,85	2,93	40,5	35,6	1,12
02	1:1:1	72	2,34	3,79	33,5	16,5	1,16
05	1:1:1	72	1,70	3,35	33,0	17,2	1,16
09	1:1:1	120	1,87	3,41	45,5	20,2	1,09
11	1:1:1	360	1,68	3,41	43,0	19,7	1,12
03	1:1:0,5	72	1,93	2,27	34,6	17,8	1,14
06	1:1:0,2	72	1,87	2,72	não lamelar		1,12
07	1:1:0,1	72	1,61	1,87	não lamelar		1,11
08	1:1:0	72	1,64	1,75	não lamelar		1,11
12	1:1:1	72	1,68	3,41	42,7	19,8	1,14
21	1:2:1	72	4,53	6,26	39,8	36,0	2,04

$$d = \lambda/2\text{sen}\theta \text{ [3]}$$

Constatou-se que a variação da quantidade de dodecilamina no meio reacional (amostras 02, 03, 06, 07 e 08) provocou variação na razão molar P/Al encontrada nas amostras após a calcinação: aumentando-se a quantidade de dodecilamina, aumenta-se a razão molar

[2] Q. Huo., D.I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky. Organization of organic-molecules with inorganic molecular-species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.

[3] H. Willard, L. Merrit, J. Dean. *Análise Instrumental*. 4^o ed., Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1965, cap. 08.

P/Al presente no material calcinado. Ao se utilizar o dobro da quantidade de alumínio na síntese (amostra 021), foi incorporado 40 % de alumínio a mais do que nas demais amostras em que se utilizou razão molar P/Al inicial igual a 1 (cf. Tabela 1.1).

Na Figura 1.1 são apresentados os difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

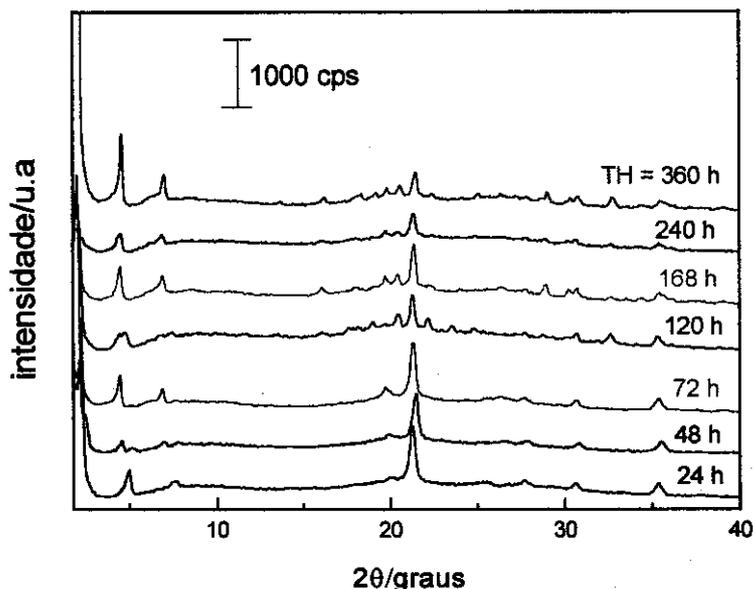


Figura 1.1. Difratogramas de raios-X dos aluminofosfatos sintetizados com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, utilizando dodecilamina como agente direcionador de estrutura.

Observou-se, de uma forma geral, que a formação de uma mesoestrutura lamelar é favorecida independentemente do tempo de tratamento hidrotérmico utilizado, e que o aumento no tempo deste tratamento ocasionou uma melhor organização das lamelas, evidenciada pelo afinamento dos picos obtidos nos difratogramas na região $2\theta < 10$. Constatou-se, também, a formação de fase cristalina em todas as amostras (sinais em $2\theta > 10^\circ$).

O efeito da não utilização de tratamento hidrotérmico foi igualmente investigado. Para este acompanhamento, utilizou-se alíquotas da amostra 09 que ficaram reagindo à temperatura ambiente, sob agitação magnética por 120 e 240 h. Na Figura 1.2, são apresentados os difratogramas de raios-X obtidos neste estudo.

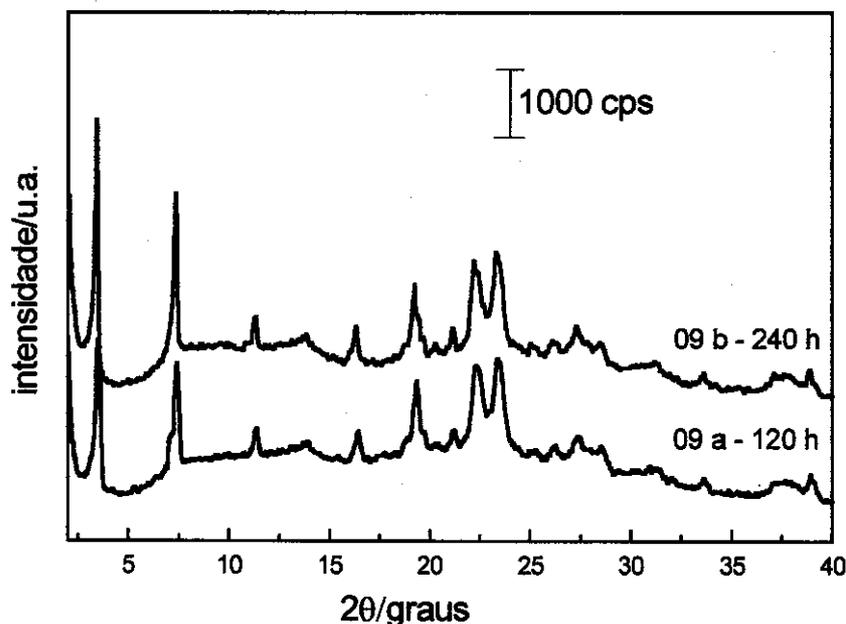


Figura 1.2. Difratomogramas de raios-X das alíquotas da síntese 09, que reagiram à temperatura ambiente, sob agitação por 120 e 240 h.

Observou-se que, mesmo sem o uso de tratamento hidrotérmico, foram obtidas mesoestruturas lamelares, e que a amostra que reagiu por 240 h apresentou-se melhor organizada. Tais aluminofosfatos apresentaram fase cristalina diferente da que fora obtida quando o material foi sintetizado sob tratamento hidrotérmico.

Realizou-se, então, um estudo mais detalhado da atuação do direcionador na obtenção do material de interesse, variando-se a razão molar P/DOD (z) e mantendo os demais parâmetros de síntese constantes. Foram obtidos os seguintes resultados:

- na ausência de direcionador, não ocorreu a formação de nenhum tipo de mesoestrutura;
- em baixas concentrações de dodecilamina no meio reacional ($z = 0,1$ e $0,2$), também não ocorreu a formação de estrutura mesoporosa, e
- a utilização de quantidades maiores de dodecilamina no meio reacional (z de no mínimo de $0,5$) proporcionou a formação de mesoestrutura lamelar.

Para o conjunto de amostras de aluminofosfatos obtidos com dodecilamina como agente direcionador, existe um limite mínimo de concentração do mesmo no meio reacional para que mesoestruturas sejam obtidas. Este valor é $z = 0,50$.

Os difratogramas de raios-X dessas amostras estão na Figura 1.3.

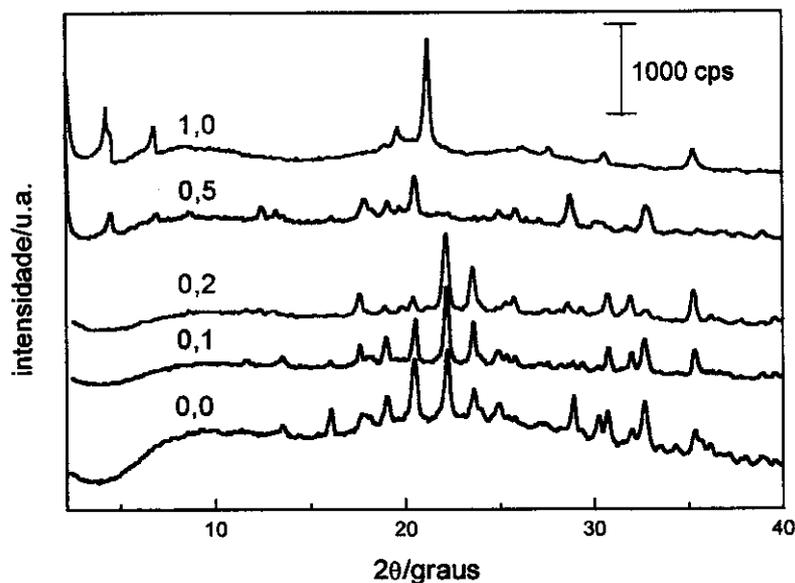


Figura 1.3. Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas sem e com diferentes concentrações de dodecilamina no meio reacional, sob tratamento hidrotérmico.

Em todos os casos, houve a formação de fase cristalina. Nas amostras com baixas concentrações de dodecilamina, tais fases são muito parecidas com as da amostra sem direcionador. Já as amostras sintetizadas com maiores quantidades de dodecilamina no meio reacional, além de apresentarem mesoestrutura lamelar, possuem padrão de cristalinidade diferente do das amostras com quantidades menores de direcionador. As diferenças observadas entre as fases cristalinas deve-se, provavelmente, a diferentes proporções de variscita e metavariscita nos materiais.

Para identificação das fases cristalinas obtidas na amostra preparada sem direcionador, foi utilizado o banco de dados informatizado JCPDS [4]. A identificação da estrutura mais próxima do material aqui preparado é uma mistura de fases de variscita com metavariscita, o que está em concordância com os dados da literatura (Morris *et al.* [5]), em que se sabe que, na preparação de aluminofosfatos a partir de alumina e ácido fosfórico, com razão molar de 1,0:2,7 e subsequente refluxo, forma-se um precipitado de $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Soluções concentradas produzem metavariscita, e soluções diluídas produzem variscita. Além disso, aquele trabalho

[4] Select Powders Diffraction Data for Minerals. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania; index card: 25-19 e 33-33.

[5] J. H. Morris, P. G. Perkins, A. E. A. Rose, W. E. Smith. The Chemistry and binding properties of aluminum phosphates. *Chem. Soc. Rev.*, 6 (1977) 173.

cita que um número de hidratos metaestáveis de AlPO_4 , com entre 1 e 2 moléculas de água por alumínio, podem ser formados sucessivamente em pequenas quantidades antes de transformarem-se em variscita, ou em uma mistura de variscita e metavariscita, dependendo da concentração inicial da solução.

Assim, as diferenças observadas entre as fases cristalinas obtidas nos materiais sintetizados com diferentes concentrações de agente direcionador deve-se, provavelmente, a diferentes proporções de variscita e metavariscita nos materiais.

É sabido que aluminofosfatos microporosos possuem razão molar $\text{P}/\text{Al} = 1,0$. Mas, mesmo assim, foi realizada uma síntese com razão molar $\text{P}/\text{Al} = 2,0$ (amostra 021), mantendo-se todos os demais parâmetros de síntese constantes (1:2:1:50). Na Figura 1.4, são apresentados os difratogramas de raios-X desse aluminofosfato: precursor, amostra recém-sintetizada e amostra submetida à extração do agente direcionador em Soxhlet, em meio ácido.

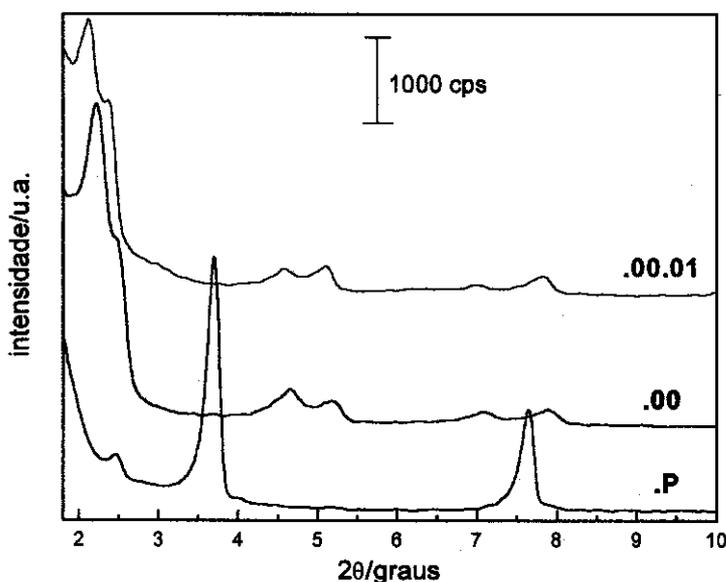


Figura 1.4. Difratogramas de raios-X do aluminofosfato 021, preparado com os seguintes parâmetros de síntese, 1,0:2,0:1,0:50, e submetido à extração do direcionador em Soxhlet, em meio ácido.

O difratograma obtido para o precursor (.P) possui mistura de mesofases lamelares, e o material recém-sintetizado, obtido depois do tratamento hidrotérmico (.00), também. Nesse caso, a extração da fase orgânica não causou o colapso da mesoestrutura.

Conclusões

É possível sintetizar diferentes aluminofosfatos com mesoestrutura lamelar utilizando como agente direcionador dodecilamina.

As variáveis de síntese estudadas influenciam na qualidade do produto formado:

- a) na ausência de direcionador, forma-se um aluminofosfato cristalino identificado como uma mistura de variscita e metavariscita;
- b) a formação de mesoestrutura lamelar só foi possível com concentrações de direcionador (z) de no mínimo de 0,50, independentemente do uso ou não de tratamento hidrotérmico e da duração desses tratamentos;
- c) com o aumento no tempo de tratamento hidrotérmico, observou-se uma melhor organização do material;
- d) quando utiliza-se, na síntese, uma razão $P/Al = 2$, obtém-se um material com mistura de mesofases lamelares.

Arriscar-se

"Rir é arriscar-se a parecer tolo."

Bem, e daí? Os tolos se divertem muito.

"Chorar é arriscar-se a parecer sentimental."

Claro que sou sentimental. Adoro isso! As lágrimas podem ajudar.

"Procurar o outro é arriscar-se a se envolver".

Quem é que está se arriscando a se envolver? Eu *quero* me envolver.

"Expor seus sentimentos é arriscar-se a mostrar o seu verdadeiro eu".

O que mais tenho para mostrar?

"Expor suas idéias e sonhos diante do povo é arriscar-se a ser chamado de ingênuo".

Ah, podem me chamar de coisas piores que isso.

"Amar é arriscar-se a não ser amado".

Não amamos para ser amado.

"Viver é arriscar-se a morrer".

Estou pronto para isso. Não ouse verter uma lágrima se souber que o Buscaglia explodiu pelos ares e morreu. Ele o fez com entusiasmo.

"Esperar é arriscar-se ao desespero e experimentar é arriscar-se ao fracasso".

Mas os riscos *têm* de ser corridos, pois o maior risco na vida é não arriscar nada. A pessoa que não arrisca nada, não faz nada, não tem nada, não é nada e não se torna coisa alguma. Pode evitar o sofrimento e a tristeza, mas não pode aprender, sentir, modificar-se, crescer, amar e viver. Acorrentado por suas certezas, é um escravo. Foi privado do direito de sua liberdade. Somente a pessoa que arrisca é verdadeiramente livre.

Experimente e veja o que acontece.

Léo Buscaglia - Vivendo, Amando e Aprendendo.

Eu me arrisquei...

Nancy