

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRANSFORMAÇÕES NA INTERFACE: SAPO-44

Gesley Alex Veloso Martins

Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Campinas / SP

Março / 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP

M366t	Martins, Gesley Alex Veloso. Transformações na interface: SAPO-44 / Gesley Alex Veloso Martins. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.
	 Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.
	 Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 1. SAPO-44. 2. AIPO-ntu. 3. Transformações no estado sólido. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Transformations in the interface: SAPO-44.

Palavras-chave em inglês: SAPO-44, AIPO-ntu, Solid state transformations.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Titulação: Mestre em Química Inorgânica.

Banca examinadora: Celso Ulysses Davanzo, Dilson Cardoso.

Data de defesa: 10/03/2005.

Aos meus pais,
Geraldo Martins da Silva e
Irene Veloso Martins,
pelo carinho e dedicação.

À minha esposa, Aletéia Cristina de Melo
Martins, pelo imenso amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a Heloise de Oliveira Pastore, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo, pela orientação e dedicação que sempre teve.

Ao Prof. Dr. Leonardo Marchese (Università Del Piemonte Itália), pela sua imensa cooperação com o nosso grupo e amizade a todos nós.

Ao Prof. Dr. Salvatore Coluccia (Università Degli Studi di Torino-Itália), pela grande oportunidade de trabalhar em seu grupo na Itália.

Ao Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPMMM) que atualmente é composto por pessoas companheiras, agradáveis de se trabalhar juntos, além de serem muito dedicadas com o que fazem.

À amiga Érica Cristina (Pós-Doutoranda), pela sua imensa generosidade que a faz uma pessoa muito especial e necessária para todos que a cercam.

À amiga Ângela Albuquerque (Doutoranda), pela sua imensa contribuição ao grupo e à sua atenção comigo durante o início do meu trabalho no GPMMM.

Ao amigo Juan Ruiz (Doutorando), por sua atenção principalmente quando eu estava começando o trabalho no GPMMM.

Ao amigo Guilherme Superti (Doutorando), pela sua cooperação comigo e com todos do GPMMM.

Ao amigo Cléo Thomás (Mestrando), pelo seu “jeitão” extrovertido que rendeu vários momentos de descontração.

Ao amigo Christian Eduardo (Mestrando), pela sua amizade e contribuição com o nosso grupo.

Ao amigo Eraldo Luiz Lehmann (Técnico), pelos serviços prestados e sua imensa disponibilidade em cooperar com todos.

Ao amigo Lucas Pedroni (I.C.), pelas dúvidas discutidas, já que nossos trabalhos se assemelham muito.

À amiga Mariana Graciola (I.C.), pelo seu jeito de ser que é único e especial de uma pessoa tão meiga.

À amiga Adriana (I.C.), pelo seu jeito cativante de ser.

Aos “ex-GPMMM” que conheci pessoalmente, Artur Mascarenhas, Valquírio e Janaína Gianfelice, pela contribuição com o GPMMM e amizade com todos nós.

À todos os técnicos e em especial à Raquel Miller (DRX), Daniel Razzo (MEV), Fabiana Favoretto (TGA), Vanessa Cappovila (ASAP, CHN, Densidade), Sônia Fanelli e Sônia Crisostomo (RMN), Márcia Antonielli (IV), Helena (ICP), Paula e Judite (Xerox), pelos serviços prestados com eficiência e rapidez.

Aos técnicos vidreiros, Senhores Fontana, Marcos e Cláudio, que sempre me atenderam com muita eficiência e rapidez.

À equipe que nos atente na secretaria de Pós-Graduação, Izabel Aquino, Rodrigo Vezehaci e Elias Barbosa, pela atenção com todos os alunos de Pós-Graduação.

Ao Prof. Dr. Salvador Baroni, pelas análises elementares realizadas em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Celso Davanzo, pelas consultas realizadas para interpretação de espectros na região do infravermelho.

Aos amigos Jez Wilian, Waldomiro e Olacir (conterrâneos), pelo apoio e imensa amizade temos.

À todos do Laboratório de Química de superfícies (IQ-UNICAMP), pela amizade conquistada.

Às minhas irmãs Gláucia e Ialva, pela imensa ajuda, amor e carinho que sempre tiveram comigo.

Aos meus familiares residentes em Goiânia e Brasília, pelo imenso carinho e amor transmitem para mim.

Aos pais da minha esposa, o senhor Pedro Melo e a senhora Imaculada Melo pela imensa ajuda e carinho comigo.

À “mana” Alessandra Melo, pelo carinho e muitos momentos de descontração.

Aos muitos amigos conquistados aqui na cidade de Campinas, Adilson, Alessandra, Alisson, Aline e todos a comunidade Sant’Ana.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome Gesley Alex Veloso Martins
Nascimento 20/06/1980 - Goiânia/GO – Brasil

Endereço Rua A-24 Qd. 17 Lt.12 Novo Horizonte
residencial Goiânia/GO – CEP 74365-250
Telefone: 62 2893350 19 91948479
E-mail: gesley@zipmail.com.br

Formação Acadêmica/Titulação

1999 Graduação em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
Iniciação Científica: Funcionalização de polímeros e sua complexação com metais de transição – síntese, caracterização e propriedades
Orientador: Denilson Rabelo
Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Áreas de atuação

- 1 Química de Interfaces
- 2 Química Inorgânica

Trabalhos publicados em eventos

Martins, G. A. V., Pedroni, L. G., Pastore, H. O., Marchese, L.
Transformação no estado sólido: SAPO-44 e SAPO-35. PRIMEIRO WORKSHOP TEMÁTICO, UNICAMP, 2004.

Martins, G. A. V., Pedroni, L. G., Pastore, H. O., Marchese, L.
Síntese das peneiras moleculares SAPO-35 e SAPO-44 utilizando um aluminofosfato como precursor lamelar. XII BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, SÃO CARLOS, 2004.

Martins, G. A. V. e Pastore, H. O.
Síntese de titanossilicoaluminofosfato mesoporoso. XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E XXVII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA – SBQ, BAHIA, 2004.

Martins, G. A. V. e Rabelo, D.
Síntese e modificação química de polímeros porosos.
X SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, GOIÂNIA, 2002.

Martins, G. A. V., Rabelo, D., Faria, L. C., Silva, V. J., Alcantara, E. F. C., Cunha, S. D.

Adsorção de íons Cu II em copolímero de acrilonitrila-divinilbenzeno modificado com aminoguanidina. XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, RIO DE JANEIRO, 2002.

Martins, G. A. V., Rabelo, D., Silva, V. J., Alcantara, E. F. C., Faria, L. C., Cunha, S. D.

Modificação química de copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno com aminoguanidina. 54^º REUNIÃO ANUAL DA SBPC, SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, GOIÂNIA, 2002.

Martins, G. A. V., Rabelo, D., Alcantara, E. F. C., Silva, V. J., Faria, L. C., Barbosa, D. P.

Efeito da estrutura química e morfológica de polímeros à base de acrilonitrila, metacrilato de metila e divinilbenzeno na adsorção de íons Cu (II). XLI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, RIO GRANDE DO SUL, 2001.

Martins, G. A. V., Rabelo, D., Alcantara, E. F. C., Silva, V. J., Faria, L. C., Barbosa, D. P.

Influência do metacrilato de metila na adsorção de íons metálicos em polímeros à base de acrilonitrila. IX SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, GOIÂNIA, 2001.

Martins, G. A. V., Silva, L. B., Alcantara, E. F. C., Rabelo, D., Moura, E. R.

Preparação e caracterização da tiouréia na superfície de sílica. XL CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, RECIFE, 2000.

Artigos completos publicados em periódicos

MARTINS, G. A. V., RABELO, D., SILVA, V. J., ALCANTARA, E. F. C., FARIA, L. C. Fe(II) and Fe(III) adsorption on 2-vinylpyridine-divinylbenzene copolymer and acrylonitrile-methyl methacrylate-divinylbenzene terpolymer, *J. Appl Polym. Sci*, 89, (2003), 3905.

Outras informações relevantes

- 1 MONITORIA Disciplina: Química Geral Prof. Orientadora: Maria Francisca P. Neves Local: Universidade federal de Goiás. Período: 05/2000 a 12/2001.
- 2 MONITORIA (PED II) Disciplina: QI-145 Interações Químicas Prof. Coordenadora: Heloise de Oliveira Pastore Local: Universidade Estadual de Campinas. Período: 03/2004 a 06/2004.

RESUMO

TRANSFORMAÇÕES NA INTERFACE: SAPO-44

O uso de precursores lamelares como fonte de silício para a síntese de alguns materiais zeolíticos vem sendo estudado, mas nada é conhecido sobre o uso de AIPO-kanemita (AIPO-kan), que é um material lamelar, como precursor único de átomos T ($T = Al$ e P) para síntese peneiras moleculares.

Neste trabalho foi desenvolvida a síntese de SAPO-44 utilizando AIPO-kan como fonte de Al e P, sílica pirolisada como fonte de silício e cicloexilamina (CEA) como direcionador.

Para a otimização da síntese de SAPO-44 alguns parâmetros foram estudados, tais como, diluição e tempo de envelhecimento do gel, quantidade de direcionador e de silício introduzidos no gel, tempo de tratamento hidrotérmico e a síntese sob agitação mecânica.

O estudo do tempo de envelhecimento do gel mostrou que duas horas são suficientes para síntese do gel precursor. No estudo da diluição, todos os experimentos realizados forneceram SAPO-44, entretanto a razão $H_2O/Al_2O_3 = 25$ forneceu SAPO-44 com maior cristalinidade. O tempo de tratamento hidrotérmico para que toda AIPO-kan seja transformada em SAPO-44 é de 36 h, porém a melhor cristalinidade é obtida somente após 48 h.

Nos experimentos que continham a razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 0,6$, a razão molar CEA/Al_2O_3 no gel influenciou na quantidade de AIPO-kan transformada em SAPO-44. Na razão $SiO_2/Al_2O_3 = 1,0$ toda AIPO-kan é convertida em SAPO-44 em todas as razões molares CEA/Al_2O_3 estudadas, entretanto, a amostra com $CEA/Al_2O_3 = 0,6$ apresentou maior cristalinidade do que as demais.

O estudo da quantidade de silício inserido no gel mostrou que é necessário uma razão molar mínima $SiO_2/Al_2O_3 = 0,6$ para total transformação de AIPO-kan em SAPO-44. A quantidade de silício inserido no gel é concordante com os resultados de análise elementar para os materiais que foram preparados com razões molares $SiO_2/Al_2O_3 > 0,6$. Nos experimentos realizados com razões molares $SiO_2/Al_2O_3 < 0,6$ os poucos cristais formados possuem a razão molar $SiO_2/Al_2O_3 \approx 0,55$. A ressonância magnética nuclear mostrou que a quantidade de ilhas de silício formadas neste procedimento é menor do que no procedimento convencional, a partir dos reagentes, na mesma quantidade de silício total.

A morfologia do SAPO-44 foi de cubos intercrescidos. Algumas amostras apresentaram cristais laminares. A síntese do SAPO-44 realizada sob agitação mecânica forneceu cristais com diâmetro de 3 a 4 vezes menores que os cristais obtidos por síntese estática.

Estes resultados comprovam a viabilidade da utilização de AIPO-kan como fonte de átomos T para síntese de SAPO-44.

ABSTRACT

TRANSFORMATIONS ON INTERFACES: SAPO-44

The use of layered precursors as silicon sources for zeolite syntheses has been explored, but nothing is known about AIPO-kanemita (AIPO-kan) as T atom (T = Al and P) source for molecular sieve syntheses.

In this work, the SAPO-44 synthesis was developed using layered AIPO-kan as Al and P source, fumed silica as silicon source and cyclohexylamine (CHA) as template.

For optimization of the SAPO-44 synthesis some parameters were studied such as dilution and aging time of gel, template and silicon amount introduced in the gel, hydrothermal treatment time and the synthesis under stirring.

The study of gel showed that two hours for aging are enough for the synthesis of the precursor gel. In the study of the dilution, all experiments produced SAPO-44, however the ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ produced SAPO-44 with higher crystallinity. A hydrothermal treatment of 36 h is necessary for all AIPO-kan to be transformed into SAPO-44.

Experiments at molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ showed that the molar ratio $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the gel influenced in the amount of AIPO-kan transformed into SAPO-44. When $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ all AIPO-kan are converted into SAPO-44 for all $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ studied, however, the sample with $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ presented greater crystallinity than the others.

The study of the silicon amount inserted in the gel showed that a minimum of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ is necessary for total AIPO-kan transformation into SAPO-44. The silicon amount inserted in gel is in agreement with elemental analysis for materials prepared with molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,6$. In the experiments carried with molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,6$ less crystals were formed and they possess the molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 0,55$. This synthesis procedure led to a smaller number of silicon islands when compared to the traditional procedure with the same amount of silicon.

The SAPO-44 morphology is of intergrown cubes. Some samples presented also laminar crystals. The SAPO-44 synthesis carried out under stirring supplied crystals with diameter 3 to 4 times smaller than the crystals obtained by static synthesis.

These results prove the viability of the AIPO-kan use as T atoms source for SAPO-44 synthesis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição molar de SAPO-44 conforme literatura.	6
Tabela 2: Composição molar dos géis de síntese de SAPO-44 com $H_2O/Al_2O_3 = 50$, $HF/Al_2O_3 = 1,0$ e temperatura de tratamento hidrotérmico de $200^\circ C$ por 4 h [33].	7
Tabela 3: Materiais mesoporos e zeólitos sintetizados com silicatos lamelares.	11
Tabela 4: Condições de análise de RMN dos diferentes núcleos.	19
Tabela 5: Graus de cristalinidade das amostras com variação da diluição no gel. ...	27
Tabela 7: Graus de cristalinidade das amostras com variação da quantidade de CEA.	33
Tabela 8: Razão molar SiO_2/Al_2O_3 medidas por EDS e absorção atômica.	49
Tabela 9: Composição relativa de silício na estrutura do SAPO-44: com $SiO_2/Al_2O_3 = 0,6$; $H_2O/Al_2O_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.	50
Tabela 10: Composição relativa de silício na estrutura do SAPO-44: estudo da quantidade de silício em duas diluições.	50
Tabela 11: Porcentagem dos elementos constituintes dos direcionadores em SAPO-44 com $H_2O/Al_2O_3 = 100$; $CEA/Al_2O_3 = 0,6$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.	53
Tabela 12: Porcentagem dos elementos constituintes dos direcionadores no SAPO-44 com $H_2O/Al_2O_3 = 100$; $SiO_2/Al_2O_3 = 1,0$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.	56
Tabela 13: Distâncias interplanares e deslocamentos entre os planos na cela unitária.	59
Tabela 14: Deslocamentos químicos referentes aos carbonos das aminas.	75

LISTA DE FIGURAS

Esquema 1: Mecanismo de incorporação de silício na estrutura de aluminofosfatos.	4
Figura 1: Varias possibilidades de inserção de silício na estrutura inorgânica [29].	5
Figura 2: Estrutura tridimensional da cela unitária chabazítica (A) cavidade chabazítica (B) [1].	8
Figura 3: Sistema de canais orientados em três direções.	8
Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura do SAPO-44 sintetizado pelo método tradicional [22].	9
Figura 5: Difração de raios-X de SAPO-44 em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 190 ^o C: (a) gel inicial; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 6 h; (e) 7 h; (f) 8 h [1].	12
Figura 6: Representação esquemática de (A) anéis de seis membros e (B) lamela com n-butilamônio interlamelar [11].	14
Figura 7: Difractogramas de raios-X de (a) AIPO-kan pura e (b) AIPO-kan contaminada com AIPO-cristobalita.	22
Figura 8: Difractogramas de raios-X (a) material obtido a partir de AIPO-kan pura (curva a na Fig. 7); (b) material obtido a partir de AIPO-kan contaminada com AIPO-cristobalita (curva b na Fig. 7).	22
Figura 9: Difractograma de SAPO-44: (a) método tradicional; SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1,0; CEA/Al ₂ O ₃ = 1,9; H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 63 e 168 h de tratamento hidrotérmico a 190 ^o C. [22]; (b) a partir da AIPO-kan; SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1,0; CEA/Al ₂ O ₃ = 0,6; H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 100 e 48 h de tratamento hidrotérmico a 190 ^o C.	24
Figura 10: Difractogramas de SAPO-44: (a) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 63 e 2 h envelhecimento do gel; (b) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 63 e 24 h envelhecimento do gel; (c) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 100 e 2 h envelhecimento do gel; (d) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 100 e 24 h envelhecimento do gel.	25
Figura 11: Difractograma de (a) AIPO-kan e SAPO-44 (b) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 25; (c) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 100; (d) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 200; (e) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 300; SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 0,6; CEA/Al ₂ O ₃ = 0,6; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.	26
Figura 12: Espectros no infravermelho em (a) AIPO-kan e de SAPO-44; (b) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 63 e 2 h envelhecimento; (c) H ₂ O/Al ₂ O ₃ = 63 e 24 envelhecimento; (d)	

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 2 h envelhecimento; (e) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 24 h envelhecimento; (f) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$; (g) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; (h) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$; (i) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300$.. 28

Figura 13: Espectros no infravermelho de (a) cicloexilamina pura; (b) cloreto de cicloexilamônio [1]; (c) SAPO-44 recém preparado..... 30

Figura 14: Representação esquemática do fragmento $\text{O}_3\text{T-O-TO}_3$ 31

Figura 15: Difrátogramas de AIPO-kan (a) e SAPO-44 nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2$ (b); 0,4 (c); 0,6 (d); 0,8 (e); 1,2 (f); 1,9 (g); diluição 100; 2 h de envelhecimento; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h de tratamento hidrotérmico. 32

Figura 16: Difrátogramas de SAPO-44 nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (a); 0,6 (b); 0,8 (c); 1,2 (d); 1,9 (e); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico..... 34

Figura 17: Espectros no infravermelho de SAPO-44 nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (a); 0,6 (b); 0,8 (c); 1,2 (d); 1,9 (e) e (f) AIPO-kan; 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h de tratamento hidrotérmico..... 36

Figura 18: Difrátogramas de AIPO-kan (a) e SAPO-44 nas condições de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0$ (b); 0,1 (c); 0,4 (d); 0,6 (e); 0,8 (f); 1,0 (g); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico. 39

Figura 19: Difrátogramas de SAPO-44 nas condições de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (a); 0,6 (b); 0,8 (c); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico..... 40

Figura 20: Espectros no infravermelho de (a) AIPO-kan e SAPO-44 nas condições de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0$ (b); 0,1 (c); 0,4 (d); 0,6 (e); 0,8 (f); 1,0 (g); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico..... 41

Figura 21: Difrátogramas de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 6 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 36 h; (e) 48 h; (f) 72 h; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ 43

Esquema 2: Mecanismo de inserção de silício na estrutura de SAPO-44..... 44

Figura 22: Espectros no infravermelho de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 6 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 36 h; (e) 48 h; (f) 72 h; envelhecimento de 2 h e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ 45

- Figura 23:** Difratomogramas de SAPO-44 em síntese dinâmica: (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$ e (b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; envelhecimento de 12 h e 24 h de tratamento hidrotérmico..... 46
- Figura 24:** Difratomogramas de SAPO-44 com 24 h de tratamento hidrotérmico: (a) síntese dinâmica $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; envelhecimento de 12 h (b) síntese estática $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; envelhecimento de 2 h; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; e 24 h de tratamento hidrotérmico..... 47
- Figura 25:** Espectros no infravermelho de SAPO-44 com 24 h de tratamento hidrotérmico: (a) síntese dinâmica $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; envelhecimento de 12 h (b) síntese estática $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; envelhecimento de 2 h; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; e 24 h de tratamento hidrotérmico..... 48
- Figura 26:** Análise termogravimétrica de AIPO-kan e SAPO-44 nas composições $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0$ (—); $0,52$ (—); $0,52$ (—); $0,61$ (—); $0,81$ (—); $0,97$ (—); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico..... 52
- Figura 27:** Análise termogravimétrica de AIPO-kan (a) e SAPO-44 nas condições de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,61$ (b); $0,81$ (c); $0,97$ (d); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico..... 54
- Figura 28:** Análise termogravimétrica de AIPO-kan (—) e SAPO-44 nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (—); $0,6$ (—); $0,8$ (—); $1,2$ (—); $1,9$ (—); diluição 100; 2 h de envelhecimento; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h de tratamento hidrotérmico..... 55
- Figura 29.** Análise termogravimétrica de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (—) kanemita; (—) 12 h; (—) 24 h; (—) 36 h; (—) 48 h; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$.57
- Figura 30:** Difratomogramas de SAPO-44 preparado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) recém preparado (b) calcinado e (c) SAPO-34..... 58
- Figura 31:** Espectros no infravermelho de SAPO-44: (a) recém preparado e (b) calcinado. 60
- Figura 32:** Difratomogramas de SAPO-44 com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a)

temperatura ambiente; (b) 150° C; (c) 300° C; (d) 500° C; (e) 600° C; (f) 700° C; (g) 800° C; (h) 900° C; (i) 1000° C.	61
Esquema 3: Desidroxilação da estrutura com o aquecimento.....	62
Figura 33: Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 24 h; (b) 36 h; (c) 48 h; (d) 72 h; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$	63
Figura 34: Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al de SAPO-44 preparado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) recém preparado; (b) calcinado.....	64
Esquema 4: Expansão do número de coordenação do átomo de alumínio.	65
Figura 35: Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de (a) AIPO-kan e SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (b) 24 h; (c) 36 h; (d) 48 h; (e) 72 h; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$	66
Figura 36: Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de SAPO-44: (a) 0,4 CEA; (b) 0,6 CEA; (c) 0,8 CEA; (d) 1,2 CEA; (e) 1,9 CEA; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h tratamento hidrotérmico.....	67
Figura 37: Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de SAPO-44 preparado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) recém preparado; (b) calcinado.....	68
Figura 38: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44 (a) síntese a partir da AIPO-kan; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,97$ e (b) sintetizado pelo método tradicional; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,04$	69
Figura 39: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 24 h (b) 36 h (c) 48 h e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$	70
Figura 40: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44: (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ (b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8$ (c) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 2 h envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.....	71

Figura 41: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44: (a) recém preparado e (b) calcinado; com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; 2h de envelhecimento, 48 h de tratamento hidrotérmico, diluição 100.....	72
Figura 42: Ressonância magnética nuclear de ^{13}C de n-butilamina e cicloexilamina.	73
Figura 43: Ressonância magnética nuclear de ^{13}C de (a) AIPO-kan e SAPO-44: (b) sintetizado a partir da ALPO-kan; (c) sintetizado pelo método tradicional.....	74
Figura 44: Ressonância magnética nuclear de ^{13}C de (a) AIPO-kan e SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (b) 24 h; (c) 36 h; (d) 48 h; (e) 72 h; razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ 2 h de envelhecimento.	76
Figura 45: Ressonância magnética nuclear de ^{13}C de SAPO-44: (a) 0,4 CEA; (b) 0,6 CEA; (c) 0,8 CEA; (d) 1,2 CEA; (e) 1,9 CEA; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.....	77
Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura da AIPO-kan.	78
Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura de SAPO-44 recém preparado com (a) agitação no tratamento hidrotérmico e (b) estática; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.....	79
Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura de SAPO-44: (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e (c) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.....	80
Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura de SAPO-44 calcinado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.....	81

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Os Silicoaluminofosfatos SAPO.	Erro. Il segnalibro non è definito.
1.1.1. O SAPO-44	6
1.1.1.1. Morfologia do SAPO-44.	9
1.2. Novos métodos de síntese.	10
1.2.1. Síntese a partir de precursores únicos de tetraedros TO ₄	10
1.2.2. O precursor lamelar de tetraedros TO ₄	13
2. OBJETIVOS	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. Síntese do precursor lamelar AIPO n-butil-kanemita (AIPO-kan).	15
3.2. Síntese de SAPO-44 a partir de AIPO-kan.	15
3.2.1. Estudo do efeito da diluição, da concentração de direcionador e de silício.	15
3.2.2. Estudo da influência do tempo de tratamento hidrotérmico em síntese estática.....	17
3.2.3. Síntese de SAPO-44 sob agitação mecânica.	17
3.3. Tratamentos pós-síntese.	18
3.3.1. Calcinação.	18
3.4. Caracterização dos materiais.	18
3.4.1. Difractometria de Raios-X (DRX)	18
3.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	18
3.4.3. Termogravimetria (TG).....	19
3.4.4. Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos (RMN- MAS)	19
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
3.4.6. Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS).....	20
3.4.7. Análise Elementar de CHN	20
3.4.8. Análise Elementar de P, Al e Si.	20
3.4.9. Medidas de Densidade	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	21
4.1. Síntese de SAPO-44 a partir de um precursor lamelar.	21
4.1.1. Síntese do precursor lamelar AIPO-kan.....	21

4.1.2. Metodologia de síntese de SAPO-44 a partir de AIPO-kan.....	23
4.1.3. Estudos preliminares da influência da diluição e do tempo de envelhecimento do gel.	23
4.1.3.1. Difratomia de raios-X.	23
4.1.3.2. Espectroscopia na região de infravermelho.	27
4.1.4. Estudo da influência da variação da concentração de direcionador no gel..	31
4.1.4.1. Difratomia de raios-X.	32
4.1.4.2. Espectroscopia na região de infravermelho.	35
4.1.5. Estudo da influência da variação da quantidade de silício na síntese do SAPO-44.....	38
4.1.5.1. Difratomia de raios-X.	38
4.1.5.2. Espectroscopia na região de infravermelho.	40
4.1.6. Conclusões parciais	42
4.1.7. Estudo do tempo de tratamento hidrotérmico em síntese estática.	42
4.1.7.1. Difratomia de raios-X.	43
4.1.7.2. Espectroscopia na região de infravermelho.	44
4.1.8. Síntese de SAPO-44 sob agitação mecânica.	45
4.1.8.1. Difratomia de raios-X.	46
4.1.8.2. Espectroscopia na região do infravermelho.	48
4.2. Caracterizações completas.	49
4.2.1. Análise Elementar de P, Al e Si.	49
4.2.2. Análises termogravimétricas e CHN.	51
4.3. Tratamentos pós-síntese.....	58
4.3.1. Calcinação.	58
4.3.1.1. Difratomia de raios-X.	58
4.3.1.2. Espectroscopia na região de infravermelho.	59
4.3.2. Difração de raios-X com aquecimento <i>in situ</i>	61
4.4. Ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN- MAS).....	62
4.4.1. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al	62
4.4.2. Ressonância magnética nuclear de ^{31}P	65
4.4.3. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si	68

4.4.4. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	72
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
5. CONCLUSÕES	82
6. PROPOSTAS FUTURAS	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

Materiais microporosos são sólidos cujas estruturas contêm poros, canais e cavidades com dimensões moleculares. Os zeólitos talvez constituam a família mais conhecida destes materiais [1].

Mais de vinte zeólitos sintéticos foram descobertos entre os anos de 1940 e 1950 por Breck e colaboradores [2] na Union Carbide, que até hoje, como UOP, vem sintetizando peneiras moleculares industrialmente aplicáveis. Os primeiros zeólitos sintéticos ricos em alumínio, o zeólito A e X sintetizados por Milton [3], foram os primeiros a serem introduzidos comercialmente como adsorventes e catalisadores.

Durante as décadas de 1950 e 1960, mais materiais zeolíticos foram sintetizados e comercialmente aplicados; um exemplo é o zeólito Y [4] e o zeolon (mordenita) que tem poros grandes [5]. Entre as décadas de 1960 e 1970, os zeólitos altamente silícicos, como os zeólitos β e ZSM-5, foram sintetizados por Wadlinger e colaboradores [6] e Argauer e colaboradores [7] na Mobil Oil Corporation.

Sucessivas incorporações de silício e eliminação de alumínio levaram a síntese da silicalita por Flaninger e colaboradores [8].

A partir da década de 1970 pesquisadores da Union Carbide descobriram uma nova geração de peneiras moleculares. A estratégia era explorar composições variadas de estruturas que, até então, só eram conhecidas nos aluminossilicatos zeolíticos e peneiras moleculares silícicas.

A descoberta de uma série de aluminofosfatos (AIPO) microporosos por Wilson e colaboradores [9,10], em 1982, abriu a possibilidade para síntese de novos materiais para adsorção e catálise. Variando os direcionadores e condições de síntese, estes materiais poderiam apresentar as mais variadas estruturas de poros e propriedades químicas [11], sendo extensivamente usados em indústrias que utilizam processos de catálise e de separação [12].

O aumento na demanda de poliolefinas bem como o aumento do custo do craqueamento de petróleo para a obtenção dos monômeros fez com que se buscassem novas alternativas para preparação olefinas tais como etileno e propileno.

Uma alternativa promissora para se obter olefinas é a síntese a partir de compostos orgânicos oxigenados como álcoois alifáticos, éteres, compostos carbonílicos (aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos e ésteres) que podem ser convertidos por reações catalisadas por peneiras moleculares [10]. Uma dessas peneiras é o SAPO-44 que especificamente é ativo na conversão de metanol à olefinas pequenas [13, 14].

As propriedades químicas destes materiais são influenciadas por procedimentos de síntese e tipos de precursores utilizados, assim, muitas possibilidades de obtenção de materiais podem levar a estruturas carregadas, como as dos silicoaluminofosfatos e neutras como as dos aluminofosfatos. Os aluminofosfatos intercalam P^V e Al^{III} com uma razão molar estrutural $P:Al = 1:1$ gerando assim a estrutura neutra. Exemplos desses materiais microporosos são o AIPO-34 e o AIPO-44. Já as estruturas que apresentam regiões carregadas são formadas por substituições de P e/ou Al por Si em concentrações variadas, gerando peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfatos (SAPO) [15] ou por metais de transição como Co, Ti, Mn, Fe e outros na estrutura inorgânica, gerando os MeAPSO [16, 17, 18] e MeAPO [16, 19, 20, 21, 22].

1.1. Os Metaloaluminofosfatos MeAPO.

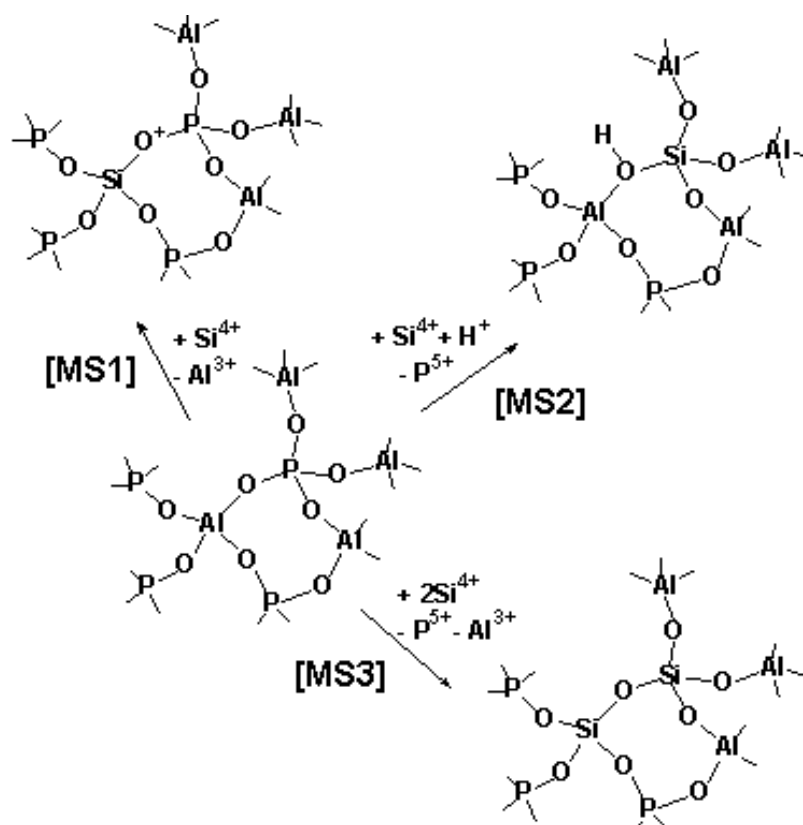
Em geral, peneiras moleculares de silicoaluminofosfatos são constituídas de unidades tetraédricas $[SiO_2]$, $[AlO_2]^-$ e $[PO_2]^+$ com arestas compartilhadas e são geralmente classificadas como sendo materiais microporosos que têm janelas constituídas de anéis de 4, 6, 8, 10, ou 12 membros. As mais efetivas em catálise são as que têm poros com diâmetro variando entre 3,5 e 4,2 Å que correspondem à janelas com de 8 membros como as chabazíticas [14].

Os silicoaluminofosfatos que apresentam variadas estruturas, algumas das quais possuem análogos entre os zeólitos naturais. Dentre elas podemos destacar o SAPO-34, SAPO-44 e SAPO-47 que são isoestruturais à chabazita, SAPO-35 que é isoestrutural à levina, SAPO-37 que é isoestrutural à faujasita e outros que não possuem análogos naturais.

As peneiras moleculares substituídas despertam grande interesse por causa de sua acidez, atividade catalítica e seletividade que podem ser controladas pela natureza e concentração das substituições [23, 24, 25, 26, 27, 28] Elas apresentam composições que variam de acordo com o procedimento de síntese e com a estrutura. A composição da estrutura inorgânica de uma peneira molecular microporosa pode ser representada por $0 - 0,3 R (Si_xAl_yP_z)O_2$, onde a fração molar de silício varia entre 0,04 e 0,20 dependendo das condições de síntese e estrutura. O grupo R é a amina protonada ou não, que é o direcionador da estrutura microporosa.

Normalmente são propostos três mecanismos de introdução de silício nos silicoaluminofosfatos como mostrados no Esquema 1. O primeiro mecanismo é mais improvável modo de introdução, o mecanismo [MS1] que propõe a substituição de Al por Si gerando rede catiônica, entretanto até hoje não é conhecido este tipo de rede [22, 29, 30, 31]. O segundo e mais provável mecanismo de substituição [MS2] representa a substituição de P por Si, gerando rede aniônica ou sítios de carga que são contrabalançados por prótons após a calcinação. Estes sítios são responsáveis pela acidez dos SAPO. O mecanismo (MS3) substitui P + Al por dois Si, gerando rede neutra, este mecanismo explica a ocorrência das ilhas de silício.

A formação de ilhas de silício nestes materiais microporosos é eminente, principalmente quando a composição do gel de síntese é rica em silício [22, 29]. Algumas estruturas suportam maior substituição de silício em sua rede do que outras, por exemplo, o SAPO-5, SAPO-11 e SAPO-37 que podem acomodar quantidades grandes de silício, porém sem garantir a ausência das ilhas.



Esquema 1: Mecanismo de incorporação de silício na estrutura de aluminofosfatos.

Man e colaboradores investigaram mais detalhadamente a topologia do SAPO-37 e verificaram a formação de domínios com silício Q^0 , $\text{Si}4(\text{Al})$ e ilhas de silício de diferentes dimensões [29]. A Figura 1 representa as ilhas de silício em uma rede de silicoaluminofosfato.

1.1.1. O SAPO-44

O SAPO-44 é um silicoaluminofosfato microporoso com estrutura da chabazita. Esse material foi primeiramente sintetizado pela Union Carbide [10]. Vários são os trabalhos publicados na literatura, que descrevem a síntese do SAPO-44. A Tabela 1 representa a composição de alguns géis iniciais já preparados para obtenção desse material.

Tabela 1: Composição molar de SAPO-44 conforme literatura.

Referências	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CEA	H ₂ O	T(° C)	T.H. (h)
[1]	1,0	1,0	1,0	1,9	63	190	8
[32]	1,0	1,16	1,0	1,16	60	200	168
[22]	1,0	0,5	1,0	1,9	60	190	48
[22]	1,0	0,7	1,0	1,9	60	190	48
[22]	1,0	1,0	1,0	1,9	60	190	48

A metodologia utilizada para síntese do SAPO-44 inicia pelo preparo de uma suspensão de pseudo-bohemita em água e posterior adição de ácido fosfórico. Em seguida a sílica Aerosil é adicionada juntamente com o direcionador da estrutura de SAPO-44, a cicloexilamina. Normalmente um envelhecimento sob agitação à temperatura ambiente é realizado durante duas horas. Esses géis são tratados em autoclaves de aço revestidas com Teflon em temperaturas de tratamento hidrotérmico por volta de 190 a 200° C. O tempo de tratamento hidrotérmico pode ser bastante variado; dependendo do procedimento de síntese do gel e dos reagentes utilizados, tempos curtos como 8 h são capazes de gerar SAPO-44 puro [1]. Procedimentos de síntese de SAPO-44 utilizando HF também são descritos na literatura [33].

A Tabela 2 mostra as composições de diferentes géis sintetizados com HF para obtenção de SAPO-44.

Tabela 2: Composição molar dos géis de síntese de SAPO-44 com $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$, $\text{HF}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e temperatura de tratamento hidrotérmico de 200°C por 4 h [33].

Amostra	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CEA
1	1,0	0,4	0,85	1,4
2	1,0	0,6	0,7	1,0
3	1,0	0,8	0,6	1,0
4	0,7	1,0	0,5	1,0
5	0,7	1,2	0,5	1,0

O uso de HF na síntese do SAPO-44 produz um material com boa cristalinidade e quantidades de silício acima de 34% em massa [33]. Um tempo de tratamento hidrotérmico menor já é capaz de converter os precursores de partida em SAPO-44. Nestes materiais especificamente, as ilhas de Si são responsáveis por grande parte do silício inserido na estrutura [33], isso faz com que estes materiais apresentem uma baixa estabilidade térmica.

Um cristal regular de SAPO-44 tem uma composição de cela unitária estimada em $(\text{Si}_{9,72}\text{Al}_{13,68}\text{P}_{12,6})\text{O}_{72}$ [31] que pode variar devido aos diferentes parâmetros utilizados nos procedimentos de sínteses.

A estrutura do SAPO-44 contém cavidades que são formadas por anéis de quatro, seis e oito membros (8MR), essas cavidades são unidas por anéis duplos de seis membros (6DR). Elas têm a forma prolato com dimensões de 11 Å de altura e diâmetro interno de 6,5 Å. Estas cavidades também são chamadas de cavidades chabazíticas. O resultado da estrutura tridimensional é representado na Figura 2.

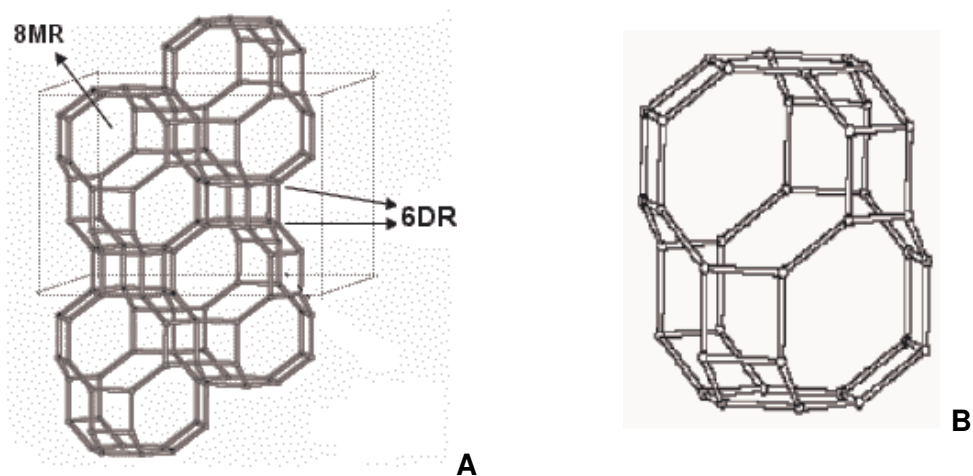


Figura 2: Estrutura tridimensional da cela unitária chabazítica (A) cavidade chabazítica (B) [1].

A estrutura tridimensional formada pela união das cavidades gera um sistema de canais que estão orientados ao longo dos anéis de oito membros em vermelho, Figura 3.

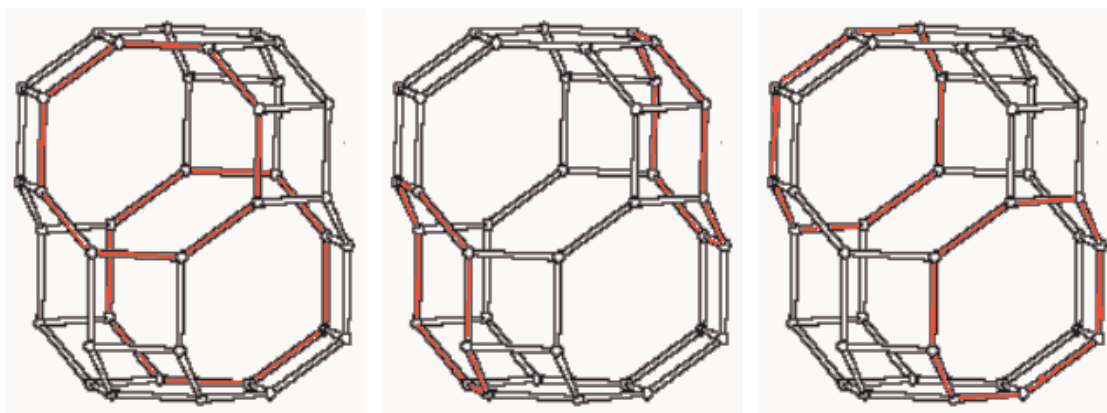


Figura 3: Sistema de canais orientados em três direções.

1.1.1.1. Morfologia do SAPO-44.

Todos os materiais mostrados na literatura foram preparados por procedimentos de síntese que têm basicamente como precursores o ácido fosfórico como fonte de fósforo, a pseudo-bohemita, isopropóxido de alumínio ou hidróxido de alumínio como fonte de alumínio, a sílica Aerosil 200 como fonte de silício e metais que têm como precursores os acetatos e outros.

Normalmente os SAPO-44 que têm sido sintetizados apresentam cristais na forma de cubos intercrescidos [22, 31, 34] formando uma estrutura que pode chegar até 150 μm de comprimento [22]. A Figura 7 mostra a imagem de um agregado sintetizado pelo método tradicional a partir dos reagentes que é o método utilizado para obtenção de SAPO-44.

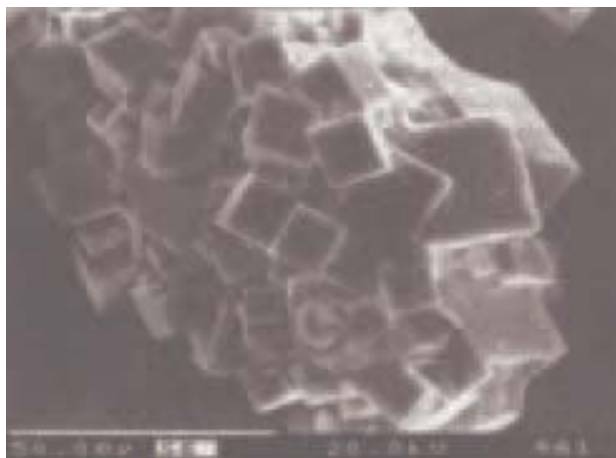


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura do SAPO-44 sintetizado pelo método tradicional [22].

Em materiais microporosos cristalizados em partículas grandes somente as partes superficiais dos cristais são envolvidas nas reações catalíticas em fase gasosa. A morfologia dos materiais exerce forte influência nos mecanismos de difusão ou em qualquer efeito que dependa do tamanho e forma dos cristais.

Vários parâmetros como envelhecimento do gel, alcalinidade, força iônica, diluição e temperatura de tratamento hidrotérmico, influenciam na taxa e maneira com que um cristal cresce [35]. Tempos maiores de envelhecimento do gel causam o

aumento da taxa de nucleação e após tratamento hidrotérmico, cristais menores são formados [36].

Tem-se observado na literatura que altas temperaturas de tratamento hidrotérmico implicam em velocidade de crescimento de cristal maior do que as velocidades de nucleação, dessa maneira, os cristais formados são maiores [35].

A temperatura de tratamento hidrotérmico também influencia na morfologia dos cristais formados. A diferença entre a energia de ativação da deposição de unidades de construção em uma das faces favorece o crescimento preferencial do cristal, tornando a relação comprimento/largura maior com aumento da temperatura. [33, 37].

1.2. Novos métodos de síntese.

1.2.1. Síntese a partir de precursores únicos de tetraedros TO_4 .

Alguns estudos mostram que as limitações nas difusões de moléculas são dependentes não só do tipo de estrutura, mas também do tamanho dos cristais. As seleções de cristais menores podem ser realizadas por processos físicos em procedimentos de centrifugação e decantação [38, 39].

Além de procedimentos físicos, ferramentas/processos sintéticos têm sido empregados para controlar propriedades morfológicas e de dimensões desses cristais. Como a morfologia de cristais é fortemente influenciada pelas taxas de crescimento relativo de cada face dos cristais e esta depende da disponibilidade de unidades de construção, o que varia com a natureza dos reagentes utilizados, assim, a variação da natureza dos reagentes de partida pode afetar, além de propriedades químicas, também a morfologia dos cristais [40].

Ha muito, zeólitos ou peneiras moleculares mesoporosas são sintetizadas a partir de precursores lamelares (Tabela 3) [40, 41]. Além de parâmetros como o tempo de tratamento hidrotérmico, temperaturas de síntese, a morfologia e a cristalinidade se apresentam dependentes do tipo de precursor lamelar empregado na síntese de alguns materiais [42, 43, 44].

Tabela 3: Materiais mesoporos e zeólitos sintetizados com silicatos lamelares.

Materiais obtidos	Precursores
FSM-16	Kanemita [43, 44, 45, 46]
Material mesoporoso	Magadiita [47]
Material mesoporoso	Octosilicato [48]
Material mesoporoso	Kanemita [49, 50]
ZSM-5	Magadiita [51, 52, 58, 54,41]
ZSM-11	Magadiita [55]
ZSM-12	Magadiita [41, 42, 56]
ZSM-35	Magadiita [41, 42, 56]
ZSM-39	Magadiita [41, 42, 56]
ZSM-48	Magadiita [41, 42, 56]
EU-2	Magadiita [41, 42, 56]
FU-1	Magadiita [41, 42, 56]
SSZ-15	Magadiita [41, 42, 56]
Ferrierita	Magadiita [42, 56, 55, 57]
Silicalita-1	Kanemita [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64]
Silicalita-2	Kanemita [61]
Mordenita	Kanemita/Magadiita [65]

Alguns materiais, sintetizados a partir de precursores lamelares apresentam morfologias de lâminas ou placas como os materiais de partida [43, 44].

A idéia de sintetizar zeólitos ou peneiras moleculares a partir de precursores lamelares partiu de resultados que mostram que fases lamelares são pré-fases na síntese de vários materiais. Para exemplificar, silicatos lamelares são pré-fases na síntese de ZSM-11 e ZSM-5 [66, 67, 65, 68, 69, 70], magadiita é fase intermediária na síntese de ZSM-12 e ZSM-23 [71].

E também é conhecido que fases lamelares são pré-fases na síntese de silicoaluminofosfatos [1]. A Figura 5 mostra estudo do tempo tratamento hidrotérmico de SAPO-44. Neste estudo verifica-se claramente o surgimento da pré-fase com 4 h de tratamento hidrotérmico, a coexistência das duas fases, a lamelar e a do SAPO-

44, em 7 h de tratamento e o total desaparecimento da fase lamelar com 8 h de tratamento hidrotérmico. Entretanto pouco se conhece sobre síntese de peneiras moleculares de silicoaluminofosfatos partindo desses tipos de precursores.

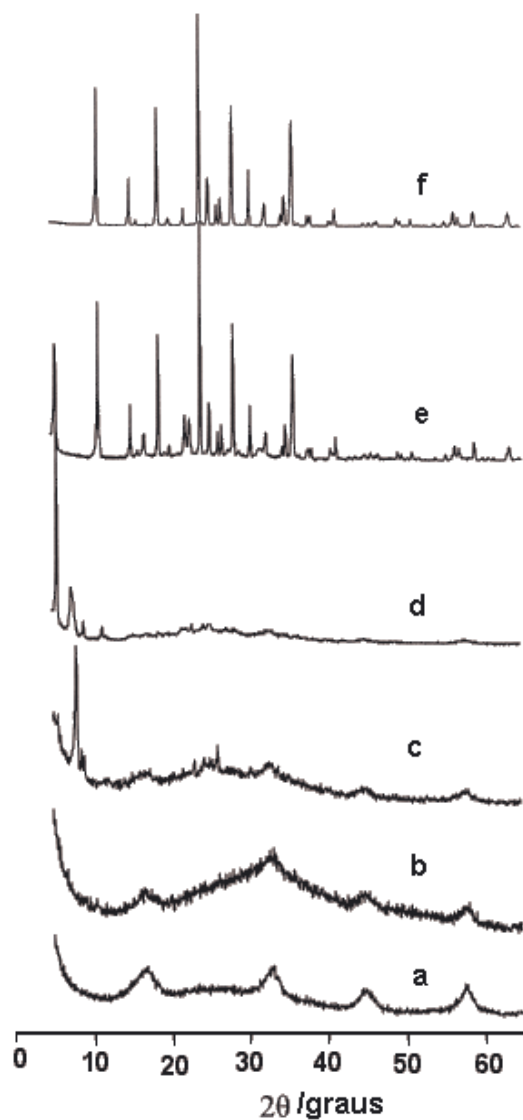


Figura 5: Difração de raios-X de SAPO-44 em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico a 190° C: (a) gel inicial; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 6 h; (e) 7 h; (f) 8 h [1].

Com isso novas possibilidades de sínteses podem ser empregadas para obtenção de SAPO a partir de precursores lamelares como fonte única de átomos T estruturais.

1.2.2. O precursor lamelar de tetraedros TO_4 .

Têm-se usado vários tipos de precursores lamelares como fonte de átomos T, a maioria como fonte única de silício na forma dos silicatos hidratados lamelares magadiita e kanemita [46-65]. No entanto pouco se conhece sobre precursores de Al e P lamelares como fonte única destes átomos, especialmente muito pouco é conhecido sobre o uso de aluminofosfatos ou silicoaluminofosfatos lamelares semelhantes aos silicatos hidratados lamelares. A maior razão para a ausência desses estudos, talvez seja o fato de que até há menos de uma década, não se conhecia nenhuma estrutura de AIPO ou SAPO análoga a qualquer silicato lamelar natural.

O AIPO-*ntu*, sintetizado por Cheng e colaboradores [11] tem a estrutura muito semelhante à da kanemita silícica [44], Figura 6, é um material lamelar com espaçamento basal de 19 Å. Espaçamentos maiores são obtidos quando se usam outros direcionadores, como a hexilamina e a octilamina que conduzem a materiais com espaçamentos entre lamelas de 23 e 27 Å respectivamente [11] ou como a hexildiamina e dodecilamina sintetizados por nós, levando a materiais com espaçamentos entre lamelas de 17 e 32 Å respectivamente.

As lamelas são formadas por anéis de seis membros na conformação de bote, fundidos entre si. A amina protonada que é o direcionador liga-se ionicamente às terminações $\text{P}-\text{O}^-$ e orienta a estrutura lamelar. Os átomos de alumínio e fósforo estão tetraedricamente coordenados a átomos de oxigênio. Neste material, os átomos de P^{V} e Al^{III} estão intercalados com uma razão molar estrutural $\text{P}:\text{Al} = 1:1$ gerando assim a estrutura neutra, como nos AIPO já citados [11].

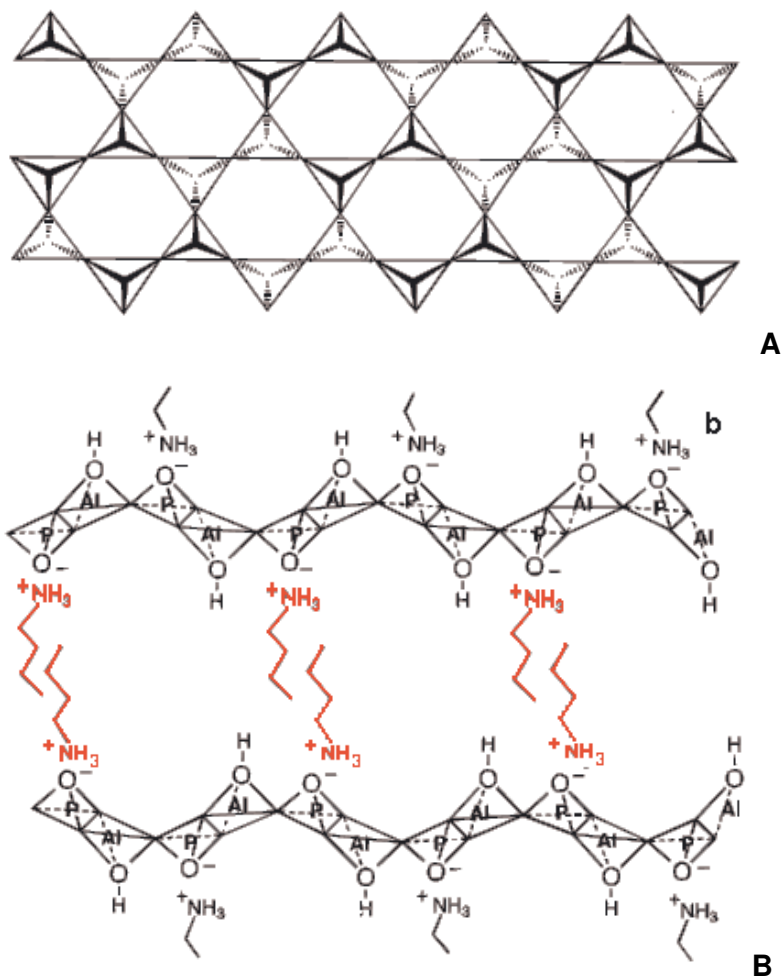


Figura 6: Representação esquemática de (A) anéis de seis membros e (B) lamela com n-butilamônio interlamelar [11].

2. OBJETIVOS

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi determinar as melhores metodologias e estratégias sintéticas para preparar a peneira molecular SAPO-44 a partir do material lamelar AlPO-kanemita com a adição de silício e examinar algumas características físico-químicas do material formado.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1. Síntese do precursor lamelar AIPO n-butil-kanemita (AIPO-kan).

A síntese do precursor lamelar AIPO n-butil-kanemita baseou-se no procedimento descrito por Cheng e colaboradores [11] com algumas modificações.

A pseudo-bohemita (15,74 g, Catapal B, Vista Chemical, 72% Al_2O_3) foi adicionada lentamente em 23,0 mL de água, sob agitação mecânica em um béquer de 100 mL. Em seguida, 15,0 mL de ácido fosfórico (Merck, 85% H_3PO_4) e depois mais 30,0 mL de água foram acrescidos ao sistema que foi agitado por duas horas. Após esse tempo, 22,4 mL de n-butilamina (Riedel-de-Haen, 99%) foram adicionados à suspensão gota a gota. O gel foi agitado mecanicamente por mais duas horas. A composição final da mistura reacional é: 1,0 Al_2O_3 : 1,0 P_2O_5 : 2,0 n-butilamina : 30 H_2O .

O gel de síntese foi transferido para uma autoclave e um tratamento hidrotérmico a 200 °C por 48 h foi realizado. O material obtido foi filtrado e lavado com diversas porções de água destilada até pH neutro. O material lavado foi seco em dessecador com sílica e estocado em um umidificador sobre uma solução aquosa saturada de cloreto de amônio (Synth) para manter uma umidade relativa de aproximadamente 80% [72].

3.2. Síntese de SAPO-44 a partir de AIPO-kan.

3.2.1. Estudo do efeito da diluição, da concentração de direcionador e de silício.

Em um balão de 250 mL contendo uma barra magnética de 3 cm foram adicionados 16,8 mL de água destilada. Uma massa de 4,00 g de AIPO-kan foi adicionada aos poucos durante aproximadamente 40 min. Essa suspensão permaneceu em agitação magnética por três horas. Após a homogeneização da suspensão, a massa conveniente de sílica Aerosil 200 (Degussa) foi adicionada aos poucos durante aproximadamente 40 min. O sistema foi homogeneizado por mais

30 minutos. A quantidade conveniente de CEA (cicloexilamina 99% Acros) foi adicionada em 10 minutos e o gel permaneceu sob agitação magnética por mais duas horas. A composição final da mistura pode ser representada por 2,0 AIPO-kan : $x \text{ SiO}_2 : y \text{ CEA} : z \text{ H}_2\text{O}$.

Onde:

$x = 1,0$; $y = 1,9$ e $z = 63$ e 100; envelhecimento de 2 e 24 h e $t = 48$ h.

$x = 1,0$; $y = 0,2$; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,9; $z = 100$; envelhecimento de 2 h e $t = 48$ h.

$x = 0,0$; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0; $y = 0,6$ e $z = 100$ e envelhecimento de 2 h e $t = 48$ h.

$x = 1,0$; $y = 0,6$ e $z = 25$, 100, e envelhecimento de 2 h e $t = 48$ h.

$x = 0,5$; $y = 0,6$ e $z = 200$ e 300 e envelhecimento de 7 h e $t = 48$ h.

$x = 0,4$; 0,6; 0,8; $y = 0,6$; $z = 25$; envelhecimento de 2 h e 48 h.

$x = 0,6$; $y = 0,4$; 0,6; 0,8; 1,2; 1,9; $z = 100$; envelhecimento de 2 h e $t = 48$ h.

Os géis preparados com essas composições, salvo os preparados com $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ foram transferidos para autoclaves de aço revestidas de Teflon com volume interno de 30 mL, o gel preenche aproximadamente 80% da capacidade da autoclave. A autoclave é levada para tratamento hidrotérmico a 190° C por tempos variados.

Os géis preparados com diluição $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, foram preparados adicionando 1,00 g de AIPO-kan lentamente na quantidade de água adequada. A suspensão foi macerada em um almofariz de ágata até a homogeneização. O tempo de maceração foi de dez min. Em seguida a sílica Aerosil foi adicionada lentamente sob maceração constante por cinco min. Finalmente a cicloexilamina foi adicionada lentamente e o gel foi macerado por mais cinco min. Este gel foi transferido para ampolas de vidro que em seguida foram fechadas. Essas ampolas foram levadas para tratamento hidrotérmico a 190° C por 48 h. As ampolas de vidro foram utilizadas com a finalidade de que a relação $V_{\text{Gel}}/V_{\text{aut}}$ nestas ampolas permanecem iguais aos dos sistemas com maior diluição, onde foram utilizadas autoclaves de Teflon.

O material obtido é lavado com água destilada em funil de Buchner até a neutralidade da água de lavagem, seco ao ar e peneirado em malhas de 0,106 mm de abertura.

3.2.2. Estudo da influência do tempo de tratamento hidrotérmico em síntese estática.

Em um balão de 250 mL foram suspensos, sob agitação magnética 24,00 g de AIPO-kan em 101,2 mL de água destilada. O tempo de homogeneização da suspensão se estendeu por 18 horas. Em seguida, foram adicionados lentamente 3,36 g de sílica pirolizada (Aerosil 200). Esse sistema permaneceu sob agitação por duas horas. Após esse tempo, 3,864 mL de CEA (medidos com micropipeta) foram adicionados gota a gota e o gel agitado por mais doze horas. A representação da composição do gel é: 2 AIPO-kan : 1,0 SiO₂ : 0,6 CEA : 100 H₂O. A mistura reacional foi distribuída em seis autoclaves de 30 mL. Estas autoclaves foram colocadas em estufa a 190° C e foram retiradas com 6, 12, 24, 36, 48 e 72 h de tratamento hidrotérmico. Os materiais obtidos foram lavados com água destilada até a neutralidade e secos em dessecador.

3.2.3. Síntese de SAPO-44 sob agitação mecânica.

Em um balão de 250 mL, contendo uma barra magnética de 3 cm foram adicionados 56,1 mL de água destilada. Uma massa de 13,30 g de AIPO-kan foi adicionada aos poucos durante aproximadamente duas horas. Essa suspensão permaneceu em agitação magnética por dez horas. Após a homogeneização da suspensão, a massa conveniente de sílica Aerosil 200 (Degussa) foi adicionada aos poucos durante aproximadamente duas horas, em seguida o sistema foi homogeneizado por mais duas horas. A quantidade conveniente de cicloexilamina (CEA 99% Acros) foi adicionada totalmente em dez minutos e o gel permaneceu sob agitação magnética por mais seis horas. A representação da composição do gel é: 2 AIPO-kan : x SiO₂ : 0,6 CEA : 100 H₂O, onde x = 0,5 e 1,0. A mistura reacional foi colocada em autoclave com sistema de agitação e aquecimento controlado (Parr 4843). A temperatura de tratamento hidrotérmico foi de 190° C, a velocidade de agitação foi de 65 rpm e o tempo de reação foi de 24 h. Os materiais obtidos foram lavados com água destilada até a neutralidade e secos em dessecador.

3.3. Tratamentos pós-síntese.

3.3.1. Calcinação.

Os materiais obtidos foram calcinados em cadinhos de porcelana, para decomposição da cicloexilamina que é o direcionador da estrutura do SAPO-44. A calcinação foi realizada em uma mufla EDGCON 5P com uma taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 450°C sob argônio seco e mantendo a essa temperatura por 4 h. Após esse tempo, o argônio foi trocado por oxigênio seco. A temperatura foi aumentada até 650°C a uma taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo a essa temperatura por 2 h. As amostras foram resfriadas ao ar, lentamente.

3.4. Caracterização dos materiais.

3.4.1. Difratometria de Raios-X (DRX)

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com radiação CuK_{α} a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite. A região analisada foi de $1,4$ a $50,0^{\circ} 2\theta$ numa velocidade de $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$. As fendas de divergência e espalhamento eram de $0,5^{\circ}$, e a de recepção de $0,3\text{ mm}$.

Para a realização da difração de raios-X *in situ* a altas temperaturas as amostras foram colocadas em um suporte de alumina e aquecidas com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob ar. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente, 150 , 300 , 500 , 600 , 700 , 800 , 900 e 1000°C .

Os cálculos de cristalinidade das amostras foram realizados pela comparação das áreas integradas sob todos os picos no difratograma de raios-X na região de 20 a $25^{\circ} 2\theta$.

3.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Todos os materiais foram analisados em um espectrômetro Bomem Michelson MB 102, usando pastilhas de KBr a $0,5\%$ de concentração das amostras. A faixa

espectral analisada se estendeu de 400 a 4000 cm^{-1} . Foram acumuladas 36 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.3. Termogravimetria (TG)

As amostras foram analisadas em balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 25° C a 1000° C e taxa de aquecimento de 10° C.min⁻¹, sob fluxo de ar sintético e argônio com amostragem de aproximadamente 0,01g de sólido.

3.4.4. Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos (RMN- MAS)

Os espectros de RMN de sólidos de ¹³C, ²⁷Al, ³¹P e ²⁹Si foram obtidos no equipamento Bruker AC 300/P utilizando um desacoplador de alta potência (HPDEC) para ²⁷Al e ³¹P. Para ¹³C e ²⁹Si foram realizadas medidas com polarização cruzada (CP). As amostras, após empacotamento, foram submetidas a uma rotação de 4,5 kHz num rotor de óxido de zircônio. As condições experimentais de análise para cada um dos núcleos estão na Tabela 4.

Tabela 4: Condições de análise de RMN dos diferentes núcleos.

Núcleos	²⁹ Si CPMAS	²⁷ Al HPDEC	³¹ P HPDEC	¹³ C CPMAS
Referência	Tetrametil silano	Al(NO ₃) ₃	H ₃ PO ₄ 85%	Tetrametil silano
Frequência de Ressonância/MHz	59,6	78,20	121,50	75,47
Ângulo de rotação do pulso/graus	90,0	90,0	90,0	90,0
Tempo de aquisição/s	0,066	0,025	0,016	0,078
Tempo de relaxamento do núcleo/s	5,0	2,0	30,0	3,0
Tempo de contato/s	0,005	—	—	0,003

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram suspensas em acetona, sonicadas e depositadas em suportes de latão. Após metalização com ouro, as micrografias foram coletadas em diferentes magnificações. O microscópio eletrônico de varredura foi um JEOL 6360-LV, operando a 20 kV.

3.4.6. Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)

As medidas de difratometria dispersiva em energia foram realizadas por um espectrômetro de energia dispersiva Noran System Six, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

3.4.7. Análise Elementar de CHN

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidas no aparelho CHNS/O Analyzer 2400, Série II da Perkin Elmer.

3.4.8. Análise Elementar de P, Al e Si.

A análise elementar de fósforo foi obtida por solubilização da amostra previamente calcinada a 800° C em HF. As medidas foram realizadas pelo método colorimétrico.

O alumínio foi determinado solubilizando a amostra por fusão alcalina oxidante com metaborato de lítio. O material resultante foi solubilizado e o alumínio foi determinado por absorção atômica num aparelho Varian A-5, utilizando chama de óxido nitroso e acetileno.

O silício foi determinado por diferença entre as massas dos elementos constituintes da amostra de partida.

3.4.9. Medidas de Densidade

As densidades dos materiais foram determinadas em um Picnômetro Micromeritics Multivolume 1305 por adsorção de hélio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1. Síntese de SAPO-44 a partir de um precursor lamelar.

Os estudos de síntese foram realizados de forma a se determinar o melhor procedimento para preparação do SAPO-44 a partir da AIPO-kan e a partir desse procedimento, obter SAPO-44 com diversas concentrações de silício.

4.1.1. Síntese do precursor lamelar AIPO-kan.

De um modo geral a AIPO-kan é facilmente obtida, porém foi observado por resultados de difração de raios-X, que se a velocidade de adição dos reagentes for alta, os sólidos sintetizados são misturas de fase lamelar e de um material mais denso, a AIPO-cristobalita. Os picos em $4,6^\circ 2\theta$ referente ao plano (100), $9,5^\circ 2\theta$ (200) e $14,3^\circ 2\theta$ confirmam a presença da fase lamelar [11]. Entretanto o pico indicado pelo asterisco confirma a contaminação do produto com AIPO-cristobalita (Figura 7).

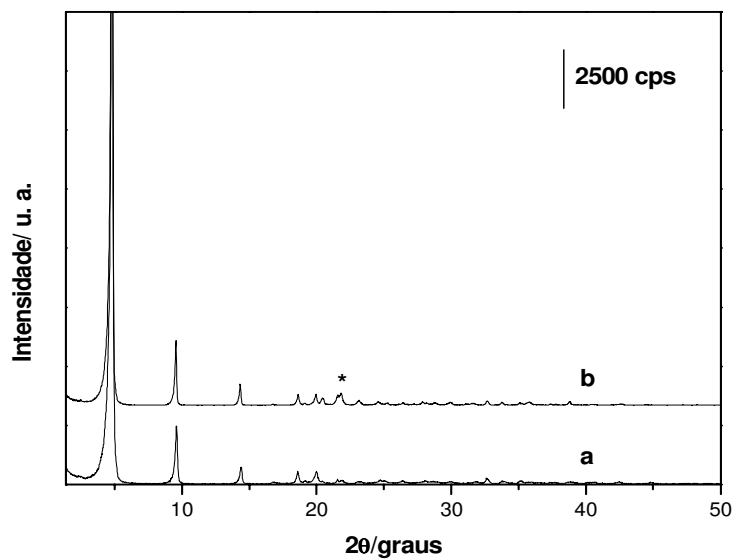


Figura 7: Difratogramas de raios-X de (a) AIPO-kan pura e (b) AIPO-kan contaminada com AIPO-cristobalita.

Experimentos realizados com esses dois reagentes, utilizando-os como fontes únicas de átomos T evoluíram para materiais bem diferentes. A Figura 8 mostra os difratogramas de raios-X dos materiais obtidos com essas AIPO-kan.

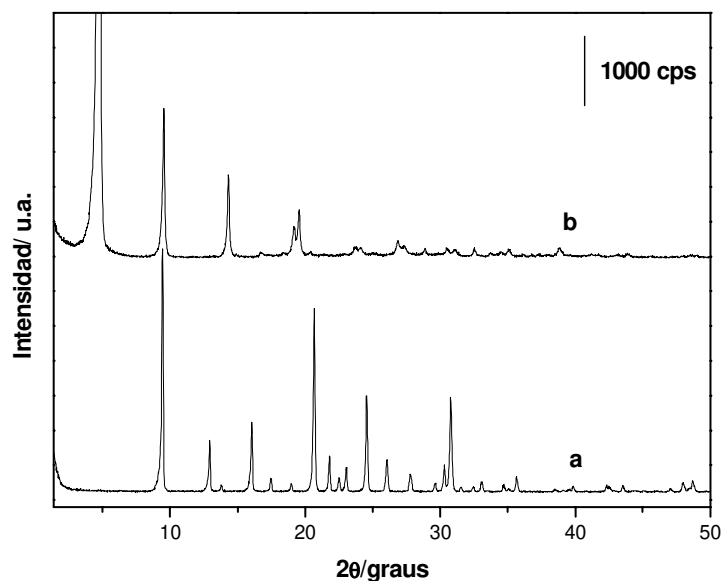


Figura 8: Difratogramas de raios-X (a) material obtido a partir de AIPO-kan pura (curva a na Fig. 7); (b) material obtido a partir de AIPO-kan contaminada com AIPO-cristobalita (curva b na Fig. 7).

Estes resultados confirmam que o produto contaminado com AIPO-cristobalita não evolui para a formação de SAPO-44. Assim, a síntese da AIPO-kan deve ser seguida com extremo cuidado. A parte mais crítica nesse procedimento é a adição de ácido fosfórico na suspensão de pseudo-bohemita, esta adição deve ser muito lenta para que toda pseudo-bohemita reaja como ácido. Outra etapa importante do procedimento é a de adição de n-butilamina, essa deve ser adicionada lentamente também, já que nesta etapa supõe-se que as lamelas já começam a se organizar para formar o material lamelar.

4.1.2. Metodologia de síntese de SAPO-44 a partir de AIPO-kan.

A homogeneização das suspensões ao longo das preparações foi fundamental para a obtenção do SAPO-44. A AIPO-kan deve ser adicionada lentamente em água e depois disso, mantida em agitação para melhor homogeneização. Durante os experimentos realizados observou-se que existe uma relação entre o tempo de homogeneização e a massa de AIPO-kan a ser homogeneizada que se aproxima do valor de 0,75 h/g de sólido. Desta maneira se a reação for realizada com uma maior quantidade de AIPO-kan os tempos de adição e homogeneização devem ser ajustados, caso contrário a reação não fornecerá SAPO-44.

A velocidade de adição dos reagentes também influencia na obtenção de SAPO-44. A sílica pirolizada e a cicloexilamina devem ser adicionadas lentamente para que a fonte de silício fique bem dispersa no gel.

4.1.3. Estudos preliminares da influência da diluição e do tempo de envelhecimento do gel.

4.1.3.1. Difratometria de raios-X.

Os difratogramas de SAPO-44 recém preparados apresentam o mesmo perfil dos SAPO-44 sintetizados de modo convencional e não apresentam nenhum deslocamento significativo de sinais [1]. A Figura 9 mostra o difratograma do SAPO-

44 sintetizado pelo método tradicional de acordo com o procedimento de Sunil e colaboradores [22] e a partir da AIPO-kan.

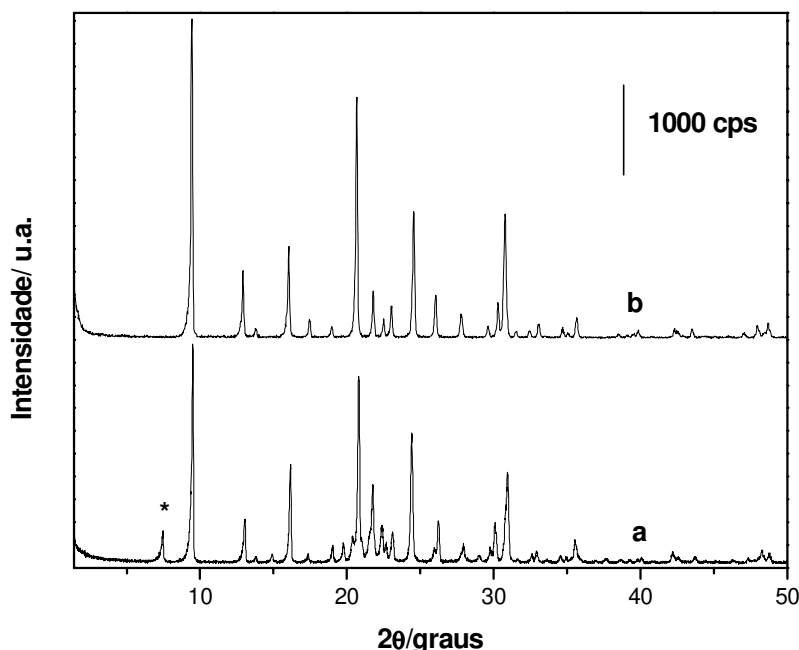


Figura 9: Difratoograma de SAPO-44: (a) método tradicional; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 63$ e 168 h de tratamento hidrotérmico a 190°C . [22]; (b) a partir da AIPO-kan; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 48 h de tratamento hidrotérmico a 190°C .

Comparando os difratogramas, pode ser observado que o SAPO-44 sintetizado pelo método tradicional apresenta uma cristalinidade 50% menor do que a do SAPO-44 sintetizado com AIPO-kan além de um halo na região de $20 - 25^\circ 2\theta$ correspondente a material amorfo. Com este resultado, confirma-se a relevância do método que utiliza a AIPO-kan como fonte de átomos T.

As densidades dos materiais preparados a partir da AIPO-kan estão compreendidas entre $2,10$ e $2,19\text{ g cm}^{-3}$. O valor para o SAPO-44 sintetizado pelo método tradicional é de $2,11\text{ g cm}^{-3}$ indicando concordância entre as densidades dos materiais preparados por métodos diferentes.

O estudo do tempo de envelhecimento mostrou por resultados de difração de raios-X, que géis preparados com diluições intermediárias tais como $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 63$

e 100 evoluíram para SAPO-44, porém um sinal discreto de AlPO-kan não reagida foi observado para cujos géis foram envelhecidos por 24 h (Figura 10 b e d).

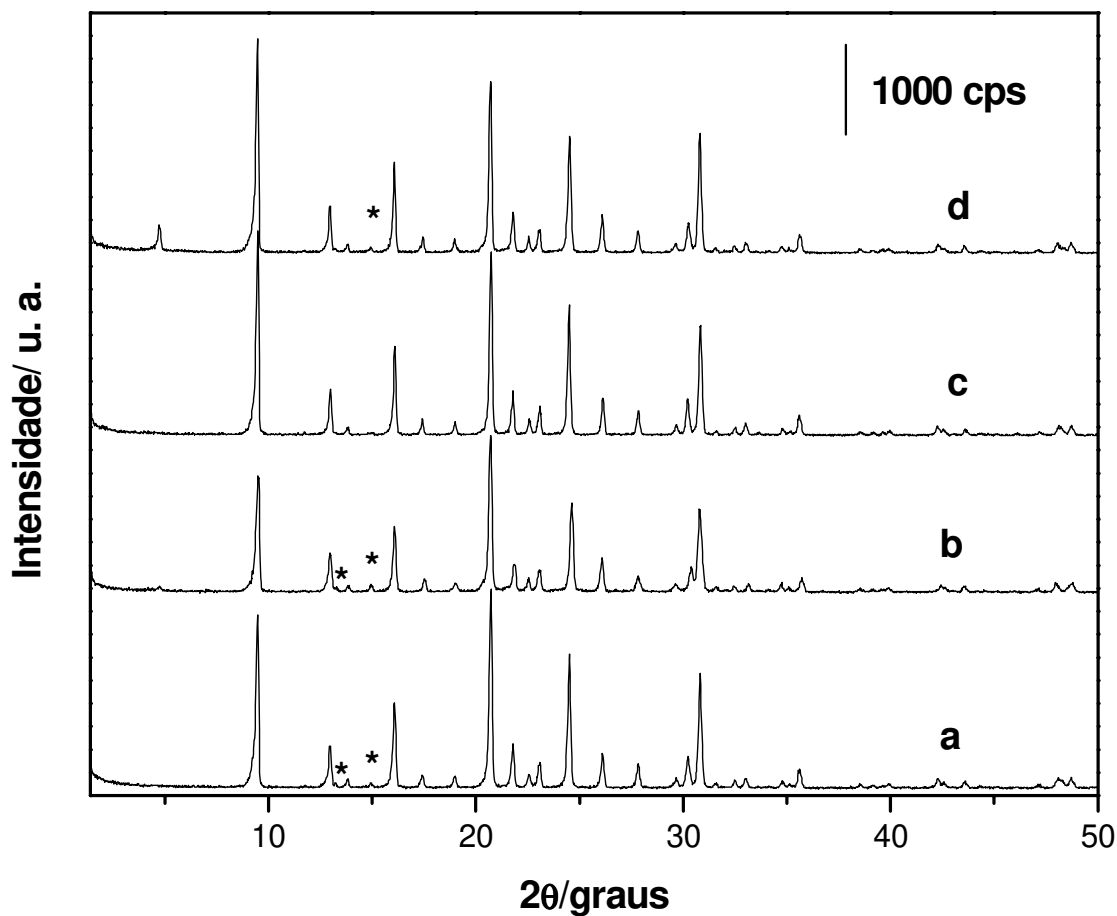


Figura 10: Difratomogramas de SAPO-44: (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 63$ e 2 h envelhecimento do gel; (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 63$ e 24 h envelhecimento do gel; (c) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 2 h envelhecimento do gel; (d) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 24 h envelhecimento do gel.

O padrão de difração destes materiais não apresenta diferenças significativas, salvo os sinais abaixo de $15^\circ 2\theta$. Os sinais indicados com asterisco são típicos de fases chabazíticas hidratadas e desaparecem na desidratação do material.

Estes experimentos foram úteis para padronizar o tempo de 2 h para envelhecimento do gel, que foi fixado nos experimentos que se seguem.

De um modo geral, em todas as diluições estudadas é possível obter SAPO-44 pela conversão total da AIPO-kan. A Figura 11 mostra estes resultados.

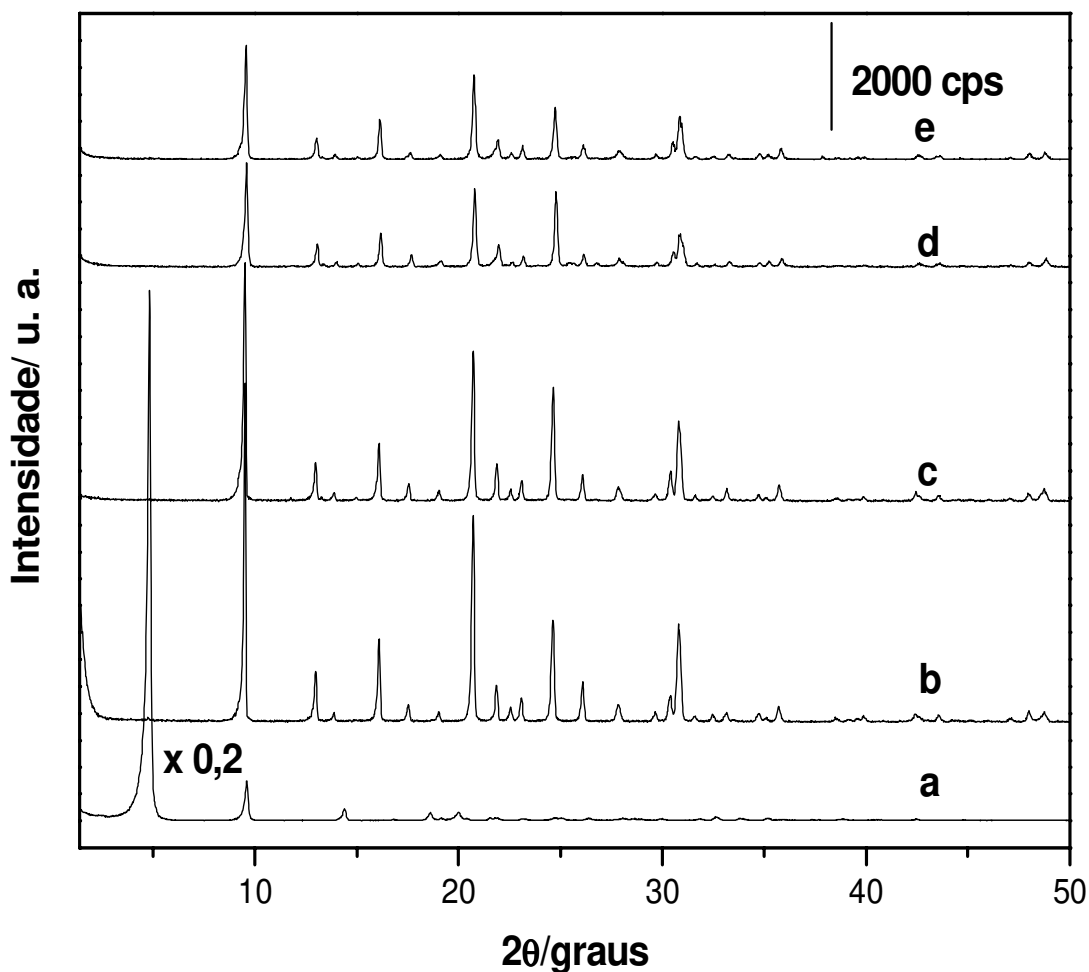


Figura 11: Difratograma de (a) AIPO-kan e SAPO-44 (b) $H_2O/Al_2O_3 = 25$; (c) $H_2O/Al_2O_3 = 100$; (d) $H_2O/Al_2O_3 = 200$; (e) $H_2O/Al_2O_3 = 300$; $SiO_2/Al_2O_3 = 0,6$; $CEA/Al_2O_3 = 0,6$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Observa-se que mesmo em diluições muito pequenas, a AIPO-kan é convertida totalmente e que nenhum sinal de contaminação é observado.

Comparando os difratogramas de um material com a diluição intermediária ($H_2O/Al_2O_3 = 100$) e altas diluições ($H_2O/Al_2O_3 = 200$ e 300), verifica-se também uma grande similaridade entre os perfis. A cristalinidade, no entanto, é bastante diferente. A Tabela 5 mostra esses valores.

Tabela 5. Graus de cristalinidade das amostras com variação da diluição no gel.

Diluição ($\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$)	Cristalinidade %
25	100,0
100	75,3
200	45,1
300	55,8

Verifica-se na Tabela que a amostra preparada com $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ é mais cristalina, entretanto a síntese nessa diluição envolve muitas etapas de difícil reprodução, assim, decidiu-se continuar os estudos com uma diluição padrão de 100. Os estudos de diluição foram realizados para verificar se nestas condições, em que a AIPO-kan é utilizada como fonte única de átomos T, géis supersaturados ou diluídos evoluem para materiais com diferentes morfologias. Este fato foi confirmado e será discutido a diante (Figura 48).

4.1.3.2. Espectroscopia na região de infravermelho.

A espectroscopia na região do infravermelho dos SAPO-44 obtidos de géis que foram preparados utilizando variações na diluição ou tempo de envelhecimento são muito parecidos entre si. A Figura 12 mostra o espectro de infravermelho da AIPO-kan (Figura 12 a) que é o reagente de partida, e também dos SAPO-44 sintetizados nos estudos de diluição e envelhecimento.

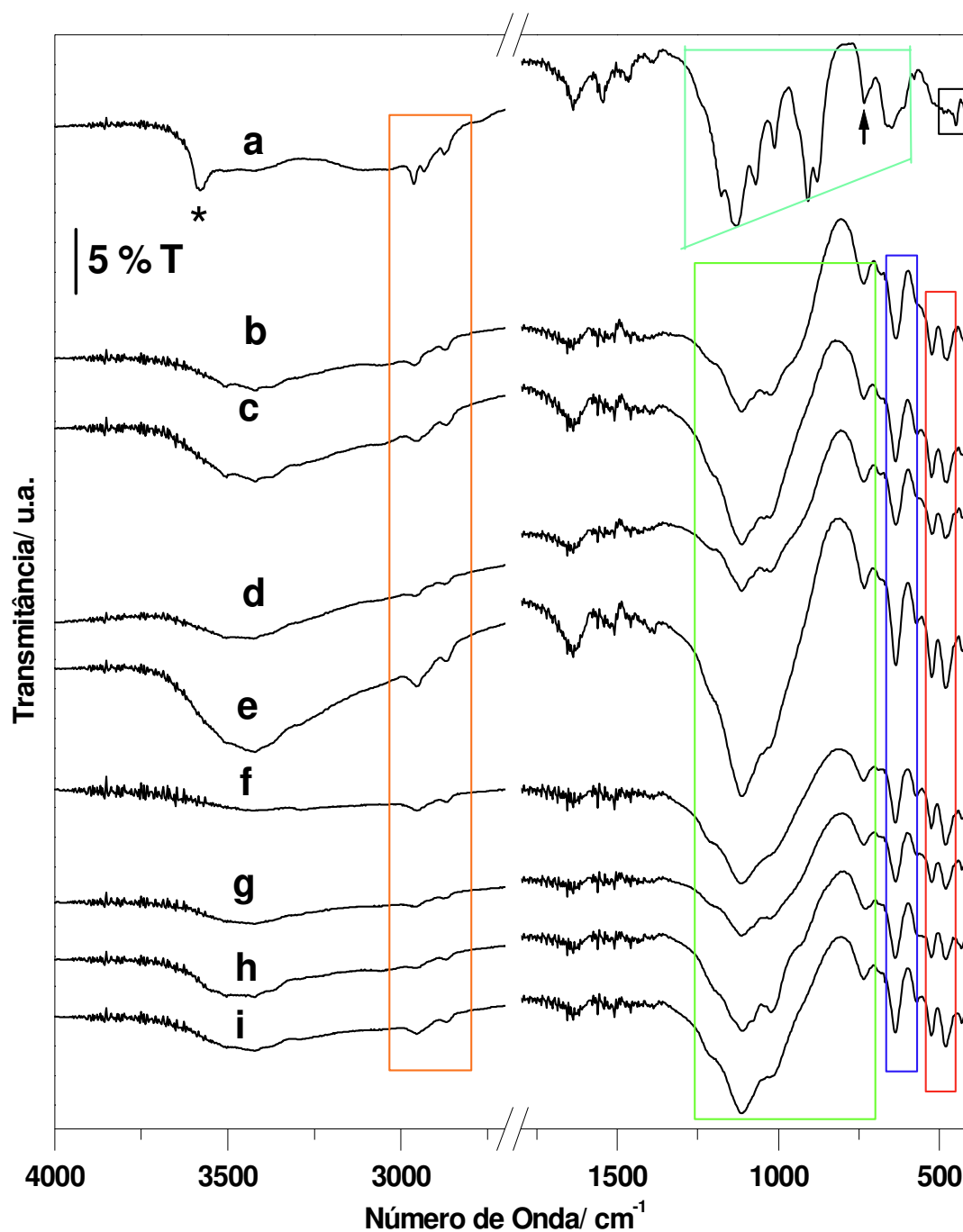


Figura 12: Espectros no infravermelho em (a) AlPO-kan e de SAPO-44; (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 63$ e 2 h envelhecimento; (c) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 63$ e 24 h envelhecimento; (d) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 2 h envelhecimento; (e) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 24 h envelhecimento; (f) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$; (g) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; (h) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$; (i) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300$.

O espectro da AIPO-kan (Figura 12a) apresenta uma banda em 3588 cm^{-1} referente à vibração de PO—H influenciada por ligações de hidrogênio (asterisco).

As bandas referentes aos estiramentos C—H do n-butilamônio estão compreendidas na faixa de 2850 a 2990 cm^{-1} (caixa laranja). A banda larga que estende de 950 a 1250 cm^{-1} se refere às vibrações assimétricas de T—O—T tetraédrico (T = Al ou P), enquanto que os estiramentos simétricos absorvem na faixa compreendida entre 600 a 900 cm^{-1} (caixa azul claro). As absorções compreendidas entre 400 e 500 cm^{-1} se devem às deformações angulares de fragmentos O—T—O (caixa preta) a o pico em 735 cm^{-1} (seta) se refere a vibrações Al—O e P—O combinadas. A banda intensa compreendida entre 880 e 907 cm^{-1} que aparece no espectro da AIPO-kan lamelar, não é observada nos espectros de aluminofosfatos tridimensionais [11].

A banda em 3588 cm^{-1} referente à vibração de PO—H (asterisco) na AIPO-kan diminui de intensidade e desloca-se para menores comprimentos de onda após transformação em SAPO-44 já que eles condensam entre si formando a estrutura tridimensional.

No SAPO-44 picos em 2925 e 2852 cm^{-1} se referem aos estiramentos de C—H na cadeia carbônica das duas moléculas orgânicas contidas no material o n-butilamônio / n-butilamina o cicloexilamônio / cicloexilamina (caixa laranja) [73]. A intensidade dos sinais referentes aos ν (CH) da AIPO-kan (caixa laranja) diminui com a transformação em SAPO-44. Os resultados da análise termogravimétrica confirmam a diminuição da quantidade de material orgânico ocluído no SAPO-44 formado com a transformação da AIPO-kan (item 4.2.2).

Quando a amina protonada está confinada dentro da cavidade chabazítica (SAPO-44), efeitos nas frequências de vibração das ligações C—H são notados. A Figura 13 mostra a região de absorção das ligações C—H ampliada.

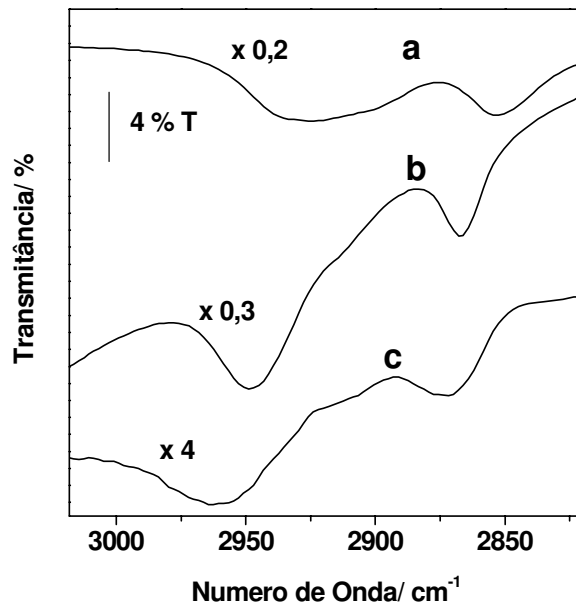


Figura 13: Espectros no infravermelho de (a) cicloexilamina pura; (b) cloreto de cicloexilamônio [1]; (c) SAPO-44 recém preparado.

Neste arranjo de espectros podem ser observados os deslocamentos para maiores números de onda dos picos referentes ν (CH) de cicloexilamônio ocluído no SAPO-44. A Tabela 6 mostra os números de onda referentes aos ν (CH) da amina líquida e ligada à estrutura do SAPO-44.

Tabela 6: Atribuições dos ν (CH) das aminas.

Aminas	$\nu_{\text{ass.}}$ (CH) cm^{-1}	$\nu_{\text{sim.}}$
Cicloexilamina pura	2925	2852
Cloreto de cicloexilamônio	2950	2865
Cicloexilamônio confinado	2959	2870
Deslocamento CEA pura/CEAH ⁺ conf.	34	18

Estes deslocamentos podem ser explicados por três motivos: O primeiro e predominante é a protonação da amina, esta observação foi comprovada por Huang e colaboradores [1] por um experimento em que uma solução de cicloexilamina reagiu com HCl em $\text{pH} < 2$ e o produto foi analisado por absorção no infravermelho.

Eles confirmaram o deslocamento para mais altas frequências. O segundo motivo pode ser atribuído ao confinamento da amina protonada dentro da cavidade. O efeito que predomina neste caso seria a limitação das vibrações das ligações C-H resultando no deslocamento para maiores números de onda. O terceiro motivo para o deslocamento destes picos se deve a ligação iônica da amina protonada à estrutura do SAPO-44.

Os estiramentos assimétricos T—O—T (T = Al, P e Si) permanecem na região de 950 a 1250 cm^{-1} no SAPO-44, porém no espectro da AIPO-kan esta banda aparece mais resolvida. Já os estiramentos simétricos de T—O—T absorvem na faixa compreendida entre 680 e 730 cm^{-1} no SAPO-44 enquanto que na kanemita esta absorção acontece na faixa compreendida entre 600 a 900 cm^{-1} .

Na Figura 12 (espectros b ao i) podemos observar que a banda larga de 950-1250 cm^{-1} está dividida em duas regiões, a primeira que está localizada em 1050 a 1150 cm^{-1} que corresponde a estiramentos de T—O—T em intratetraedro, ou seja, que só depende do fragmento TO_4 (Td). Já a região em 950 a 1050 cm^{-1} corresponde a estiramentos de T—O—T que é influenciada por mudanças de ângulos (α e β) de ligações nas vizinhas (intertetraedro) Figura 14 [74].

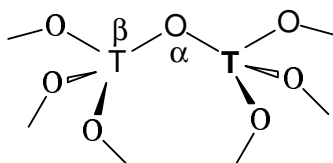


Figura 14: Representação esquemática do fragmento $\text{O}_3\text{T-O-TO}_3$.

As absorções na região de 567 e 650 cm^{-1} são devidas às vibrações dos anéis duplos na estrutura chabazítica (caixa azul) e as bandas compreendidas entre 470 e 530 cm^{-1} se referem às deformações angulares de T—O (caixa vermelha) [74].

4.1.4. Estudo da influência da variação da concentração de direcionador no gel.

Esse estudo foi elaborado para verificar a influência da quantidade de direcionador na obtenção de uma fase pura e cristalina do material de interesse. As

relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ foram fixadas neste estudo. Em sínteses de peneiras moleculares o direcionador estrutural é frequentemente o reagente mais caro, assim é interessante utilizá-lo em menor quantidade possível. Além do fator financeiro, o processo de calcinação é favorecido por uma menor quantidade de matéria orgânica a ser decomposta ou carbonizada, por que assim são minimizados os possíveis processos de amorfização hidrotérmica do material microporoso.

4.1.4.1. Difratometria de raios-X.

É possível observar na Figura 15 que todas as quantidades de direcionador empregadas para os experimentos causaram a total conversão do ALPO-kan em SAPO-44 e que a quantidade mínima de direcionador necessária para a formação do SAPO-44 é $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$.

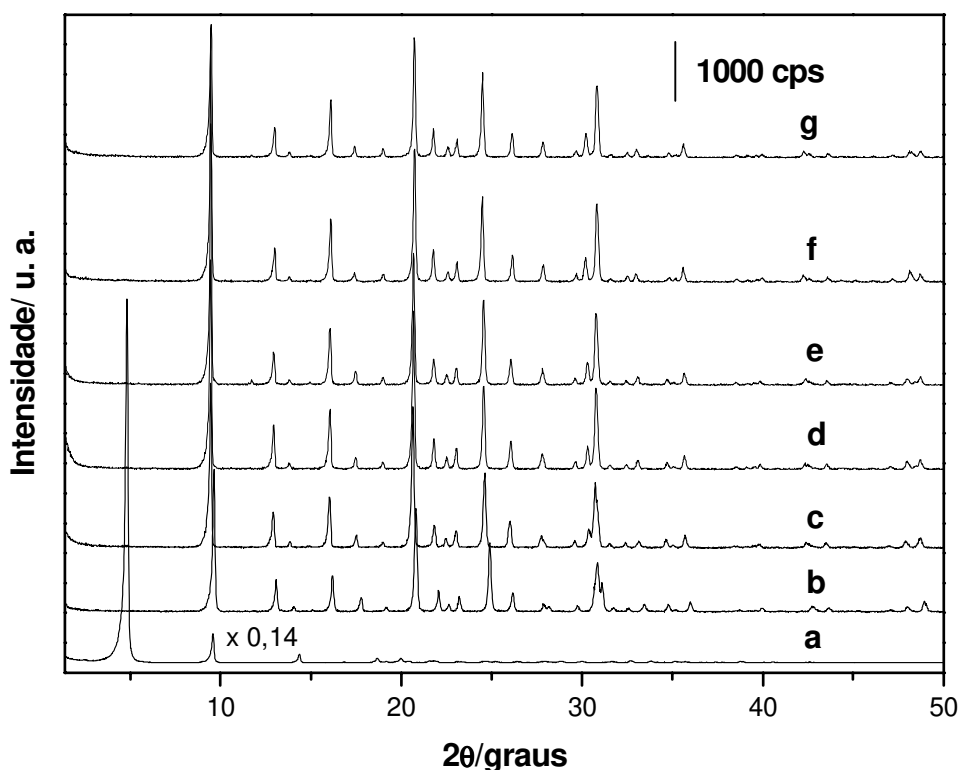


Figura 15: Difratomogramas de ALPO-kan (a) e SAPO-44 nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2$ (b); $0,4$ (c); $0,6$ (d); $0,8$ (e); $1,2$ (f); $1,9$ (g); diluição 100; 2 h de envelhecimento; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

A tabela 7 mostra os graus de cristalinidade dos materiais preparados neste estudo. Os cálculos de cristalinidade foram úteis para decisão da quantidade de direcionador empregada nos experimentos que se seguem.

Tabela 7: Graus de cristalinidade das amostras com variação da quantidade de CEA.

CEA/Al ₂ O ₃	Cristalinidade %
0,2*	---
0,4	95
0,6	100
0,8	94
1,2	93
1,9	88

* Mistura de fases.

Embora a variação de cristalinidade relativa seja pequena, a melhor amostra foi obtida com CEA/Al₂O₃ = 0,6 e a cristalinidade diminui com o aumento da quantidade de direcionador. Essa concentração relativa de direcionador foi mantida em todos os demais experimentos. É importante lembrar que os SAPO-44 sintetizados pelo método tradicional, normalmente utilizam cerca de quatro vezes mais o direcionador para obtenção de um material contaminado com fase amorfa (Figura 9a).

Este estudo também foi realizado com SiO₂/Al₂O₃ = 0,6 no gel. A Figura 16 mostra estes resultados.

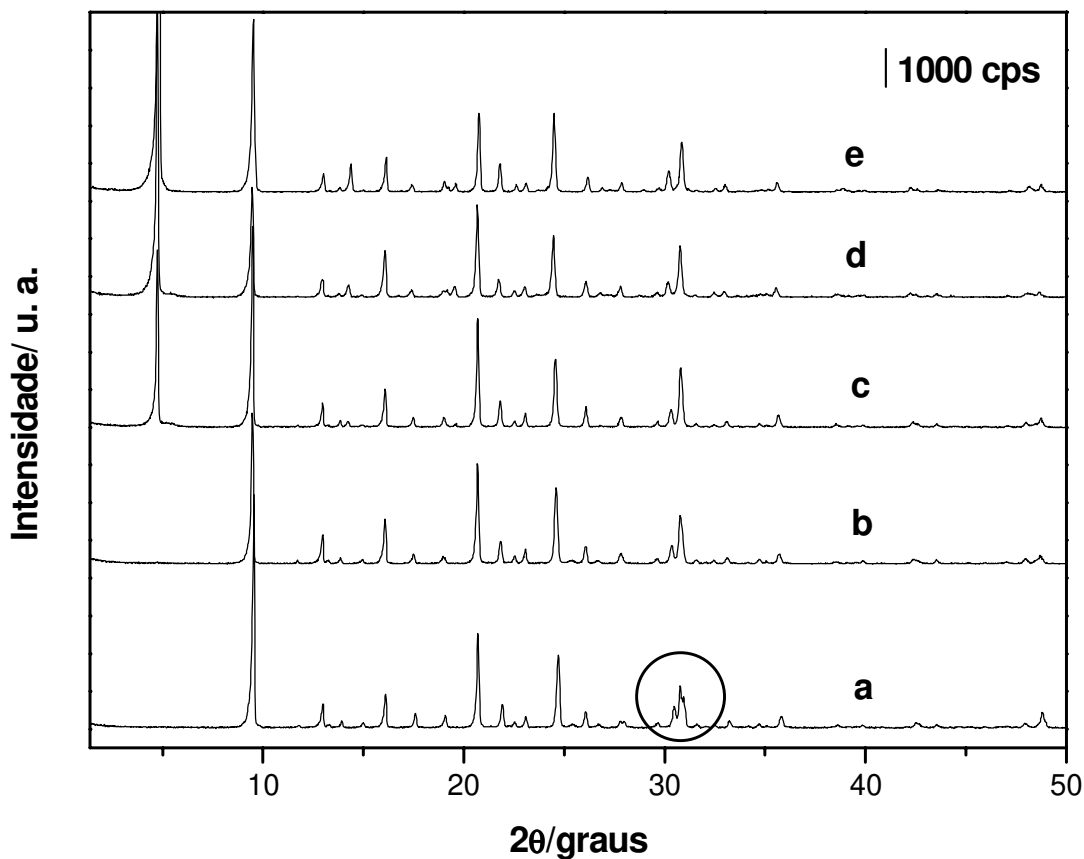


Figura 16: Difractogramas de SAPO-44 nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (a); $0,6$ (b); $0,8$ (c); $1,2$ (d); $1,9$ (e); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Somente em quantidades de direcionador abaixo de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ (Figura 16, a e b) foi possível a total transformação de AIPO-kan em SAPO-44. Na razão molar $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ o material obtido é uma mistura de fases chabazíticas (circulo).

Podemos notar que à medida que aumentamos a relação $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a quantidade de AIPO-kan remanescente aumenta isto é, uma razão molar $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,8$ começa a bloquear a transformação da AIPO-kan em SAPO-44. Diversas são as razões para que isso aconteça:

1. Quantidades crescentes de cicloexilamina são intercaladas entre as lamelas da AIPO-kan e impedem sua ligação na forma de uma estrutura tridimensional.

2. A cicloexilamina pode se ligar aos grupos Al—OH transformando-os em $\text{AlO}^- \text{CEAH}^+$. Tendo em mente que os átomos de fósforo estão envolvidos em grupos PO^- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$ pode ser difícil criar uma estrutura tridimensional que dependa da ligação desses grupos.
3. Uma grande quantidade de cicloexilamina pode aumentar o pH de tal maneira que os precursores de silício sejam de natureza à não se ligar à AIPO-kan e não formar o SAPO-44.
4. Se a n-butilamina participa na formação do SAPO-44 e se a cicloexilamina pode deslocar a n-butilamina do espaço interlamelar (veja item 4.4.4.) então quanto maior a razão $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais difícil será a formação de SAPO-44.

4.1.4.2. Espectroscopia na região de infravermelho.

O estudo da espectroscopia de infravermelho (Figura 17) mostra que existem mudanças sutis no perfil geral dos espectros em relação à conversão total da AIPO-kan em SAPO-44.

Nestes espectros podemos perceber que a quantidade de direcionador adicionado no gel não se relaciona diretamente com a intensidade do sinal referente aos ν (CH) das moléculas de direcionador confinadas (Figura 17 A), embora a quantidade de direcionador esteja relacionada com a quantidade de sítios de carga do SAPO-44, os (Si—O—Al).

Apesar da técnica de difração de raios-X não detectar sinais de AIPO-kan, nota-se que à medida que a quantidade de direcionador aumenta, picos que podem ser relacionados a fragmentos da AIPO-kan são notados com maior intensidade. Os espectros expandidos da Figura 17 estão divididos em quatro regiões que confirmam estas observações.

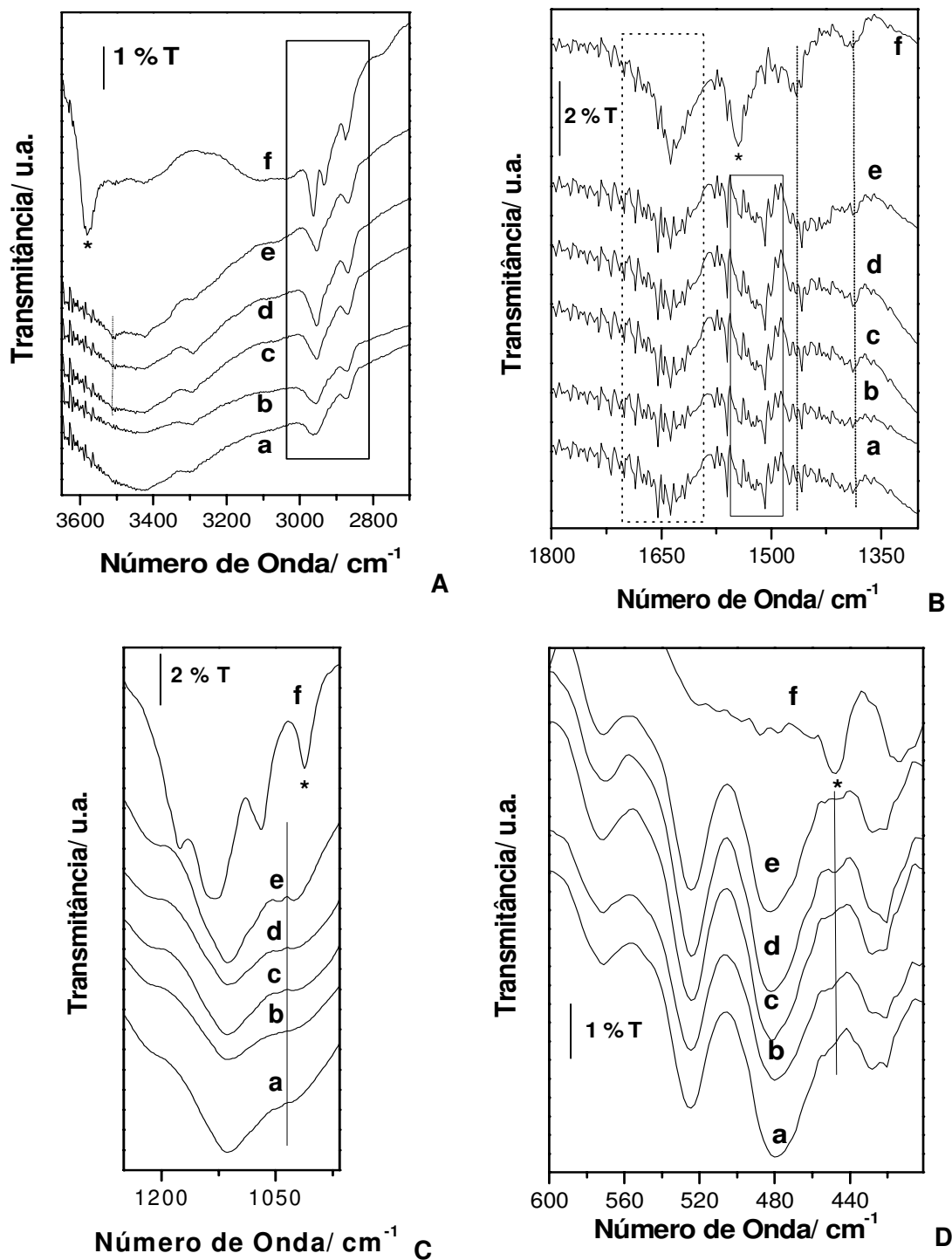


Figura 17: Espectros no infravermelho de SAPO-44 nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (a); $0,6$ (b); $0,8$ (c); $1,2$ (d); $1,9$ (e) e (f) AlPO-kan; 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Na Figura 17 A, um pico em 3577 cm^{-1} referente aos ν (PO—H) na AIPO-kan é observado (asterisco). Analisando os espectros dos SAPO-44, esse pico se desloca para 3510 cm^{-1} (linha vertical), este deslocamento se deve à ligações de hidrogênio formadas entre os (PO—H) e moléculas de água. Além do deslocamento, estes picos diminuem de intensidade devido à condensação da estrutura durante a formação do SAPO-44. Quanto menor a quantidade de direcionador inserida no gel, menor é a intensidade desse pico porque com menores razões molares CEA/ Al_2O_3 maior o grau de formação da estrutura, como discutido por difração de raios-X (Figura 16). A presença dos P—OH em algumas amostras, também é confirmada pelos espectros de RMN de ^{31}P na Figura 37. Na Figura 17 A (caixa preta), verifica-se que os picos referentes aos ν (CH) da AIPO-kan são mais intensos do que os do SAPO-44, essa diferença se deve a menor quantidade de direcionador na estrutura do SAPO-44.

A Figura 17 B espectro da ALPO-kan (f), apresenta uma banda larga em 1650 cm^{-1} (caixa tracejada) devido à água presente na estrutura do material lamelar, essa banda diminui de intensidade já que a porcentagem de água na estrutura da AIPO-kan, é maior do que a encontrada no SAPO-44 (Figura 27). Nesta mesma banda pode conter a banda devido à deformação degenerada de (RN—H_3^+) (R = butil ou cicloexil) que normalmente ocorre em 1610 cm^{-1} [73]. A região de absorção das δ (RN—H_3^+) (asterisco), (CH_2) e (CH_3) (linhas tracejadas verticais) em 1543 , 1469 e 1390 cm^{-1} respectivamente. Com a transformação da AIPO-kan em SAPO-44, além da redução da intensidade desses sinais, é observado um deslocamento da banda correspondente a δ (N—H) (asterisco) de 1543 cm^{-1} (AIPO-kan) para 1515 cm^{-1} no SAPO-44 (caixa preta).

Todas as atribuições referentes à diminuição das intensidades das bandas de material orgânico são confirmadas pelas curvas termogravimétricas que mostram a quantidade de material orgânico decomposto é maior na AIPO-kan do que no SAPO-44 (ver item 4.2.2.).

A Figura 17 C, se refere aos $\nu_{\text{ass.}}$ (T—O—T) da AIPO-kan e dos SAPO-44 sintetizados no estudo da variação de direcionador. A banda em 1012 cm^{-1} (asterisco) que é típica da AIPO-kan também aparece no SAPO-44 com razão

$\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,9$ em aproximadamente 1035 cm^{-1} . Entretanto, à medida que a razão $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminui, essa banda perde resolução, devido à total conversão da AIPO-kan em SAPO-44 como discutido por difração de raios-X.

A Figura 17 D, apresenta um pico em 445 cm^{-1} devido a deformação angular de T—O na AIPO-kan (asterisco no espectro f). Este pico desaparece com a transformação de AIPO-kan em SAPO-44, mas é possível notar sua presença, principalmente nos espectros dos materiais sintetizados com razões de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2$ e $1,9$. Os SAPO-44 sintetizados com quantidades de direcionador menores apresentam este sinal com menor intensidade.

Nas quatro regiões dos espectros, confirma-se que o aumento da quantidade de direcionador induz a sobras de fragmentos remanescentes da AIPO-kan. Estes fragmentos ou domínios são formados de anéis de seis membros unidos entre si formando uma estrutura menor que 10 nm , esta dimensão de material estruturado não se manifesta nos difratogramas de raios-X.

4.1.5. Estudo da influência da variação da quantidade de silício na síntese do SAPO-44.

Este estudo foi proposto para verificar a influência da quantidade de silício inserida no gel e se seria possível sintetizar SAPO-44 sem a presença de ilhas de silício quando fosse usada uma quantidade de silício reduzida.

4.1.5.1. Difractometria de raios-X.

Neste estudo, os difratogramas dos materiais obtidos (Figura 19) mostram que à medida que a quantidade de silício diminui, uma quantidade menor de AIPO-kan é convertida em SAPO-44. A razão molar mínima para conversão total é $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$, nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$.

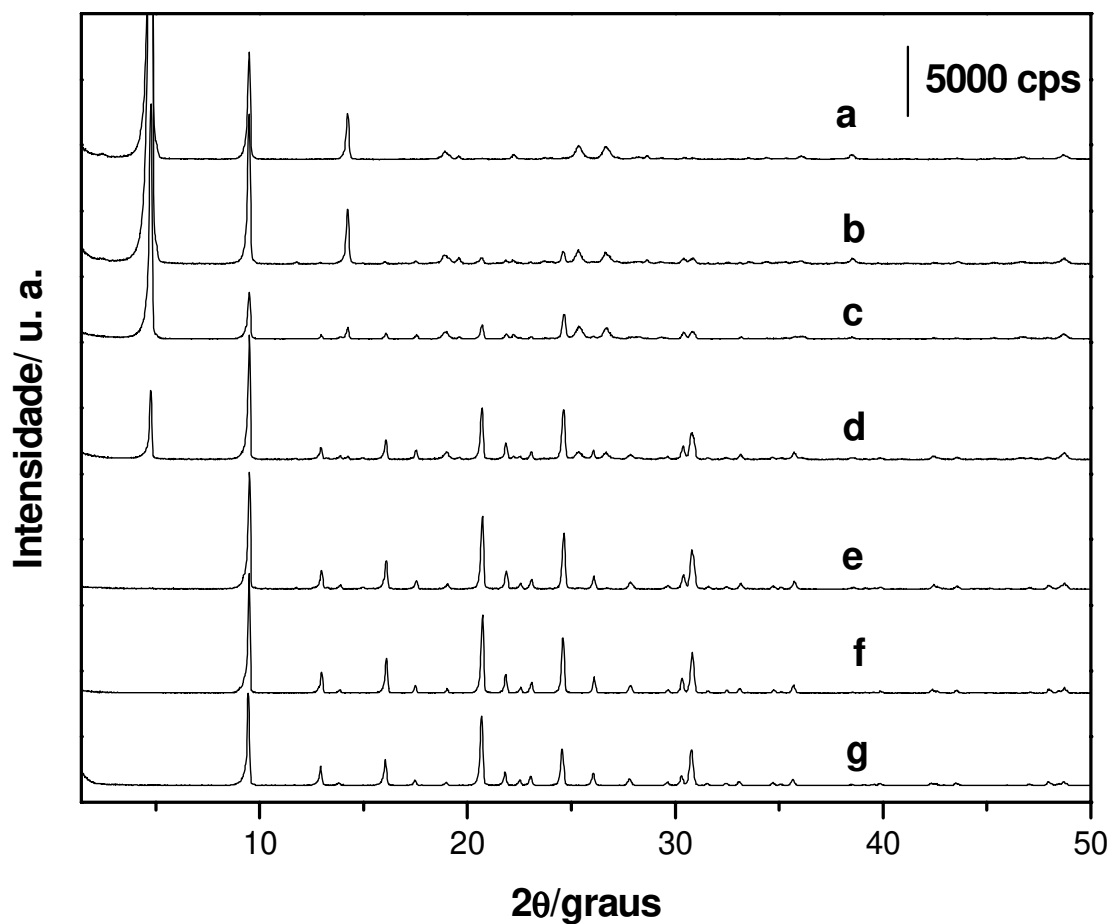


Figura 18: Difratogramas de AIPO-kan (a) e SAPO-44 nas condições de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0$ (b); 0,1 (c); 0,4 (d); 0,6 (e); 0,8 (f); 1,0 (g); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Este estudo foi realizado também com diluição $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ (Figura 19), verifica-se que da mesma maneira dos experimentos realizados com diluição de 100, a quantidade mínima de silício necessária para total conversão da AIPO-kan em SAPO-44 também é $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$.

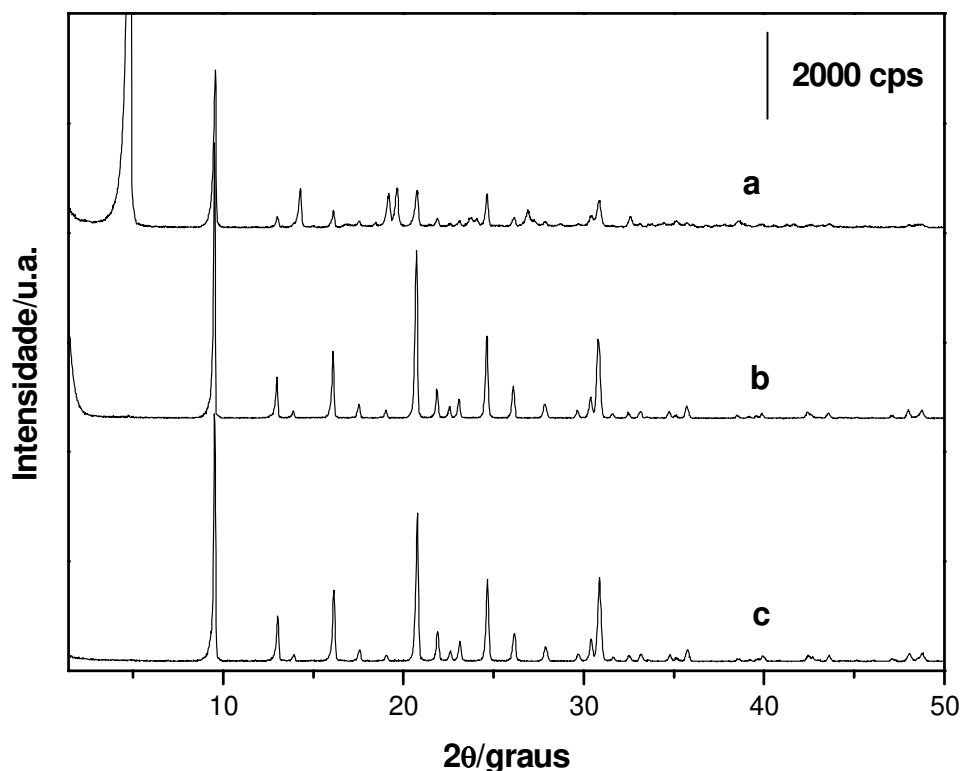


Figura 19: Difractogramas de SAPO-44 nas condições de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (a); $0,6$ (b); $0,8$ (c); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Comparando os difratogramas das Figuras 18 e 19 é possível notar que os padrões de difração dos SAPO-44 formados não apresentaram mudanças significativas. A verificação da ocorrência ou não de ilhas de silício, é discutida no item 4.4.3.

4.1.5.2. Espectroscopia na região de infravermelho.

O estudo da absorção na região do infravermelho (Figura 20) mostra a evolução da síntese de SAPO-44 com as diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Nestes espectros observa-se que à medida que a quantidade de silício aumenta, o padrão de absorção de AIPO-kan vai sendo totalmente convertido ao do

SAPO-44. Isso é melhor observado quando compara a região de 3588 cm^{-1} nos espectros. Este pico que se refere ao estiramento de PO—H vai desaparecendo à medida que a AIPO-kan é convertida em SAPO-44 e os grupos PO—H se condensam durante a formação da estrutura tridimensional, como já comentado.

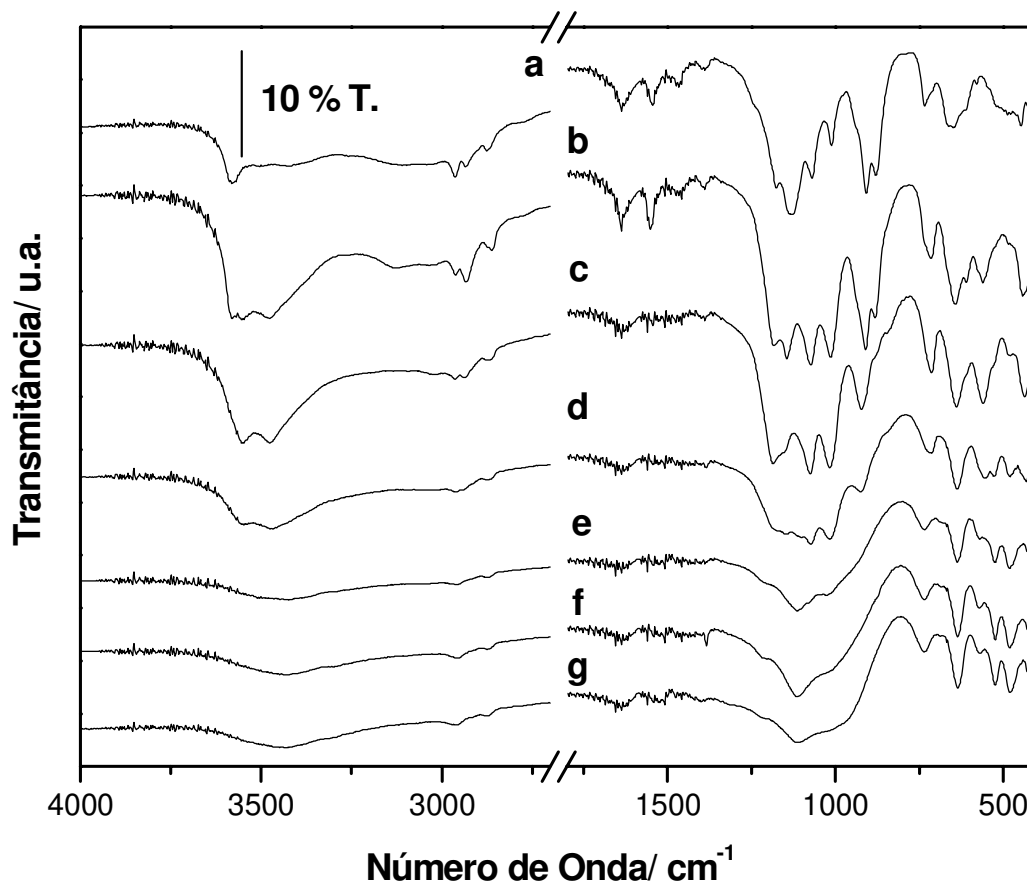


Figura 20: Espectros no infravermelho de (a) AIPO-kan e SAPO-44 nas condições de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0$ (b); $0,1$ (c); $0,4$ (d); $0,6$ (e); $0,8$ (f); $1,0$ (g); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Além da banda de PO—H , a região em 3500 cm^{-1} também apresenta uma banda larga devido $\nu(\text{N—H})$. A Figura 20b apresenta o espectro de um material preparado na ausência de sílica, mas com a adição de cicloexilamina, por isso essa banda aparece com maior intensidade já que não houve transformação de AIPO-kan e SAPO-44. Com o aumento da quantidade de silício no gel, mais SAPO-44 é

formado e como esse material tem menos matéria orgânica do que a AIPO-kan, a banda diminui de intensidade.

O perfil do espectro na região de 950 a 1250 cm^{-1} ($\nu_{\text{ass. T—O—T}}$), também é modificado. Esta banda larga fica cada vez menos resolvida se comparado com a da AIPO-kan pura. Isso se deve à complexidade da estrutura que é aumentada, após a transformação em SAPO-44. A banda em 902 cm^{-1} ($\nu_{\text{sim. T—O—T}}$ da AIPO-kan) desaparece com a transformação de AIPO-kan em SAPO-44.

4.1.6. Conclusões parciais

Os estudos discutidos até este momento, mostraram que a quantidade de direcionador pode ser reduzida em até 75 % da que é normalmente utilizada em sínteses a partir dos reagentes. A faixa de quantidade de silício indicada pela relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ a $1,0$ converte totalmente a AIPO-kan em SAPO-44, com boa cristalinidade e pureza de fase. Os cálculos de cristalinidade dos materiais obtidos no estudo da quantidade de cicloexilamina com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$, permitiram que fossem determinadas as melhores condições de síntese: $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ a $1,0$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ envelhecimento de 2 h. Com esses parâmetros fixados, o estudo do tempo de tratamento hidrotérmico foi realizado.

4.1.7. Estudo do tempo de tratamento hidrotérmico em síntese estática.

Este estudo é normalmente realizado não só na síntese de SAPO-44, mas em todas as sínteses de peneiras moleculares porque quanto menor o tempo de tratamento hidrotérmico, obviamente mais interessante é a síntese de um material.

4.1.7.1. Difratometria de raios-X.

Este estudo mostra que o SAPO-44 já se forma após 12 horas de tratamento hidrotérmico do gel (Figura 21). A conversão da AIPO-kan em SAPO-44 é maior conforme aumenta o tempo de tratamento hidrotérmico. O tempo mínimo necessário para total conversão da AIPO-kan em SAPO-44 é de 36 h (Figura 21 d).

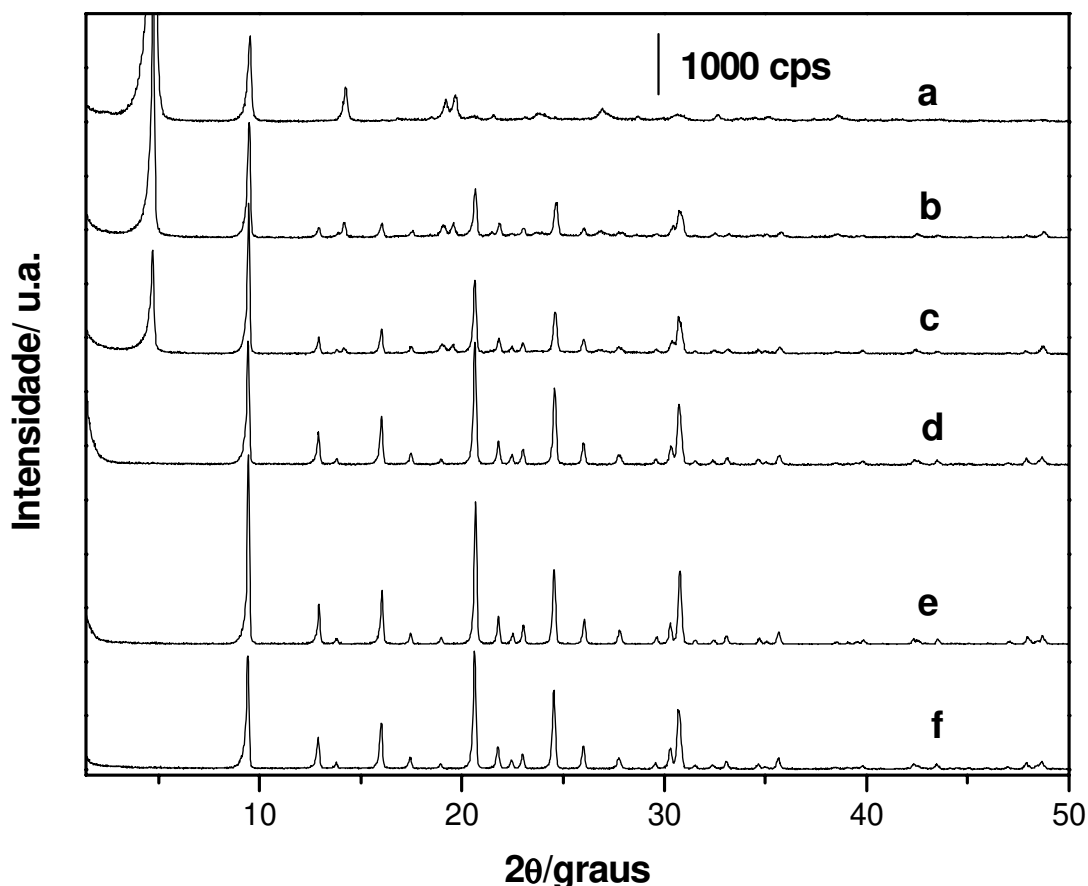
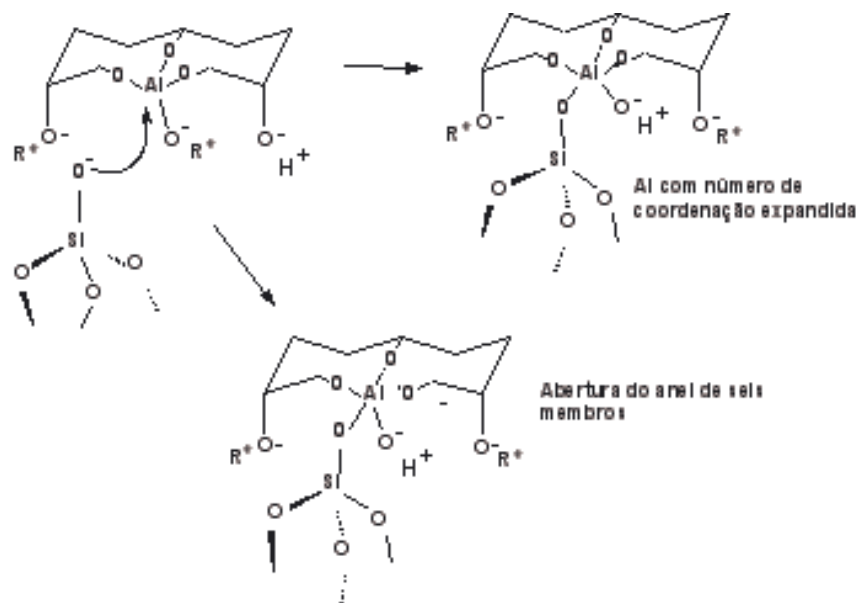


Figura 21: Difratomogramas de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 6 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 36 h; (e) 48 h; (f) 72 h; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$.

Na região próxima de $20^\circ 2\theta$ a linha base de todos os difratogramas é reta, indicando que não há amorfização em larga escala da AIPO-kan. Isso é uma forte indicação que a transformação de AIPO-kan em SAPO-44 acontece no estado sólido

ou na interface sólido/solução, isto é, a AIPO-kan se transforma em SAPO-44 sem passar por um processo de dissolução em larga escala, mas provavelmente por um rearranjo em nível molecular, ao longo do qual o silício é inserido na estrutura (Esquema 2).



Esquema 2: Mecanismo de inserção de silício na estrutura de SAPO-44.

Este mecanismo foi proposto para mostrar que o silício pode ser inserido de duas formas, ambas por ataque nucleofílico do oxigênio ao alumínio. Ele pode explicar a formação dos anéis de quatro membros que existem no SAPO-44, mas não na AIPO-kan. Ele explica também, a formação dos anéis de oito membros devido à possibilidade de abertura de um anel de seis membros.

4.1.7.2. Espectroscopia na região de infravermelho.

Da mesma maneira que no estudo da influência da variação da concentração de silício, o tempo de tratamento hidrotérmico leva no máximo à mistura de SAPO-44 com AIPO-kan que não foi totalmente consumida. Os espectros de infravermelho da Figura 22 mostram que as bandas em 3580 cm^{-1} que se referem aos PO—H superficiais da AIPO-kan e 902 cm^{-1} que se referem aos $\nu_{\text{sim.}}(\text{T—O—T})$ vão

desaparecendo à medida que o tempo de tratamento hidrotérmico aumenta. Com 36 horas de tratamento hidrotérmico toda AIPO-kan é convertida em SAPO-44 puro.

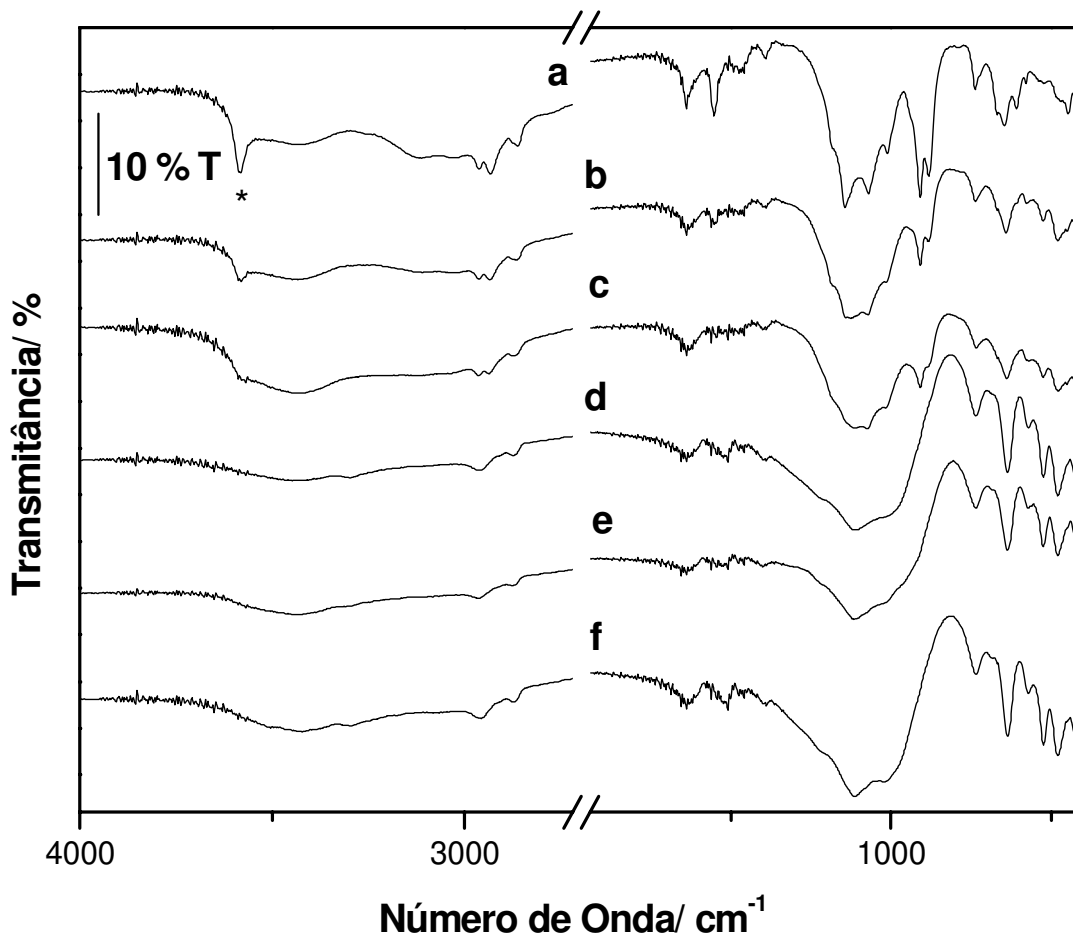


Figura 22: Espectros no infravermelho de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 6 h; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 36 h; (e) 48 h; (f) 72 h; envelhecimento de 2 h e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$.

4.1.8. Síntese de SAPO-44 sob agitação mecânica.

Este estudo foi proposto a fim de obter materiais com tamanhos de cristais menores, já que é conhecido na literatura que tratamentos hidrotérmicos com agitação geram cristais menores do que em síntese estática. [75, 76].

4.1.8.1. Difratometria de raios-X.

Dois géis contendo quantidades diferentes de silício foram preparados, para serem levados a tratamento hidrotérmico com agitação. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 23.

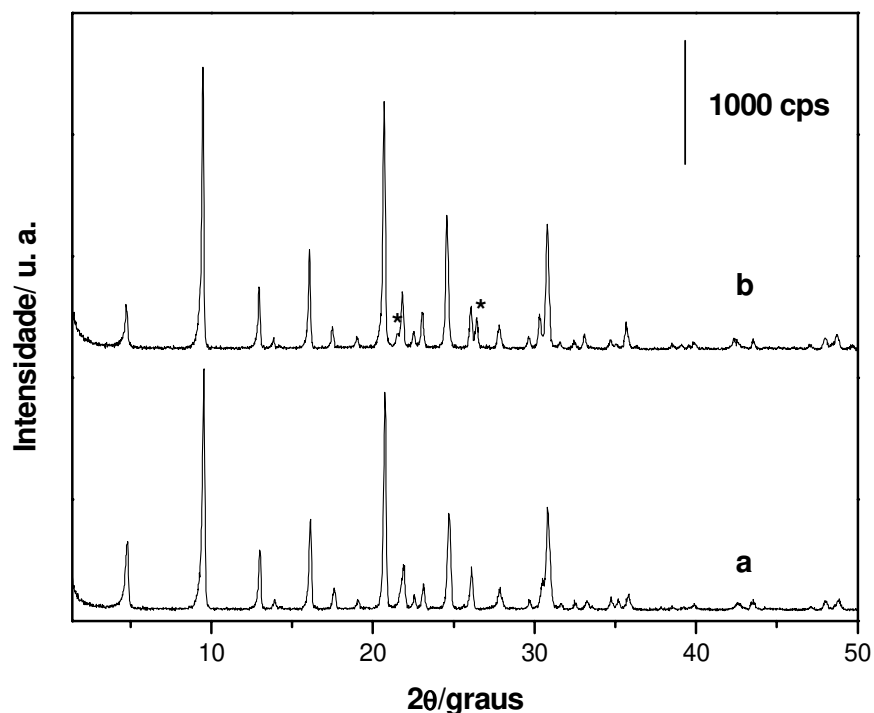


Figura 23: Difratomogramas de SAPO-44 em síntese dinâmica: (a) SiO₂/Al₂O₃ = 0,5 e (b) SiO₂/Al₂O₃ = 1,0; H₂O/Al₂O₃ = 100; CEA/Al₂O₃ = 0,6; envelhecimento de 12 h e 24 h de tratamento hidrotérmico.

O primeiro experimento realizado foi o que continha a relação de SiO₂/Al₂O₃ = 1,0, o difratograma deste material apresenta picos em 21,5 e 26,5° 2θ que podem ser atribuídos à presença de berlinita que é o quartzo de aluminofosfato (asterisco). Para melhorar o gel de síntese a fim de obter SAPO-44 sem contaminações, uma menor quantidade de silício foi utilizada. O difratograma deste material não apresenta contaminação, salvo a AlPO-kan remanescente da reação.

Ao contrário da síntese estática, com este método o material teve uma conversão maior de AlPO-kan em SAPO-44 com 24 h de tratamento hidrotérmico.

Esse fato é confirmado pela diferença de intensidade dos picos em $4,6^\circ 2\theta$ referente ao plano (001) da AIPO-kan remanescente. A Figura 24 compara materiais obtidos com 24 h de tratamento hidrotérmico em sínteses estática e dinâmica.

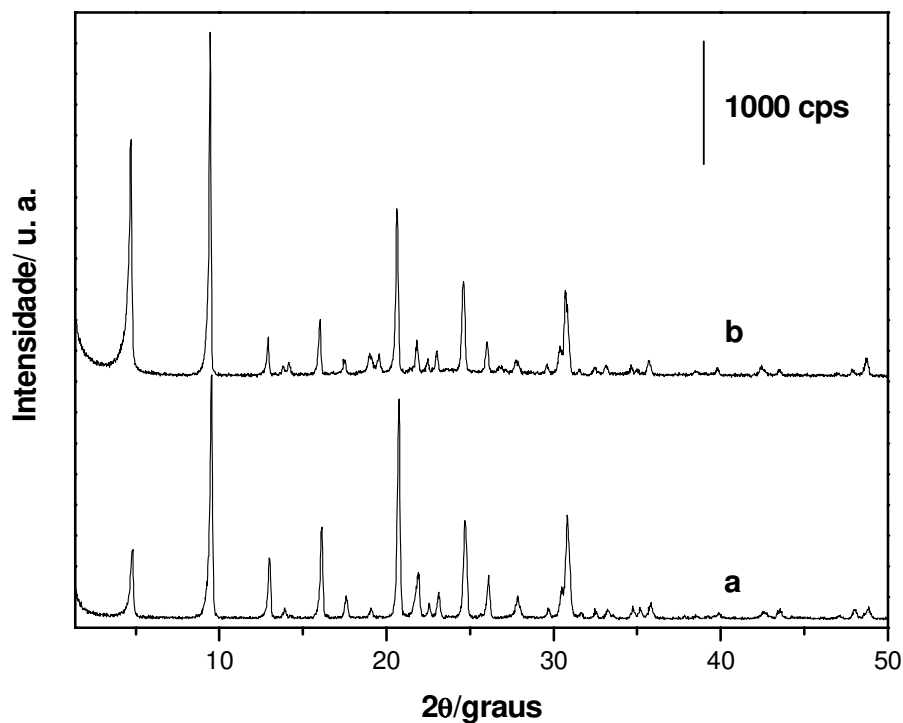


Figura 24: Difratogramas de SAPO-44 com 24 h de tratamento hidrotérmico: (a) síntese dinâmica $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; envelhecimento de 12 h (b) síntese estática $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; envelhecimento de 2 h; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; e 24 h de tratamento hidrotérmico.

Além do bom resultado obtido em relação à quantidade de AIPO-kan convertida em SAPO-44 utilizando um tempo de tratamento hidrotérmico menor, a microscopia eletrônica de varredura mostrou que o tamanho médio dos cristais é de 3 a 4 vezes menor se comparado com os cristais formados em síntese estática (Figura 47).

4.1.8.2. Espectroscopia na região do infravermelho.

A espectroscopia na região do infravermelho da amostra que teve tratamento hidrotérmico com agitação (Figura 25) apresenta um espectro com todas as bandas e picos típicos de SAPO-44. Já a amostra que não foi agitada durante o mesmo tempo de tratamento hidrotérmico apresenta picos característicos de AlPO-kan remanescente, indicados por asterisco. Além disso, os sinais correspondentes aos modos reticulares são mais resolvidos e mais finos, indicando maior ordem a curta distância.

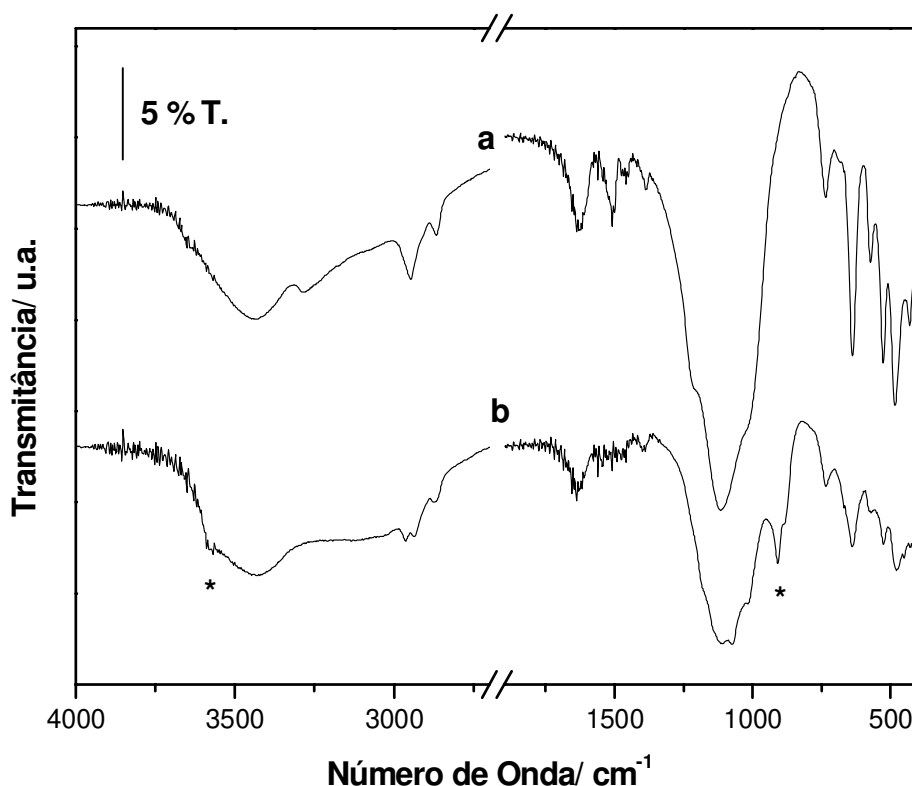


Figura 25: Espectros no infravermelho de SAPO-44 com 24 h de tratamento hidrotérmico: (a) síntese dinâmica $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$; envelhecimento de 12 h (b) síntese estática $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; envelhecimento de 2 h; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; e 24 h de tratamento hidrotérmico.

4.2. Caracterizações completas.

4.2.1. Análise Elementar de P, Al e Si.

A análise elementar dos materiais sintetizados foi realizada por espectroscopia de raios-X dispersiva em energia, EDS e por absorção atômica após solubilização da amostra em HF ou fusão alcalina oxidante.

Ao longo das sínteses, as medidas de EDS foram realizadas com o objetivo principal de mostrar a variação da quantidade de silício que é inserida na estrutura do cristal e comparar o valor encontrado com a quantidade de silício adicionada no gel.

A Tabela 8 lista os resultados do estudo da variação de direcionador com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$.

Tabela 8: Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ medidas por EDS e absorção atômica.

Composição do gel	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / EDS	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / A.A.
0,2 CEA/ Al_2O_3	0,74	0,89
0,4 CEA/ Al_2O_3	0,94	0,74
0,6 CEA/ Al_2O_3	0,97	1,11
0,8 CEA/ Al_2O_3	0,77	0,70
1,2 CEA/ Al_2O_3	0,97	0,80

Comparando os resultados, observa-se uma diferença apreciável entre alguns deles, porém o material que apresentou a melhor cristalinidade tem uma diferença pequena entre o que foi adicionado ao gel, o que foi medido por absorção atômica e o que foi medido por EDS. Ainda, as análises por absorção atômica fazem a medida da quantidade total de Si, Al e P. Como algumas amostras preparadas ao longo deste estudo ainda apresentam AIPO-kan não reagida a quantidade de alumínio medida é maior da que existe de fato no cristal, que por outro lado, é a única parte medida no EDS. Isso faz com que os valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ medidos por absorção atômica sejam menores do que aqueles medidos por EDS. Por esses motivos, foi decidido usar o EDS como ferramenta analítica nos demais estudos.

O estudo da variação de direcionador mostrou que todo silício inserido no gel foi incorporado ao cristal do SAPO-44. A Tabela 9 mostra estes resultados.

Tabela 9: Composição relativa de silício na estrutura do SAPO-44: com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico

Composição do gel	$(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / EDS
0,4 $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,14}\text{Al}_{0,52}\text{P}_{0,34})\text{O}_2$	0,54
0,6 $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,16}\text{Al}_{0,54}\text{P}_{0,30})\text{O}_2$	0,60
0,8 $\text{CHA}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,16}\text{Al}_{0,50}\text{P}_{0,34})\text{O}_2$	0,64

Não foi possível confirmar o aumento da quantidade de silício no sólido com o aumento da quantidade de direcionador, porque os valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no produto estão muito próximos entre si e muito próximos do valor do gel confirmando que silício introduzido no gel foi incorporado ao sólido.

Nas duas diluições estudadas ($\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ e 100) onde foi fixada a relação de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e variando a quantidade de silício inserido no gel, os resultados das análises elementares por EDS mostraram que os materiais preparados com a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e $0,8$ são bastante concordantes com a composição do gel de síntese (Tabela 10).

Tabela 10: Composição relativa de silício na estrutura do SAPO-44: estudo da quantidade de silício em duas diluições.

Composição do gel	$(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / EDS
0,4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 25 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,12}\text{Al}_{0,45}\text{P}_{0,43})\text{O}_2$	0,53
0,6 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 25 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,15}\text{Al}_{0,52}\text{P}_{0,33})\text{O}_2$	0,58
0,8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 25 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,18}\text{Al}_{0,41}\text{P}_{0,31})\text{O}_2$	0,71
0,1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 100 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,12}\text{Al}_{0,49}\text{P}_{0,39})\text{O}_2$	0,49
0,4 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 100 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,14}\text{Al}_{0,48}\text{P}_{0,38})\text{O}_2$	0,58
0,6 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 100 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,15}\text{Al}_{0,50}\text{P}_{0,35})\text{O}_2$	0,60
0,8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 100 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$(\text{Si}_{0,20}\text{Al}_{0,48}\text{P}_{0,32})\text{O}_2$	0,83

Os materiais preparados com as razões molares $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$ e $0,4$, apresentam resultados de EDS que não são concordantes com a quantidade de silício inserida no gel. É possível observar que mesmo quando a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$, os poucos cristais formados apresentam $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,49$. O mesmo vale para o material preparado com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ que gerou cristais com $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,53$ e $0,58$ para diluição 25 e 100 respectivamente. Isso indica que existe um limite mínimo de silício para a formação de SAPO-44 se uma quantidade de silício é adicionada à síntese e sobra AIPO-kan (Figura 18).

4.2.2. Análises termogravimétricas e CHN.

Como discutido anteriormente, é necessária uma quantidade mínima de silício para converter toda AIPO-kan em SAPO-44. Os termogramas (Figura 26) mostram que para os materiais que têm AIPO-kan remanescente da reação ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ curva d), a decomposição dos direcionadores acontece em duas regiões diferentes: uma em $200\text{-}374^\circ\text{C}$ que corresponde à decomposição de matéria orgânica em material lamelar (em comparação com própria AIPO-kan), e a outra região compreendida entre 360 e 515°C que corresponde à decomposição de material orgânico em estrutura microporosa.

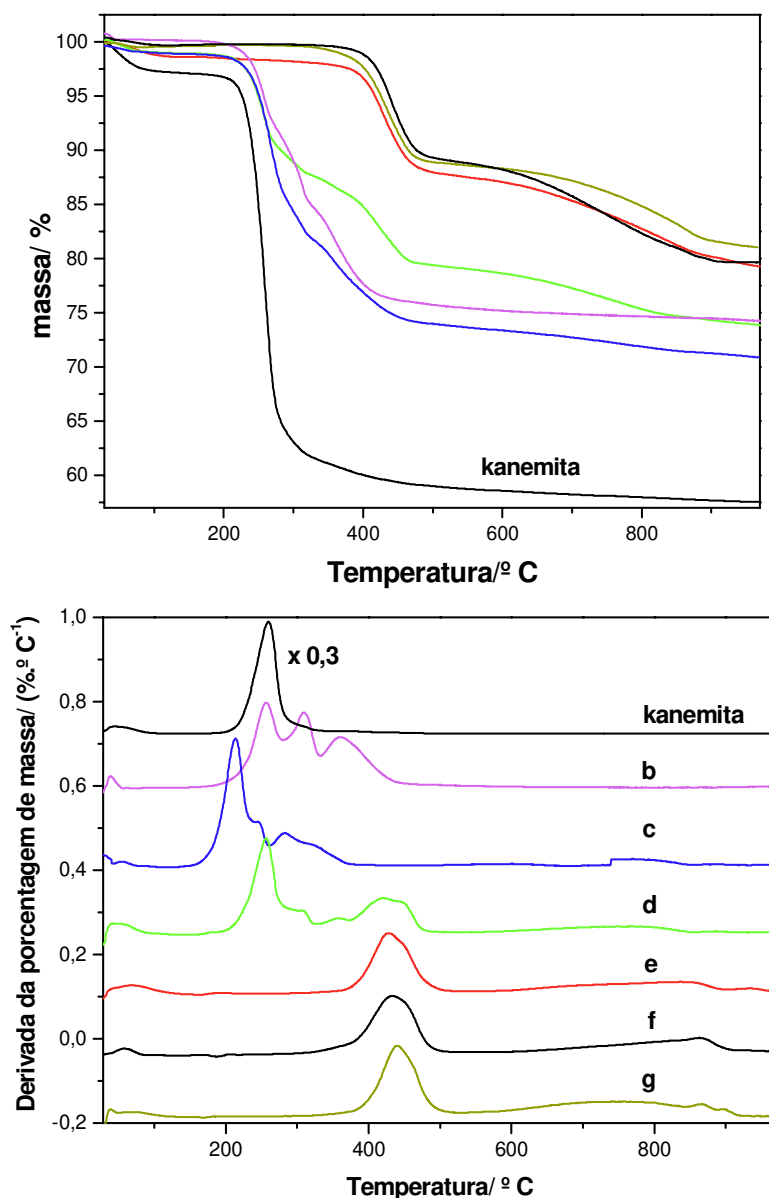


Figura 26: Análise termogravimétrica de AlPO-kan e SAPO-44 nas composições $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0$ (—); $0,52$ (—); $0,52$ (—); $0,61$ (—); $0,81$ (—); $0,97$ (—); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

A diferença entre a temperatura de decomposição de orgânicos na AlPO-kan e no SAPO-44 pode ser explicada por diferença de estrutura: bidimensional a AlPO-kan e tridimensional a do SAPO-44. Outro fator que influencia na diferença de temperatura de decomposição do material orgânico na AlPO-kan e no SAPO-44 é a

diferença entre os sítios superficiais $(R-NH_3)^+ \text{ } ^-O-P\equiv$ na AIPO-kan [11], e os sítios de carga $\equiv Al-(R-NH_3)^+ \text{ } ^-O-Si\equiv$ no SAPO-44, que são mais ácidos [22]. Assim o material orgânico decompõe em temperatura mais baixa na AIPO-kan do que no SAPO-44 já que a primeira estrutura se protona mais facilmente.

A Tabela 11 mostra as porcentagens de C, N e H da AIPO-kan pura e do SAPO-44 com diferentes razões SiO_2/Al_2O_3 . Essa Tabela mostra também as porcentagens do material orgânico que é decomposto na fase lamelar ($T < 374^\circ C$) e micropososa ($T > 374^\circ C$).

Tabela 11: Porcentagem dos elementos constituintes dos direcionadores em SAPO-44 com $H_2O/Al_2O_3 = 100$; $CEA/Al_2O_3 = 0,6$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.

SiO_2/Al_2O_3							
Gel e (Sólido)	N% ^a	C% ^a	H% ^a	C/N ^a	Orgânicos % ^b	T < 374° C ^b	T > 374° C ^b
AIPO-kan	4,97	16,8	4,63	4,09	37,8	37,8	0
0,0	2,81	10,4	3,47	4,34	24,0	24,0	0
0,1 (0,52)	3,74	13,4	3,84	4,16	25,5	25,5	0
0,4 (0,52)	4,26	14,4	3,59	4,00	19,6	13,1	6,5
0,6 (0,61)	3,10	11,2	2,54	4,37	10,7	0	10,7
0,8 (0,81)	2,94	11,4	2,68	4,54	10,9	0	10,9
1,0 (0,97)	3,14	12,6	2,86	4,76	11,3	0	11,25

Calculado: n-butilamina % C = 67,30; % H = 12,78; % N = 19,69 e cicloexilamina % C = 77,43; % H = 7,50; % N = 15,07, ^a Medidas de CHN, ^b Medidas de TGA.

A faixa de temperatura de decomposição do material orgânico na AIPO-kan é de aproximadamente 200-370° C, enquanto que no SAPO-44 essa faixa é de 370-515° C. A quantidade de matéria orgânica que é decomposta nestas faixas de temperatura é de 37,8 % para a AIPO-kan e cerca de 10 % para o SAPO-44.

A Figura 27 mostra a região de perda de água em amostras preparadas com diferentes quantidades de silício no gel. O SAPO-44 que mais dessorveu água foi preparado com uma relação de $SiO_2/Al_2O_3 = 0,6$ no gel. Com o aumento da

quantidade de silício na amostra, este valor diminui. A quantidade de silício inserida na estrutura (ver legenda da Figura 27) afeta a hidrofiliicidade do material já que essa propriedade está relacionada com a quantidade de sítios de carga gerada. Além do mecanismo de introdução de silício por substituição do fósforo, onde cada uma destas substituições gera um sitio de carga, pode estar ocorrendo também a formação de ilhas de silício.

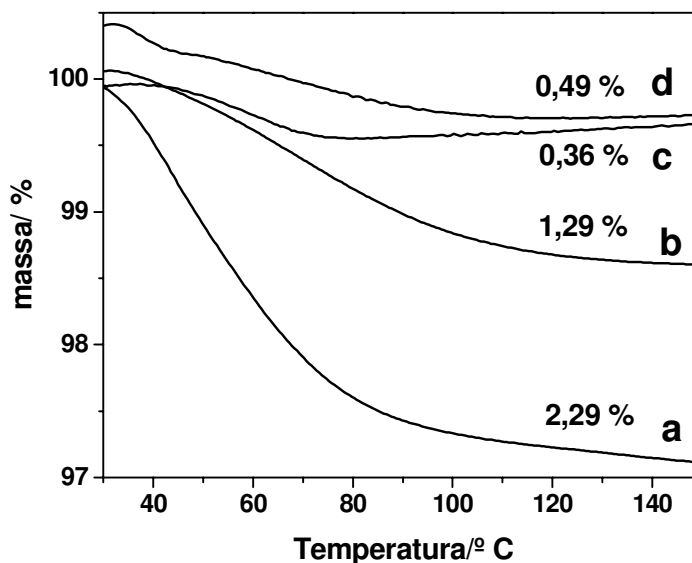


Figura 27: Análise termogravimétrica de AlPO-kan (a) e SAPO-44 nas condições de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,61$ (b); $0,81$ (c); $0,97$ (d); 2 h de envelhecimento; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Estas ilhas são formadas com maior frequência em géis preparados com grandes quantidades de silício. Nestas condições é grande a probabilidade de um silício ser vizinho de outro e gerar um domínio neutro como as ilhas de silício. Elas são mais hidrofóbicas do que um sítio de carga ($\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$).

A variação da quantidade de direcionador não afetou a quantidade de matéria orgânica decomposta no SAPO-44 (Figura 28), já que isso é determinado pela quantidade de silício incorporado na estrutura do SAPO-44 na forma de sítios de carga. Se de fato, acima de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0,6$ uma parte do silício inserido não gera carga, mas ilhas (Figura 40), então não é estranho que a quantidade de orgânicos se estabilize acima desse valor de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

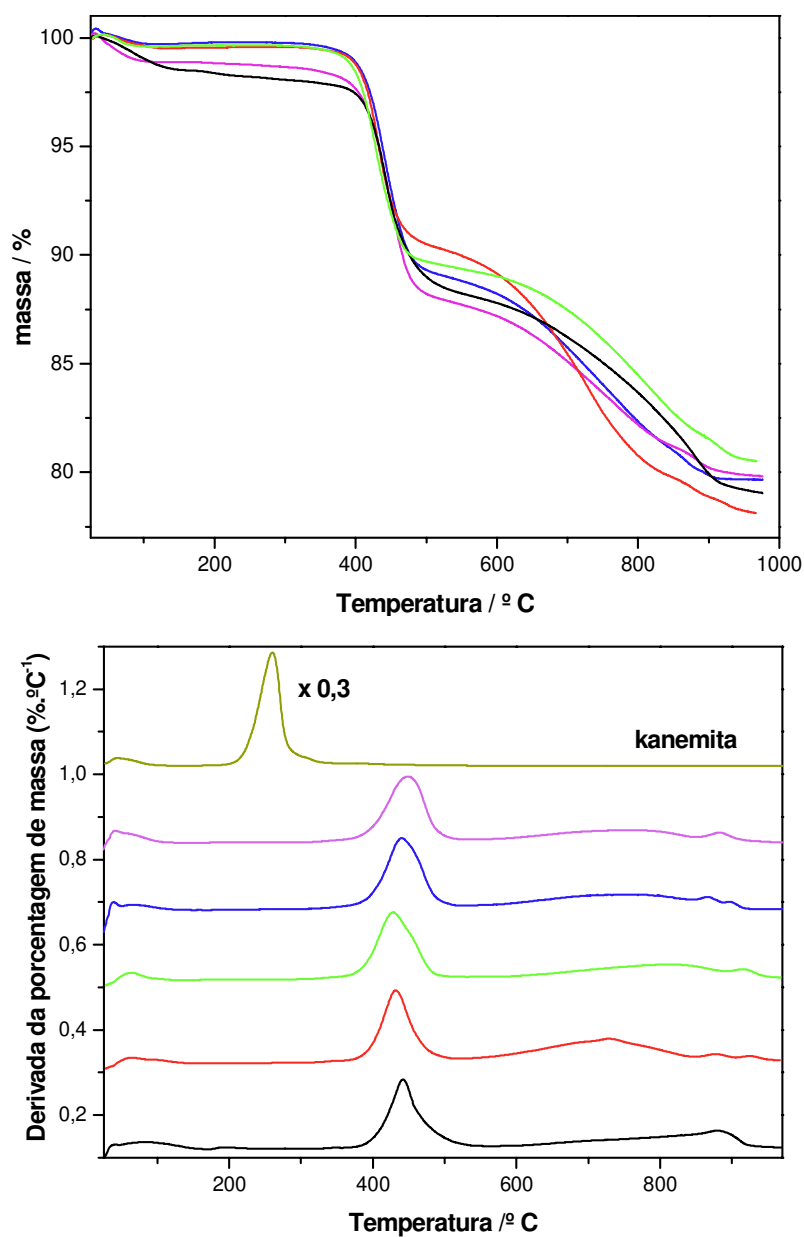


Figura 28: Análise termogravimétrica de AIPO-kan (—) e SAPO-44 nas condições de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4$ (—); $0,6$ (—); $0,8$ (—); $1,2$ (—); $1,9$ (—); diluição 100; 2 h de envelhecimento; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

O deslocamento do pico de decomposição da matéria orgânica na AIPO-kan em comparação com os SAPO-44 sintetizados com diferentes quantidades de

direcionador, também é explicado por efeitos de difusão e diferença de acidez dos sítios que se ligam ionicamente com o direcionador.

A Tabela 12 mostra as porcentagens de C, N e H da AIPO-kan pura e do SAPO-44 com diferentes razões $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Essa Tabela mostra as quantidades em porcentagens do material orgânico que é decomposto em SAPO-44.

Tabela 12: Porcentagem dos elementos constituintes dos direcionadores no SAPO-44 com $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.

$\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3$	N% ^a	C% ^a	H% ^a	C/N ^a	Orgânicos % ^b
0,4	3,11	12,41	2,73	4,76	9,52
0,6	3,14	12,62	2,86	4,76	11,25
0,8	3,26	12,37	2,86	4,35	11,01
1,2	3,05	13,45	2,93	5,26	10,06
1,9	2,98	12,12	2,74	4,76	10,26

^a Medidas de CHN, ^b Medidas de TGA, Orgânicos abaixo de 515° C.

Verifica-se na Tabela 12 que a porcentagem de orgânicos decomposta varia em uma faixa muito estreita mesmo variando a quantidade de direcionador durante a síntese do SAPO-44. Esses valores aproximam dos 10% encontrados nos materiais sintetizados com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; 0,8 e 1,0. Então, o que pode estar regendo a quantidade de matéria orgânica ocluída na estrutura do SAPO-44 é a total conversão da AIPO-kan em SAPO-44, e a quantidade de sítios de carga gerados que se estabiliza em $(\text{Al}-\text{O}^--\text{Si})/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 0,6$.

As análises termogravimétricas das amostras obtidas no estudo do tempo de tratamento hidrotérmico mostraram o gradual deslocamento na temperatura de decomposição da matéria orgânica (Figura 29).

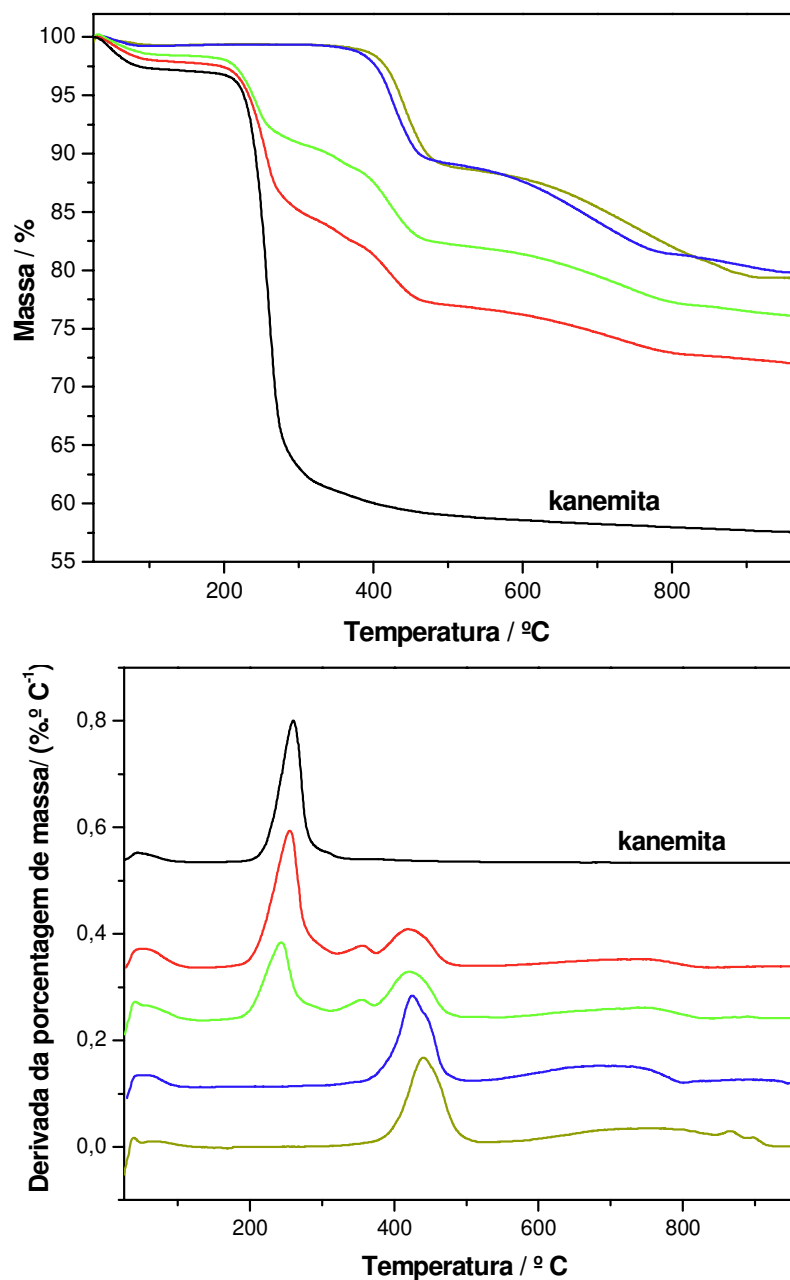


Figura 29. Análise termogravimétrica de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (—) kanemita; (—) 12 h; (—) 24 h; (—) 36 h; (—) 48 h; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$.

4.3. Tratamentos pós-síntese.

4.3.1. Calcinação.

O procedimento de calcinação promove a decomposição do direcionador, neste caso é o n-butilamônio e o cicloexilamônio que estão ligados ionicamente aos sítios de carga do SAPO-44. A presença destes cátions foi confirmada nos espectros de RMN de ^{13}C (item 4.4.4.).

4.3.1.1. Difratometria de raios-X.

Os difratogramas de raios-X de SAPO-44 recém sintetizado e calcinado comparados ao da chabazita (SAPO-34) são mostrados na Figura 30. De um modo geral, o padrão de difração de todos os SAPO-44 calcinados foi o mesmo. O perfil cristalográfico do SAPO-44 calcinado é muito parecido com o de SAPO-34 [77] já que ambos são isoestruturais à chabazita.

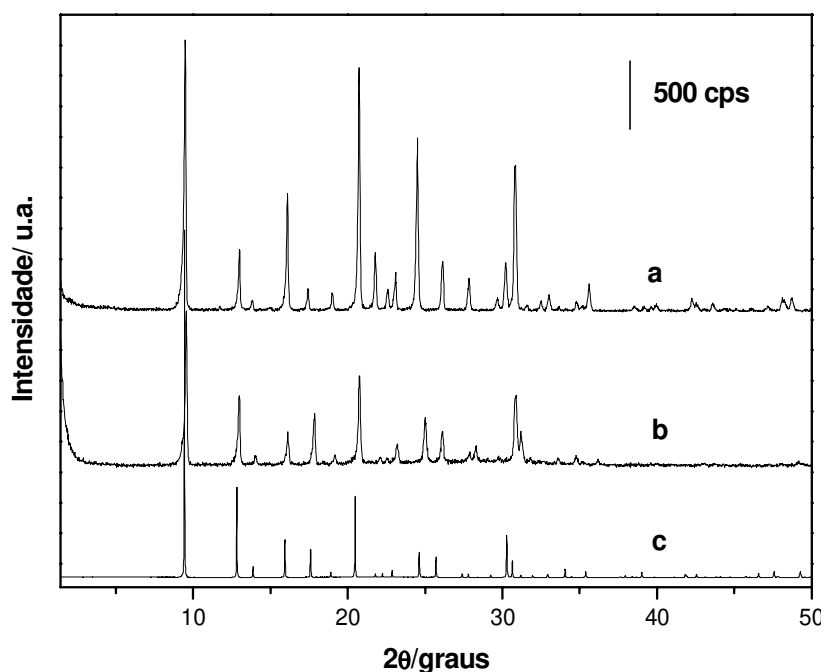


Figura 30: Difratomogramas de SAPO-44 preparado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) recém preparado (b) calcinado e (c) SAPO-34.

Os difratogramas de SAPO-44 e SAPO-34 calcinados, se comparados, indicam diferenças na dimensão da cela unitária do SAPO-44 calcinado e SAPO-34 já que houve deslocamento dos picos para regiões de maior ângulo no SAPO-44.

A Tabela 13 mostra valores de distâncias interplanares nas celas unitárias de SAPO-44 calcinado e SAPO-34.

Tabela 13: Distâncias interplanares e deslocamentos entre os planos na cela unitária.

Planos (hkl)	$d^{\text{SAPO-44 calcin.}} / \text{\AA}$	$d^{\text{SAPO-34}} / \text{\AA}$	$\Delta / \text{\AA}$
(100)	9,27	9,37	0,10
(200)	4,63	4,69	0,06
(2-10)	4,28	4,34	0,06
(210)	4,01	4,08	0,07
(10-1)	6,83	6,91	0,08
(101)	6,33	6,39	0,06
(20-1)	4,28	4,34	0,06
(201)	4,02	4,08	0,06
(20-2)	3,41	3,47	0,06

Comparando o SAPO-44 com SAPO-34, os picos de SAPO-44 calcinado deslocaram para maiores ângulos, as distâncias interplanares consequentemente diminuíram, portanto, podemos dizer que a cela unitária do SAPO-44 calcinado é diminuída sem direção preferencial, já que as variações ($\Delta/\text{\AA}$) ao longo dos três eixos cartesianos são muito próximas.

4.3.1.2. Espectroscopia na região de infravermelho.

A calcinação do SAPO-44 em presença de O_2 , promove a queima do material orgânico na estrutura do SAPO-44 e com isso os sítios de carga que antes da calcinação estavam ligados ionicamente com as aminas direcionadoras, depois da

calcinação neutralizam-se com um próton remanescente da decomposição. Desta maneira os sítios ácidos de Brønsted são formados.

A espectroscopia na região do infravermelho mostra o desaparecimento das bandas em $2852\text{--}2925\text{ cm}^{-1}$, características de material orgânico (Figura 31).

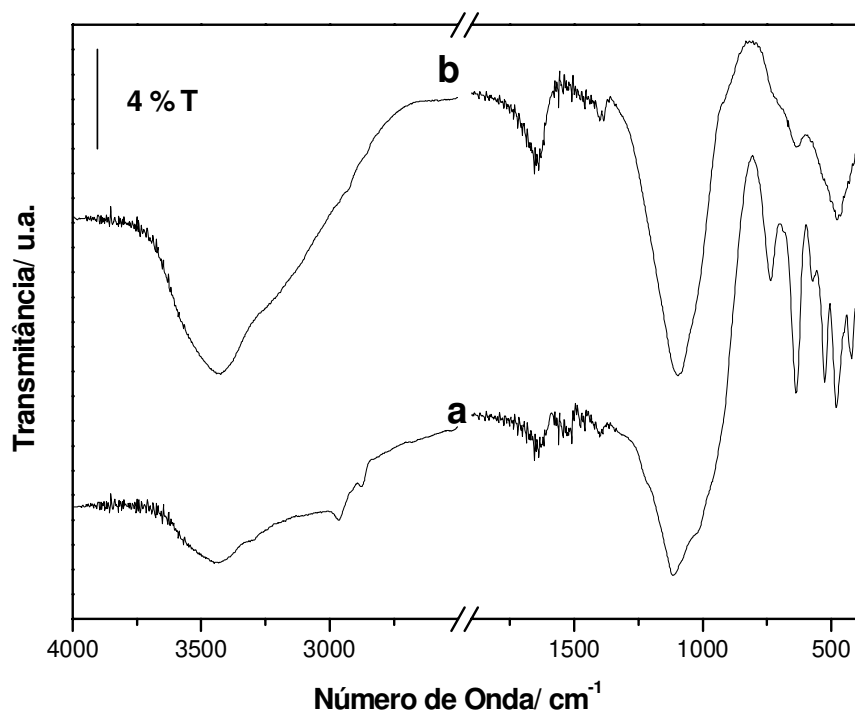


Figura 31: Espectros no infravermelho de SAPO-44: (a) recém preparado e (b) calcinado.

Outras mudanças bastante significativas do espectro são as regiões de vibrações dos anéis duplos e deformações angulares de T-O em $567\text{--}650$ e $470\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Após a calcinação, estas duas regiões apresentam-se como bandas largas.

4.3.2. Difração de raios-X com aquecimento *in situ*.

Este experimento foi realizado para verificar a estabilidade da estrutura frente ao aquecimento em presença de ar. O arranjo de difratogramas da Figura 32 mostra as mudanças no padrão de difração nas diferentes etapas do aquecimento.

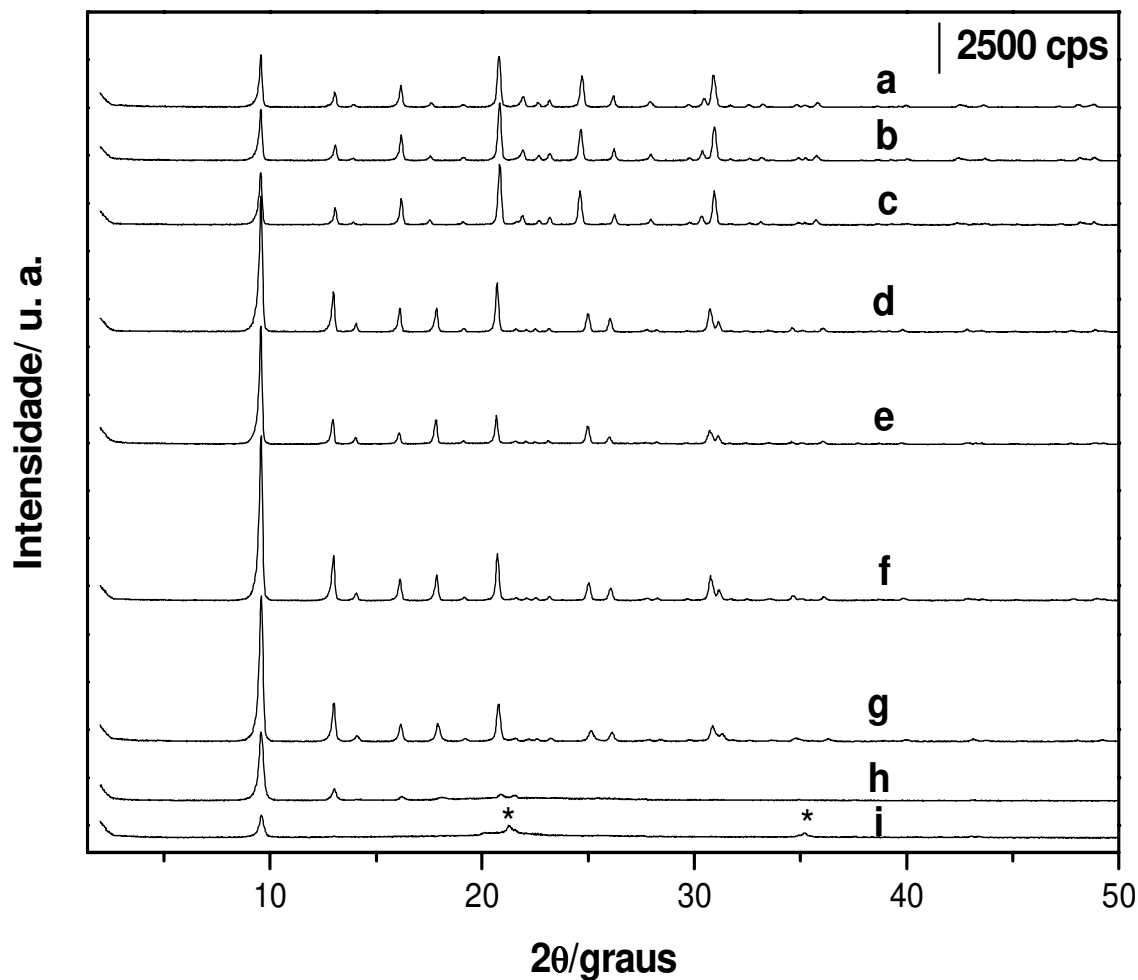
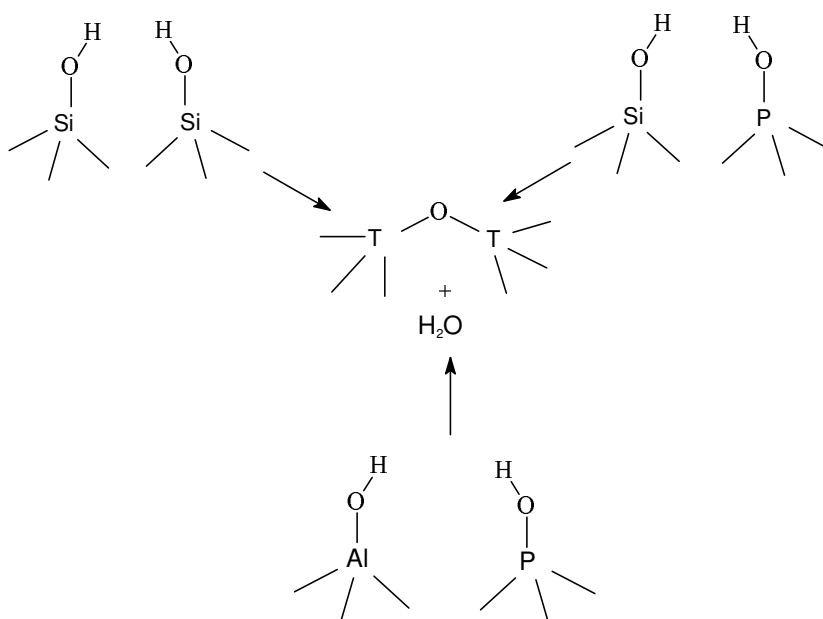


Figura 32: Difratogramas de SAPO-44 com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) temperatura ambiente; (b) 150° C; (c) 300° C; (d) 500° C; (e) 600° C; (f) 700° C; (g) 800° C; (h) 900° C; (i) 1000° C.

O padrão de difração do SAPO-44 mantém-se inalterado até a temperatura de 300° C, a cristalinidade também não muda muito neste intervalo de aquecimento.

Entretanto, com o aquecimento até temperaturas maiores como a faixa que estende de 500° até 800° C, pode ser observado que o padrão de difração muda para o do SAPO-34 (ver Figura 30) já que nessas temperaturas ocorre a calcinação do material. O material se mantém estável como estrutura chabazítica até a temperatura de 800° C. Acima de 800° C, ocorre a desidroxilação (Esquema 3) e a estrutura colapsa formando uma fase mais densa que é tridimita de silicoaluminofosfato, os picos indicados por asterisco indicam a presença deste material. Entretanto, mesmo na temperatura de 1000° C, ainda é possível observar um pico em 9,6° 2 θ , que é característico da estrutura chabazítica, indicando que parte dela ainda resiste ao tratamento.



Esquema 3: Desidroxilação da estrutura com o aquecimento.

4.4. Ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN- MAS)

4.4.1. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al .

De um modo geral, os espectros de RMN de ^{27}Al dos SAPO-44 sintetizados são muito parecidos entre si. A Figura 33 mostra os espectros referentes aos estudos de tempo de tratamento hidrotérmico do SAPO-44. É possível observar que o SAPO-

44 recém sintetizado é formado de átomos de alumínio com coordenação tetraédrica que dão origem ao sinal em 37,17 ppm.

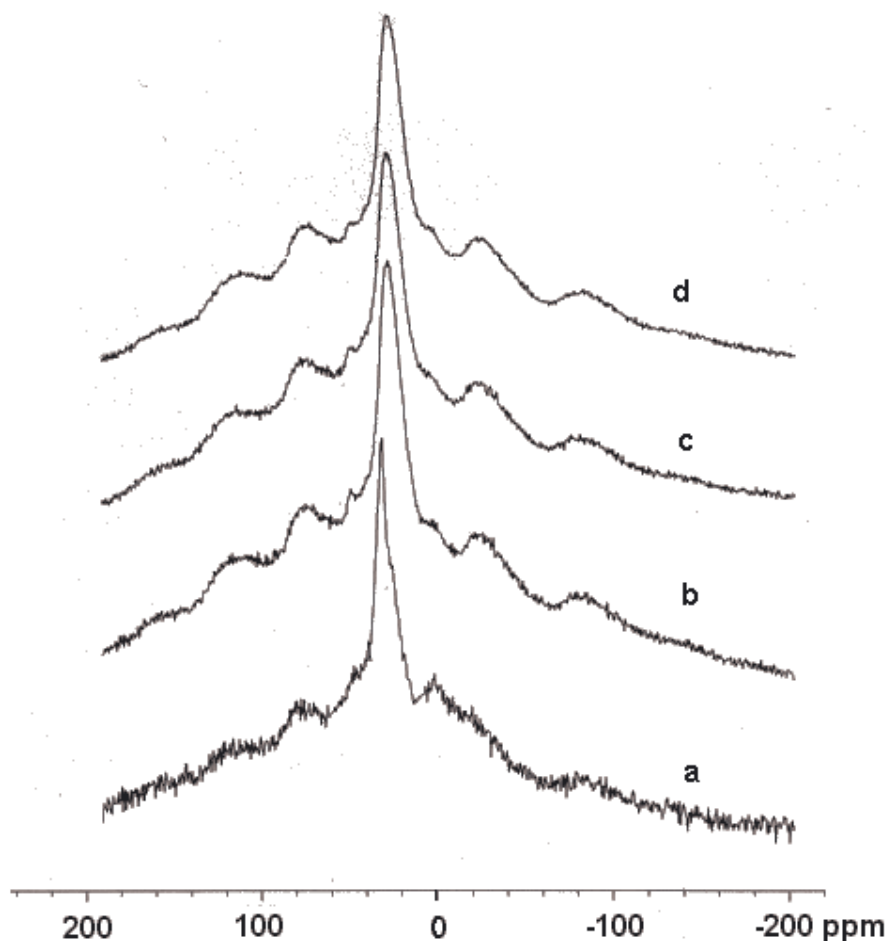


Figura 33: Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 24 h; (b) 36 h; (c) 48 h; (d) 72 h; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$.

Após o procedimento de calcinação sob atmosfera de oxigênio, a ressonância magnética nuclear do ^{27}Al apresentou além do sinal referente à coordenação tetraédrica, um pico em -11,54 ppm referente à coordenação octaédrica com segunda esfera de ordenação que promove efeitos de blindagem no núcleo de alumínio [22].

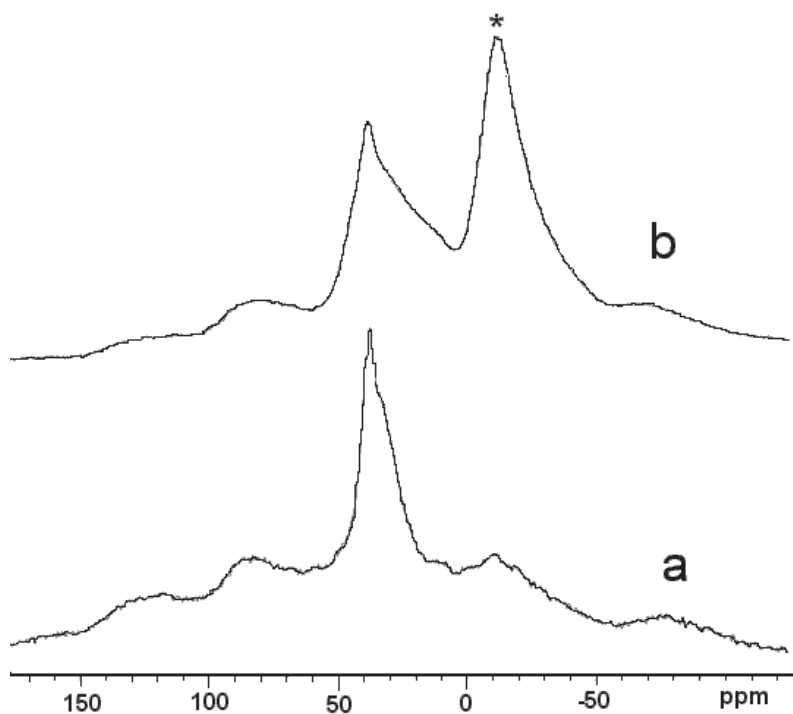
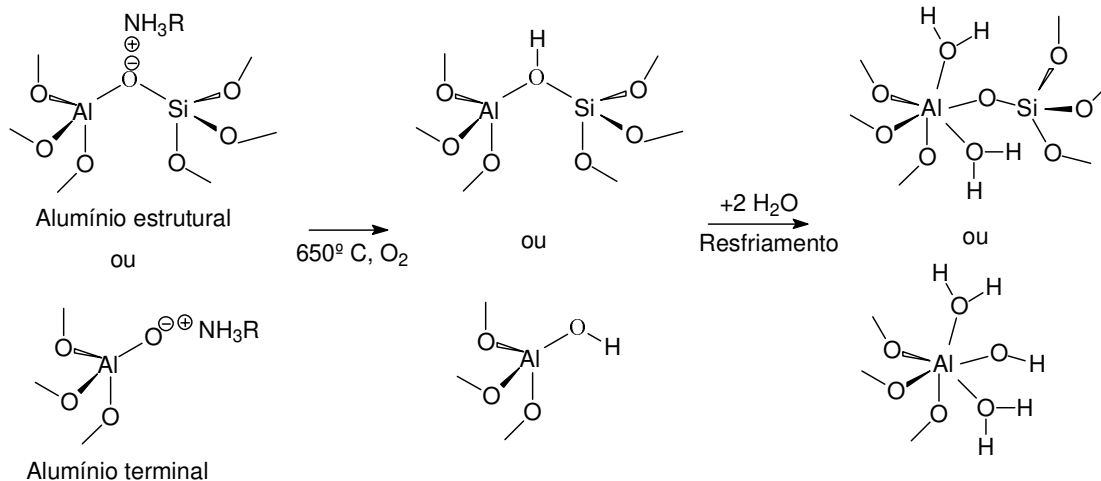


Figura 34: Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al de SAPO-44 preparado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) recém preparado; (b) calcinado.

A coordenação octaédrica é formada porque após a decomposição do material orgânico o espaço no interior dos canais e cavidades fica livre, permitindo a adsorção de água que se coordena ao alumínio e expande a esfera de coordenação (Esquema 4). Tanto os átomos de alumínio terminais, com os estruturais podem ter suas coordenações expandidas.



Esquema 4: Expansão do número de coordenação do átomo de alumínio.

4.4.2. Ressonância magnética nuclear de ³¹P.

Os espectros de RMN de ³¹P mostram a vizinhança desses átomos e qual tipo de estrutura na qual estão inseridos. O SAPO-44 recém preparado apresenta um sinal em aproximadamente -30 ppm (Figura 35, espectros b a e) que indica a presença de P(OAl)₄ tetraédrico em estrutura tridimensional [22]. Os espectros do estudo do tempo de tratamento hidrotérmico confirmam a presença da AIPO-kan depois de 24 h de tratamento hidrotérmico. Os sinais indicados com asterisco referem se a P(OAl)₄ da estrutura lamelar na AIPO-kan. Neste mesmo espectro, um sinal em 1,8 ppm de baixa intensidade (circulado no espectro b da Figura 35), indica a presença das espécies HPO₄²⁻ ou PO₄³⁻ que podem ter cargas contrabalançadas com cicloexilamônio. O espectro de RMN da AIPO-kan pura não apresenta o sinal em 1,8 ppm indicando que os HPO₄²⁻ ou PO₄³⁻ se formam durante tratamento hidrotérmico e não por sobras de íons provenientes de H₃PO₄ que é reagente de partida para síntese de AIPO-kan. A dissolução da AIPO-kan em pequena escala pode explicar a ocorrência destas espécies.

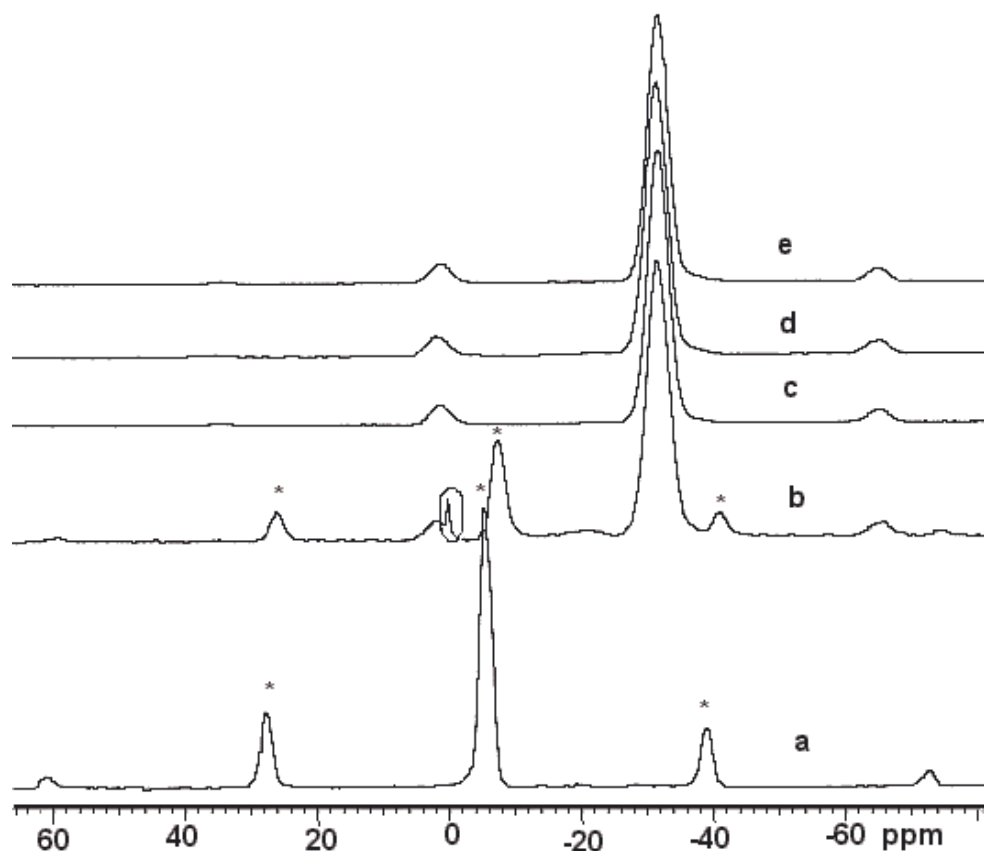


Figura 35: Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de (a) AIPO-kan e SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (b) 24 h; (c) 36 h; (d) 48 h; (e) 72 h; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$.

Os espectros das amostras onde foi variada a quantidade de direcionador são muito parecidos entre si (Figura 36). Nestes espectros, além dos sinais referentes ao $\text{P}(\text{OAl})_4$ em material com estrutura tridimensional (-37 ppm), é possível notar sinais referentes a $\text{P}-\text{OH}$ superficiais indicados com asterisco no espectro (e) da Figura 36 em -14,5 e -20,2 ppm [22] confirmando os resultados de absorção na região do infravermelho discutidos anteriormente. Também é possível notar a presença dos HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} em 1,8 ppm (marcados com circulo no espectro (a) da Figura 36).

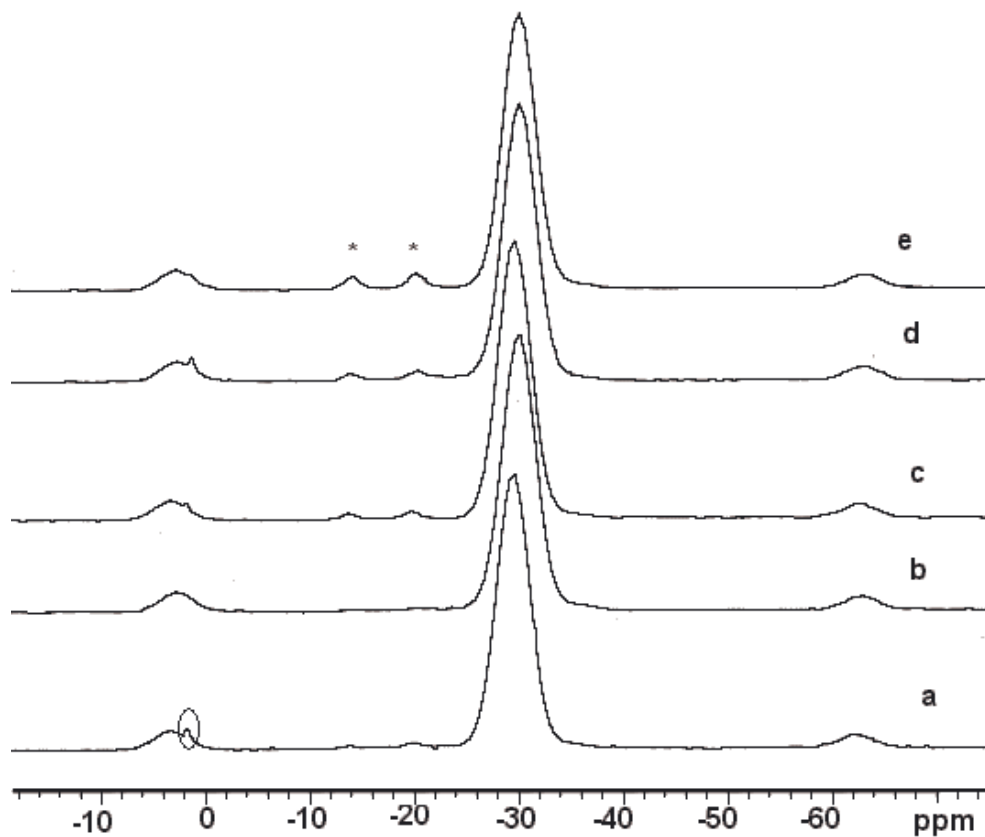


Figura 36: Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de SAPO-44: (a) 0,4 CEA; (b) 0,6 CEA; (c) 0,8 CEA; (d) 1,2 CEA; (e) 1,9 CEA; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h tratamento hidrotérmico.

Após calcinação, o deslocamento químico do pico mais intenso correspondente à $\text{P}(\text{OAl})_4$ é $-27,5$ ppm e os dois sinais de $\text{P}-\text{OH}$ se alargam porque estes condensam-se durante a formação da estrutura tridimensional do SAPO-44.

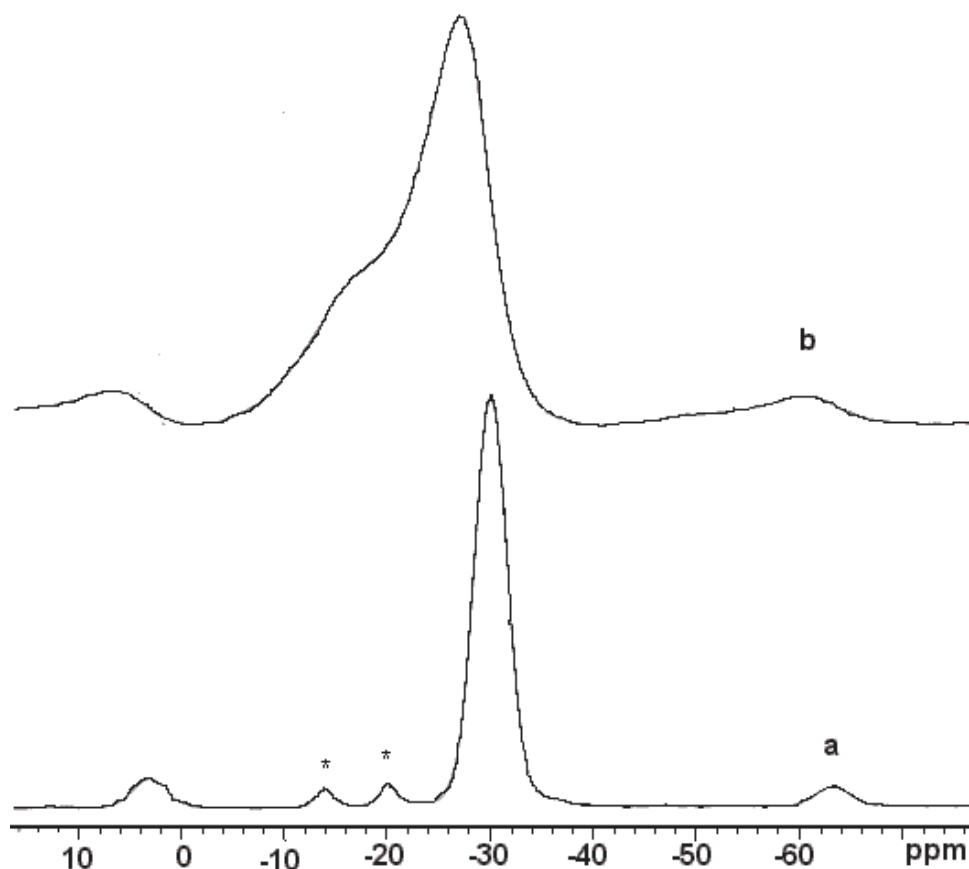


Figura 37: Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de SAPO-44 preparado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico: (a) recém preparado; (b) calcinado.

4.4.3. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si .

A literatura tem mostrado que é eminente a ocorrência de ilhas de silício, principalmente em maiores concentrações desse elemento. Em níveis elevados de silício no gel o mecanismo de substituição de $\text{Al} + \text{P}$ por 2Si (MS3) pode estar ocorrendo gerando essas ilhas (Figura 1).

Na análise de ^{29}Si -MAS-RMN, os SAPO-44 recém preparados apresentaram vários perfis nos espectros de RMN ao longo dos experimentos realizados.

O método de síntese utilizado foi determinante no que se refere à forma com que o silício está distribuído pela estrutura do SAPO-44. Um exemplo é a

comparação entre os espectros de RMN de ^{29}Si de um SAPO-44 que foi sintetizado de acordo com o método tradicional e a partir do precursor lamelar (Figura 38).

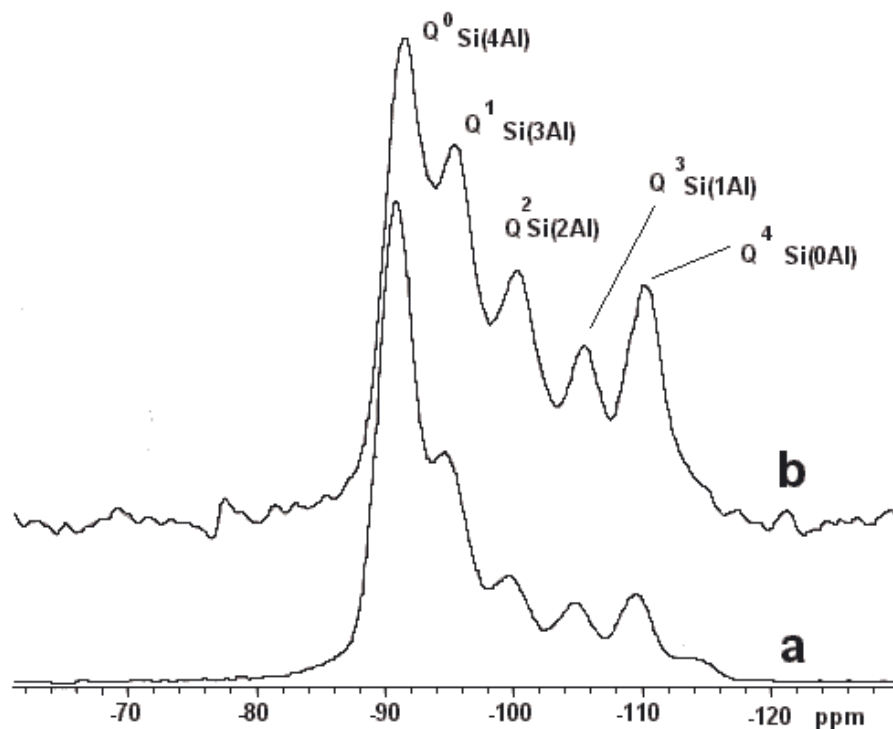


Figura 38: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44 (a) síntese a partir da AIPO-kan; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,97$ e (b) sintetizado pelo método tradicional; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,04$.

Comparando os espectros é possível perceber a diferença entre os materiais sintetizados pelos dois métodos. Esta Figura relaciona também os deslocamentos químicos dos silícios que possuem cinco tipos de vizinhanças na primeira esfera de coordenação. Estes resultados confirmam a ocorrência de ilhas de silício em ambos materiais, entretanto a síntese de SAPO-44 utilizando um precursor lamelar como fonte única de átomos T gera materiais com menor ocorrência de ilhas de silício mesmo com quantidades de silício inserido na estrutura bastante próximos.

Os SAPO-44 sintetizados em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico apresentam espectros diferentes entre si. A Figura 39 mostra estes espectros.

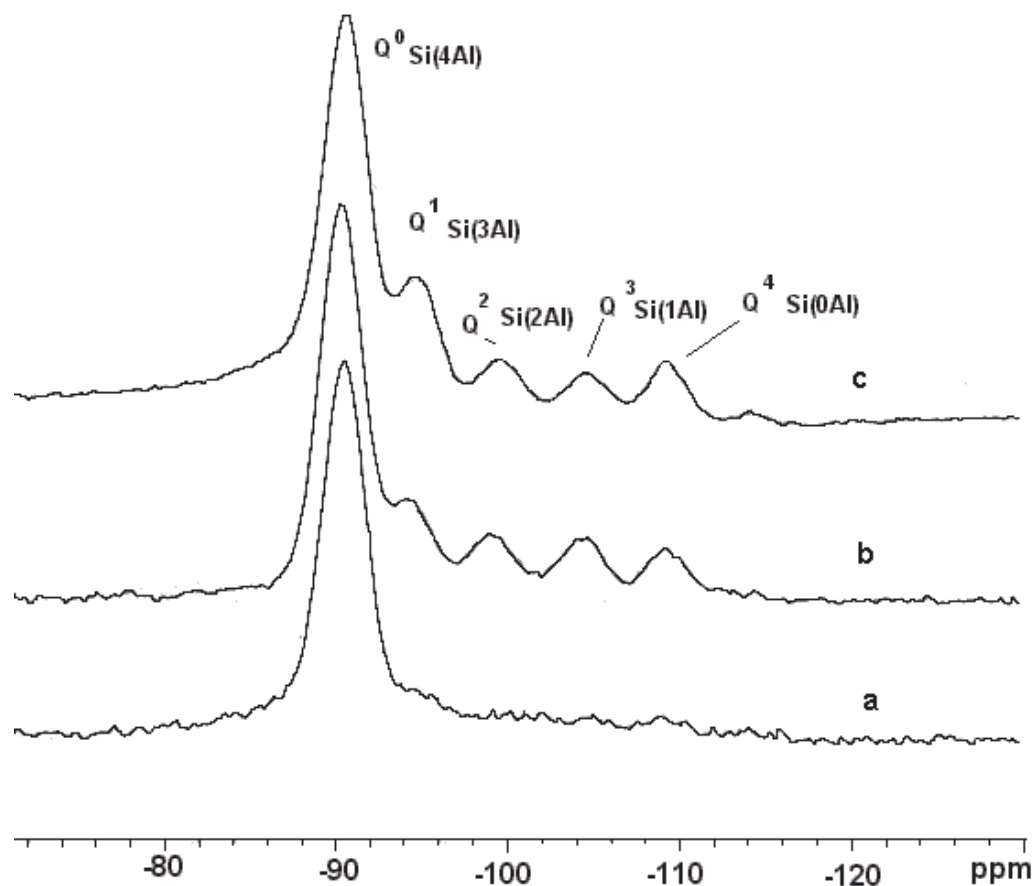


Figura 39: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (a) 24 h (b) 36 h (c) 48 h e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$.

A diferença nos espectros pode ser explicada porque o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico aumenta também a probabilidade de um silício que esteja sendo incorporado à estrutura, ser vizinho de outro silício já inserido formando uma ilha de silício. O espectro de RMN confirma esse fato, principalmente quando se comparam os espectros a e b da Figura 39.

A formação das ilhas de silício depende dos procedimentos de síntese utilizados, o fator que mais se destacou como responsável pela sua formação foi a quantidade de silício inserida no gel de síntese. A literatura confirma que quanto maior é a quantidade de silício inserido no gel de síntese, maior é a ocorrência das

ilhas de silício [1, 22, 29, 32]. A Figura 40 mostra os espectro de RMN de ^{29}Si dos materiais preparados com diferentes quantidades de silício no gel de síntese.

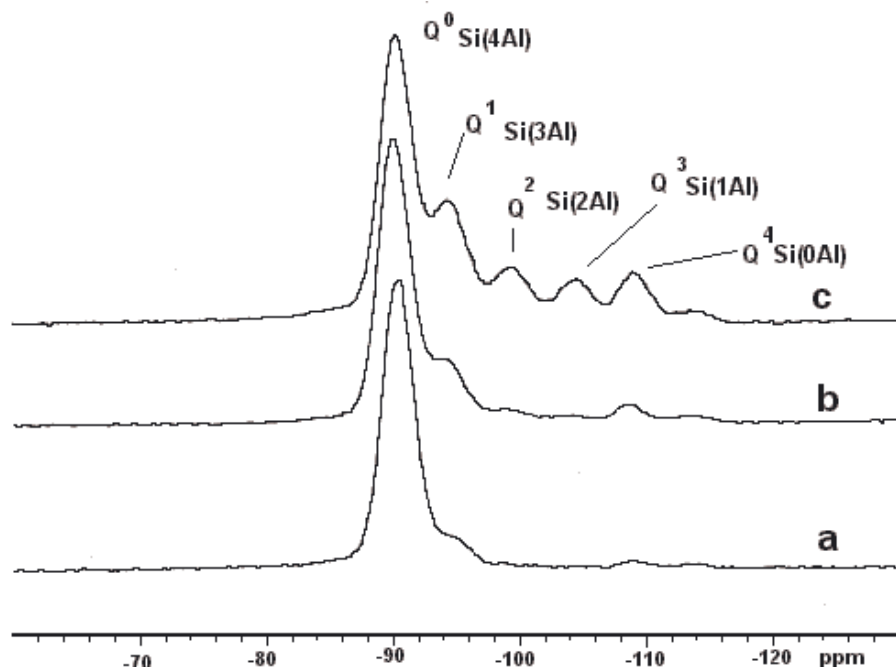


Figura 40: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44: (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ (b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8$ (c) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e 2 h envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.

A amostra que foi preparada com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$, Figura 40, espectro (a) possui estrutura quase que totalmente isenta de ilhas de silício, isso é de extrema importância, porque além dos átomos de silício inseridos na estrutura estarem formando somente sítios de carga, esse material pode apresentar estabilidade térmica maior do que um material rico em ilhas de silício.

Após a calcinação, o pico em $-90,5$ ppm, se desloca para $-89,1$ ppm e o espectro se alarga por inteiro (Figura 41), englobando os sinais referentes aos distintos sítios de silício. Mesmo assim, o sinal referente às ilhas de silício não parece aumentar.

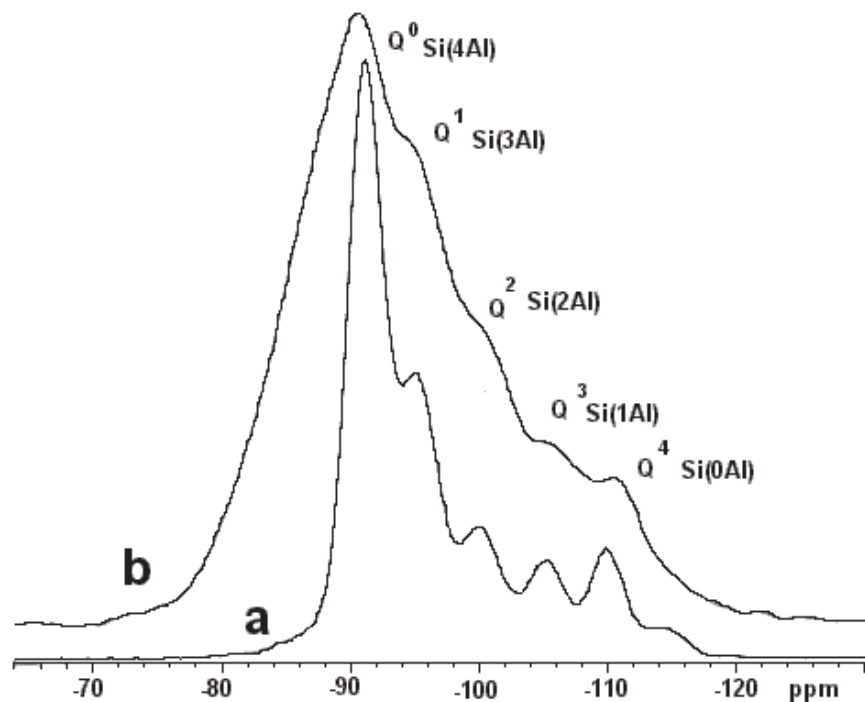


Figura 41: Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si de SAPO-44: (a) recém preparado e (b) calcinado; com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; 2h de envelhecimento, 48 h de tratamento hidrotérmico, diluição 100.

4.4.4. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C .

A cicloexilamina e a n-butilamina líquidas foram analisadas por ressonância magnética nuclear de ^{13}C . A Figura 42 mostra os espectros referentes a estas moléculas e as estruturas com os átomos de carbono identificados.

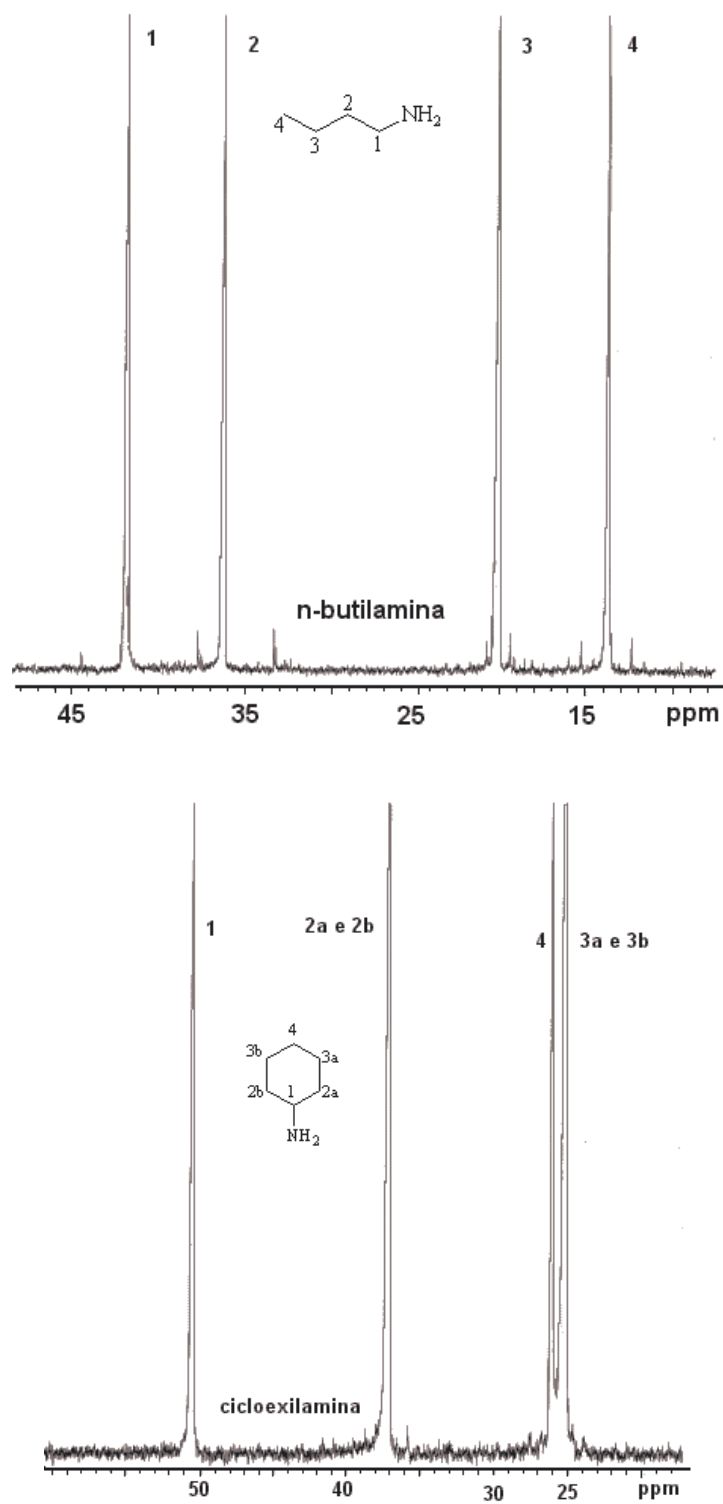


Figura 42: Ressonância magnética nuclear de ^{13}C de n-butilamina e cicloexilamina.

A Figura 43 mostra os espectros da AIPO-kan, SAPO-44 sintetizado a partir da AIPO-kan e SAPO-44 sintetizado pelo método tradicional. Com este arranjo de espectros é possível atribuir os deslocamentos químicos dos carbonos de n-butilamônio e cicloexilamônio no SAPO-44 sintetizado a partir da AIPO-kan (Figura 43b).

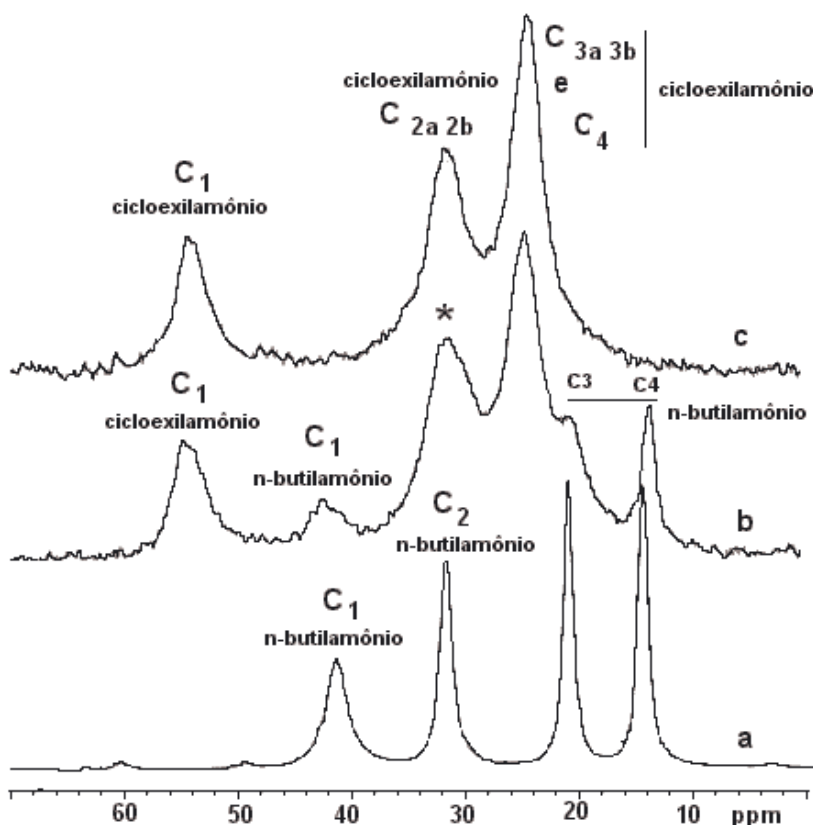


Figura 43: Ressonância magnética nuclear de ^{13}C de (a) AIPO-kan e SAPO-44: (b) sintetizado a partir da ALPO-kan; (c) sintetizado pelo método tradicional.

O sinal indicado com asterisco (Figura 43b) é constituído de C_2 de n-butilamônio e dos $\text{C}_{2a\ 2b}$ do cicloexilamônio.

A Tabela 14 associa os deslocamentos químicos dos carbonos nas duas aminas.

Tabela 14: Deslocamentos químicos referentes aos carbonos das aminas.

Aminas ^a	C ₁ / ppm	C _{2a 2b / 2} / ppm	C _{3a 3b / 3} / ppm	C ₄ / ppm
n-butilamina	41,92	36,25	20,20	13,82
cicloexilamina	50,51	37,15	25,27	26,08
n-butilamônio AIPO-kan	39,58	30,58	20,52	14,34
n-butilamônio SAPO-44	42,74	29,74	20,20	13,21
Cicloexilamônio SAPO-44	54,70	31,44	24,01	

^a Retirado de [78].

O espectro de ¹³C do n-butilamônio ligado à estrutura da AIPO-kan na Figura 43a apresenta valores de deslocamentos químicos menores, para os carbonos 1 e 2 se comparados aos da molécula pura. Estes deslocamentos se devem a efeitos de proteção que a estrutura inorgânica da AIPO-kan exerce sobre estes núcleos.

No SAPO-44 os carbonos 1 das duas moléculas protonadas (n-butilamônio e cicloexilamônio) são mais desprotegidos se comparados com as moléculas puras, enquanto que os demais carbonos referentes às duas moléculas (n-butilamônio e cicloexilamônio) possuem valores de deslocamento químico menores (protegidos) se comparados aos das moléculas no estado líquido.

A Figura 44 apresenta o estudo do tempo de tratamento hidrotérmico do SAPO-44. O sinal (circulo) em 39,6 ppm referente ao C₁ de n-butilamônio ligado a estrutura da AIPO-kan muda de posição com aumento do tempo de tratamento hidrotérmico e conseqüentemente conversão da AIPO-kan em SAPO-44. A mudança de 39,6 para 42,7 ppm indica que o n-butilamônio que já está presente na estrutura da AIPO-kan continua ligado a estrutura do SAPO-44 que vai se formando, portanto, a formação do SAPO-44 não necessariamente se dá com a troca de n-butilamônio por cicloexilamônio.

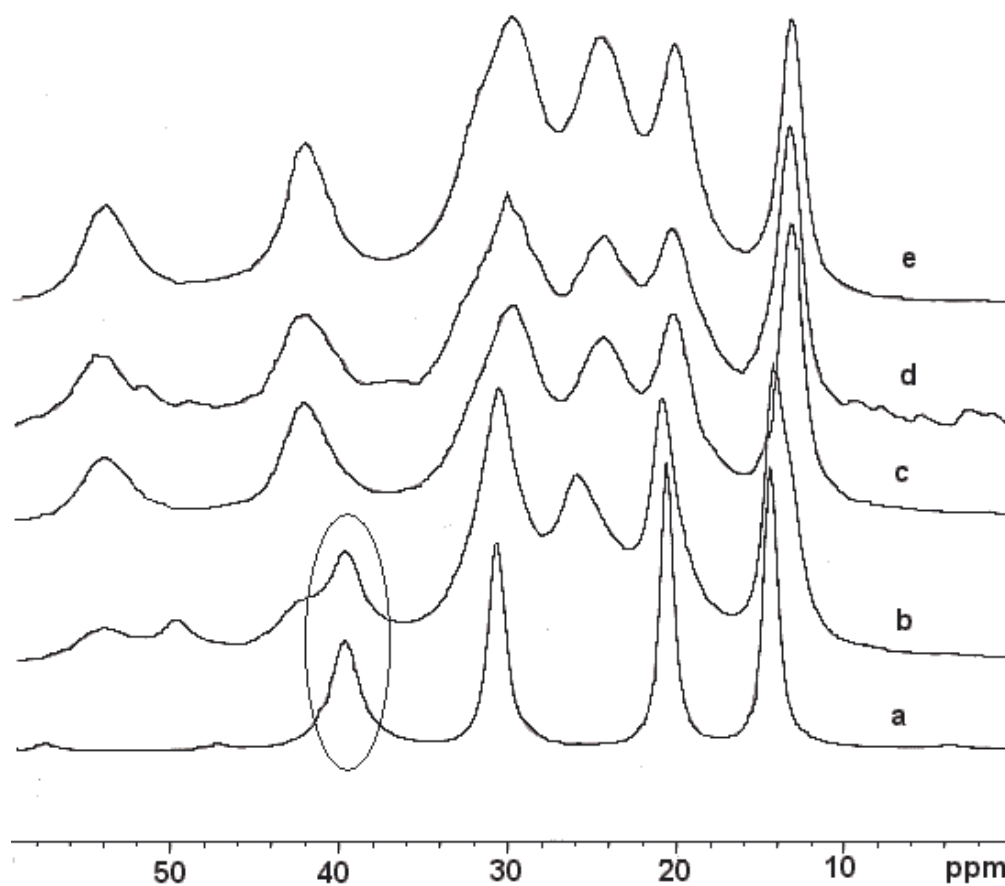


Figura 44: Ressonância magnética nuclear de ^{13}C de (a) AIPO-kan e SAPO-44 em tempos de tratamento hidrotérmico crescentes: (b) 24 h; (c) 36 h; (d) 48 h; (e) 72 h; razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ 2 h de envelhecimento.

O estudo da variação da concentração de cicloexilamina (Figura 45) mostra que à medida que a quantidade deste direcionador aumenta, os sinais indicados por asteriscos que são típicos dele aumentam de intensidade em relação aos do n-butilamônio.

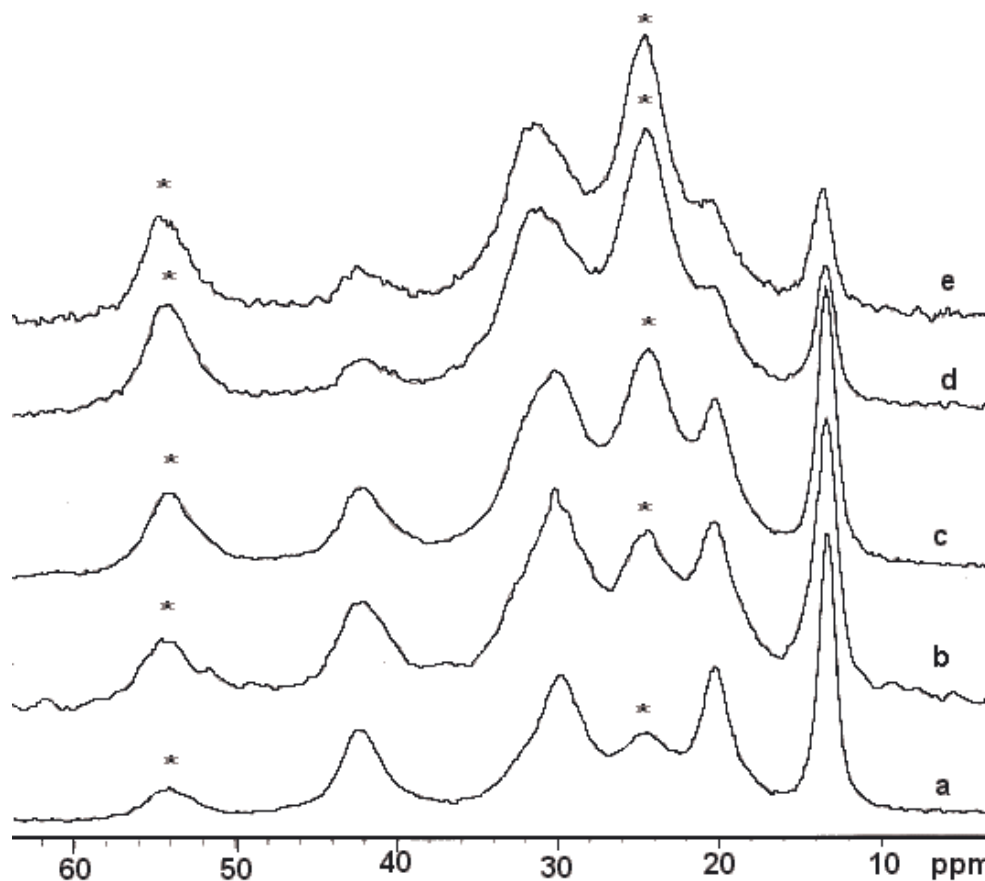


Figura 45: Ressonância magnética nuclear de ^{13}C de SAPO-44: (a) 0,4 CEA; (b) 0,6 CEA; (c) 0,8 CEA; (d) 1,2 CEA; (e) 1,9 CEA; 2 h de envelhecimento, e razões $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Isso indica que a cicloexilamina é gradativamente incorporada à estrutura do material. De fato, estes espectros indicam que os dois íons quaternários de amônio coexistem na estrutura. Nada pôde ser confirmado no que se refere à troca iônica de n-butilamônio por cicloexilamônio.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura do precursor de átomos T, AIPO-kan foi realizada e as imagens mostram que esse material é composto de placas espalhadas aleatoriamente (Figura 46).

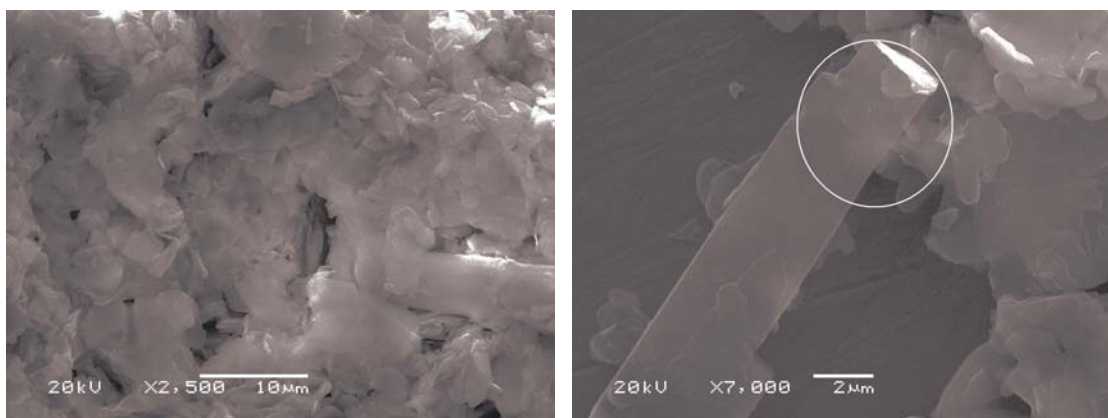


Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura da AIPO-kan.

Nestas imagens, podem ser vistas placas bem definidas do material lamelar, essas placas são tão finas que tornam-se transparentes ao feixe de elétrons (círculo).

De um modo geral todas as amostras de SAPO-44 preparadas pelo tratamento hidrotérmico estático se mostraram bem parecidas entre si e possuem uma faixa de 10 a 20 μm de aresta. A amostra que foi preparada com agitação durante o tratamento hidrotérmico apresenta arestas que variam de 5 a 10 μm . Elas apresentam morfologia de cubos isolados e intercrescidos, algumas amostras apresentaram além de cubos, as mesmas lamina finas do precursor. A Figura 47 mostra a microscopia eletrônica de varredura de algumas amostras que podem representar a maioria das amostras sintetizadas.

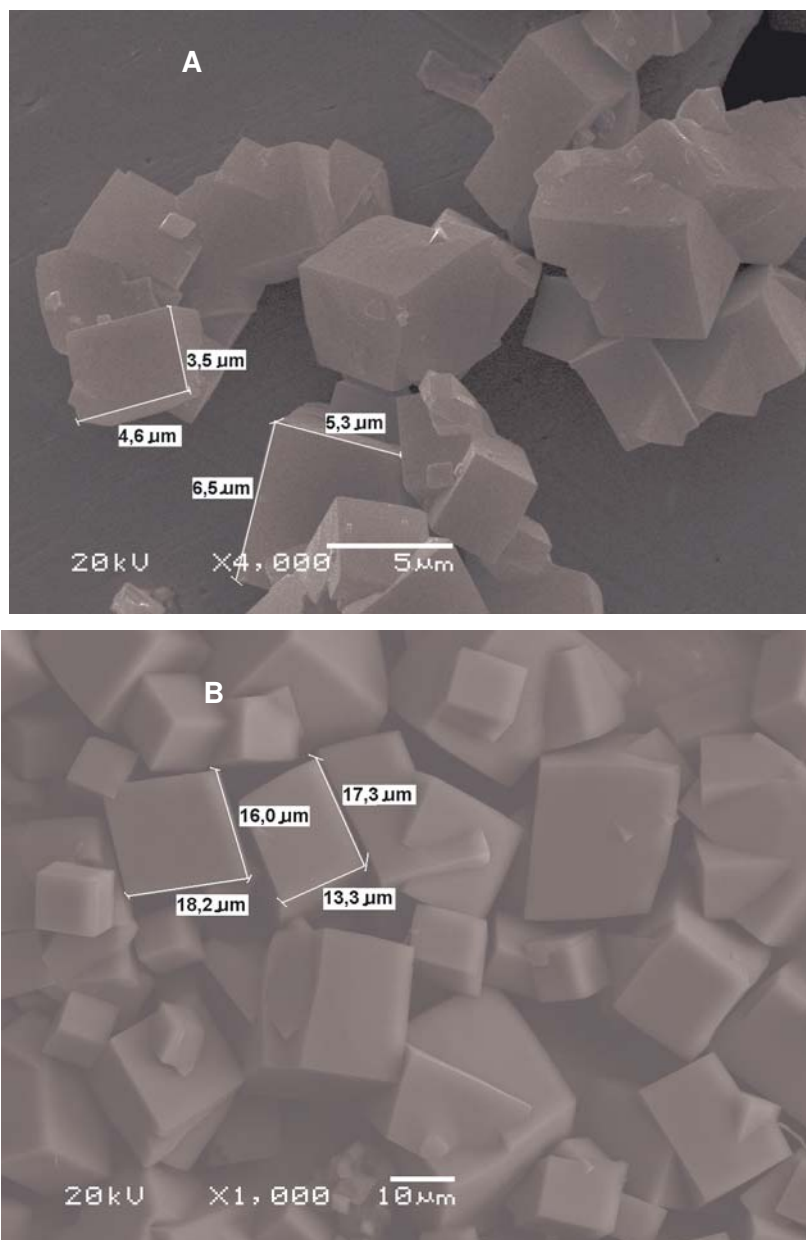


Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura de SAPO-44 recém preparado com (a) agitação no tratamento hidrotérmico e (b) estática; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.

Os SAPO-44 que são preparados pelo método convencional [22], apresentam uma morfologia bem diferente. A morfologia que se encontra normalmente na

literatura é de cubos intercrescidos, formando uma estrutura maior de aproximadamente 100 μm (Figura 4). Comparando a Figura 4 com a Figura 47, pode-se perceber que de um modo geral os cristais cúbicos obtidos pela síntese sob agitação são menores do que os obtidos pelo método tradicional (Figura 47 A). Já os cristais cúbicos obtidos em síntese estática se aproximam em tamanho, entretanto as estruturas maiores de cristais intercrescidos são menores do que os obtidos pelo método tradicional.

Alguns procedimentos realizados levaram a uma mistura de AlPO-kan e de SAPO-44. A morfologia do SAPO-44 mostra-se sensível apenas à diluição já quantidade de silício e a quantidade de direcionador inserido no gel não mostraram significativa influência na morfologia dos cristais formados. A Figura 48 apresenta imagens do SAPO-44 sintetizado em diferentes diluições.

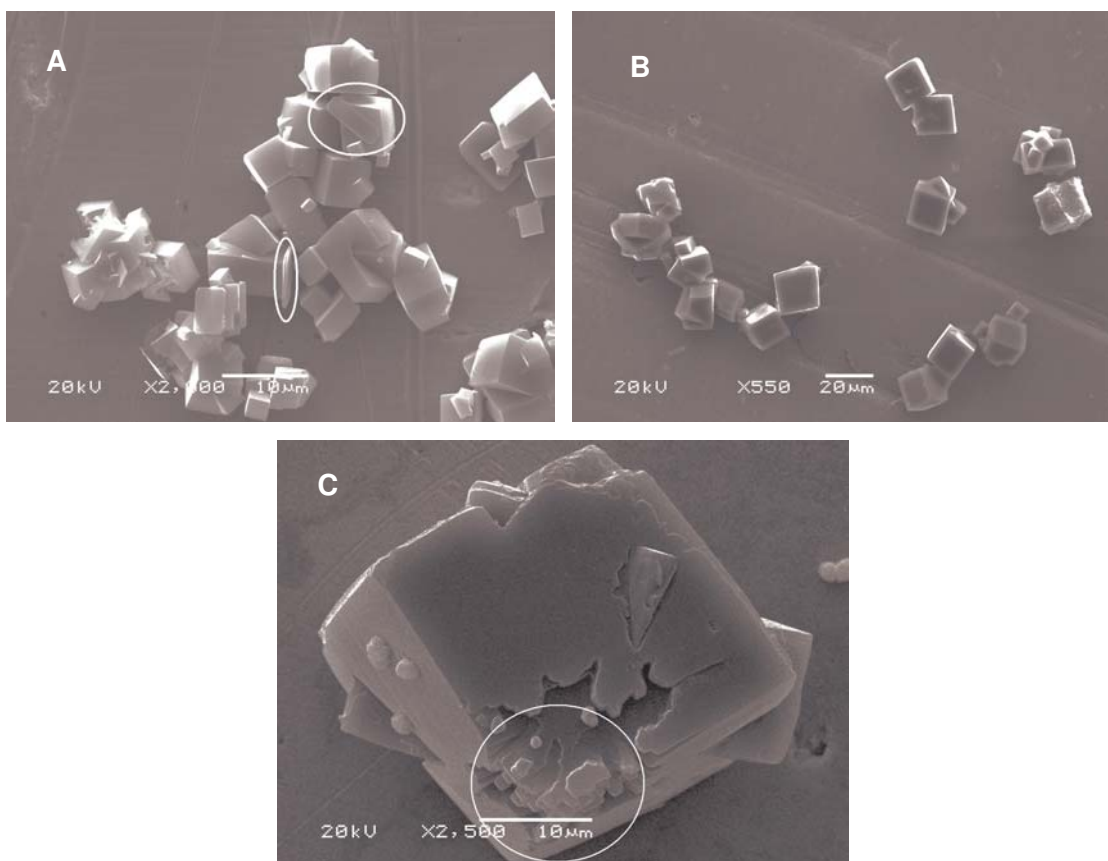


Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura de SAPO-44: (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ e (c) $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.

A ocorrência de laminas finas (círculos) se dá em diluições baixas (Figura 48 a), mas a maioria dos cristais formados é de cubos intercrescidos com arestas de 5 a 10 μm . O SAPO-44 que foi sintetizado com a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ (Figura 48 b) apresenta uma morfologia apenas de cubos intercrescidos com arestas de aproximadamente 20 μm . A amostra que foi preparada com diluição de $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ (Figura 48 c) apresenta cubos com aproximadamente 20 μm , que parecem ser formados de blocos de construção menores, o círculo na Figura 47 c mostra uma parte do cristal que ilustra este fato.

O SAPO-44 foi calcinado como descrito no item 3.3.1. A Figura 49 mostra uma imagem do SAPO-44 calcinado.

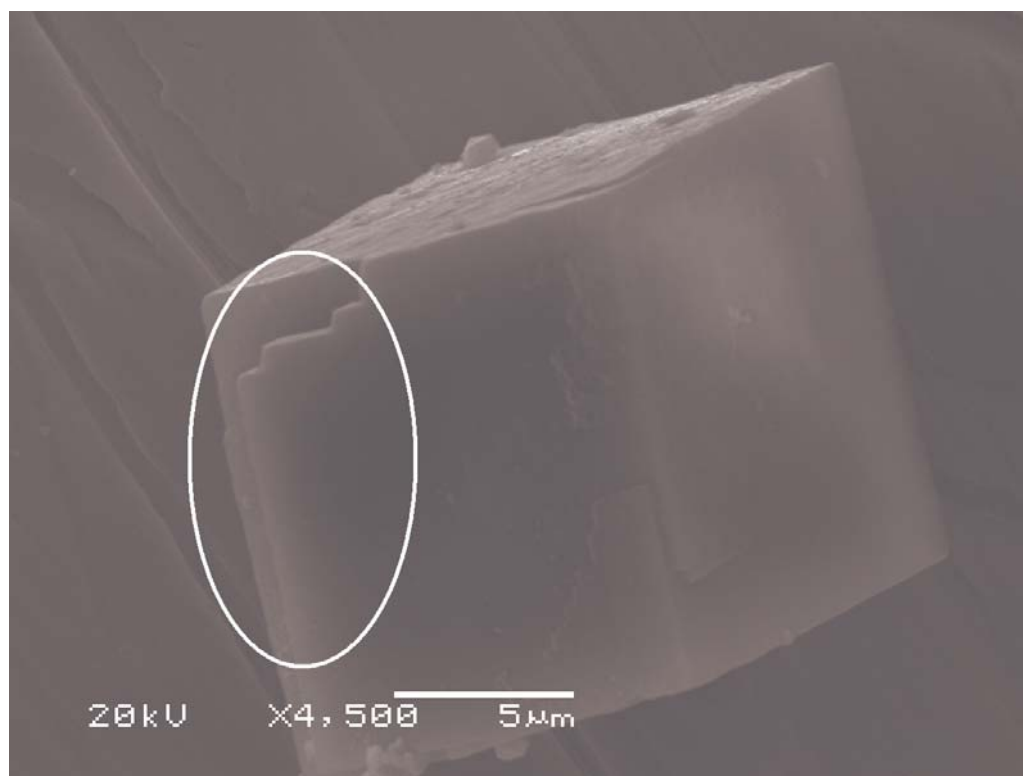


Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura de SAPO-44 calcinado com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8$; $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$; 2 h de envelhecimento e 48 h de tratamento hidrotérmico.

A calcinação do SAPO-44 não afetou a morfologia do material que continua apresentando cristais cúbicos. Porém, os cristais recém preparados (Figura 48) e

calcinados parecem ser formados por placas mais finas que se organizam para formar um cristal cúbico maior. Os círculos nas imagens destacam esta observação. Estes cristais cúbicos por serem formados de placas empilhadas podem apresentar mecanismos de difusão de reagentes e produtos mais facilitada ou apresentar uma melhor performance em qualquer efeito que dependa da transferência de massa nos cristais.

5. CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que a peneira molecular SAPO-44 pode ser preparada a partir de AIPO-kan como fonte de fósforo e alumínio simultaneamente. Uma razão mínima de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,49$ na estrutura do SAPO-44 é necessária para formação do cristal. Entretanto a relação mínima de silício que deve conter no gel para a total conversão do precursor lamelar em SAPO-44 corresponde à $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$; menores concentrações de silício fazem com que parte da AIPO-kan não reaja e maiores concentrações causam o aparecimento de ilhas de sílica. Duas horas de envelhecimento são suficientes para homogeneização do gel, mas tempos maiores são necessários para misturas reacionais de maiores massas. Todas as diluições estudadas, garantiram a não contaminação do produto final com outras fases porém maiores diluições causam a formação de materiais menos cristalinos. Um mínimo de $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,4 é necessário para formação da fase chabazítica, mas somente com $\text{CEA}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ o SAPO-44 foi obtido como única fase.

As características físico-químicas do material obtido são muito semelhantes àquelas do SAPO-44 preparado de maneira convencional. A diferença marcante entre os dois materiais é a sua morfologia; o SAPO-44 da preparado a partir da AIPO-kan apresenta-se com uma morfologia de cubos na maioria das amostras e lâminas em diluições de 25. A diferença na ordem do tamanho dos cristais formados é de cerca de dez vezes menor do que os cristais de SAPO-44 preparado de modo convencional.

Um outro aspecto a destacar é que a concentração de ilhas de silício formadas no SAPO-44 preparado a partir da ALPO-kan é menor do que no SAPO-44

preparado de maneira tradicional, com a mesma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Isto garante características de acidez e estabilidade térmica.

6. PROPOSTAS FUTURAS

A próxima etapa deste trabalho consiste na caracterização dos SAPO-44 sintetizados por espectroscopia na região do infravermelho utilizando moléculas sondas a fim de identificar e quantificar os tipos de sítios ácidos destes materiais. Além disso, devem ser realizados testes catalíticos com estes materiais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Huang, D. Machado, C. W. Kirby, *J. Phys. Chem., B* 108 (2004) 1855.
- [2] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5963.
- [3] R. M. Milton, U. S. Patent 2.882.243, 1959, e R. M. Milton, U. S. Patent 2.882.244 (1959).
- [4] D. W. Breck, U. S. Patent 3.130.007 (1964).
- [5] L. B. Sand, U. S. Patent 3.436.174 (1969).
- [6] R. L. Wadlinger, G. T. Keer, E. J. Rosinski, U. S. Patent 3.08.069 (1967).
- [7] R. J. Argauer, G. R. Landolt, U. S. Patent 3.702.886 (1972).
- [8] R. W. Grose, E. M. Flanigen, U. S. Patent 4.061.724 (1977).
- [9] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messing, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- [10] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, U. S. Patent 4.310.440, (1982).
- [11] S. Cheng, J. Tzeng, B. Hsu, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1788.
- [12] H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2nd Edition, Elsevier: Amsterdam, (2001).
- [13] International Patent, Exxon Mobil, WO 00/75072 A1.
- [14] International Patent, Exxon Mobil, WO 02/26677 A2.
- [15] R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, US Patent 4.440.371 (1984).
- [16] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *New Developments in Zeolites Technology*; Y. Murakami, A. Iijima, J. Ward, Kodansha: Tokyo (1986), p 103.
- [17] Z. Olender, D. Goldfarb, J. Batista, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 1106.
- [18] S. Hočevar, J. Batista, V. Kaučič, *J. Catal.*, 139 (1993) 351.
- [19] Q. Gao, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27 (1999) 75.

-
- [20] U. Lohse, B. Parlitz, D. Muller, E. Schreier, R. Bertram, R. Fricke, *Microporous Mater.* 12 (1997) 39.
- [21] U. Lohse, A. Brücker, E. Schreier, R. Bertram, J. Jänchem, R. Fricke, *Microporous Mater.*, 7 (1996) 139.
- [22] S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, D. K. Chakrabarty, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 4878.
- [23] D.B Akolekar, *J.Catal.*, 144 (1993) 148.
- [24] B.M. Lok, B.K Marcus, E.M. Flanigen, Eur. Patent, 121.232 (1987).
- [25] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37 (1988) 13.
- [26] D.B. Akolekar, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90 (1994) 1041.
- [27] D.B. Akolekar, S. Bhargava, K. Fogar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94 (1997) 55.
- [28] D.B. Akolekar, *Appl. Catal.* 171 (1998) 261.
- [29] P. P. Man, M. Briend, M. J. Peltre, A. Lamy, P. Beaunier, D. Barthomeuf, *Zeolites*, 11 (1991) 563.
- [30] T. Inui, S. Phatansri, H. J. Matsuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 205.
- [31] A. M. Prakash, S. Unnikrishnan, K. V. Rao, *App. Catal. A: General*, 110 (1994) 1.
- [32] D. B. Akolekar, S. K. Bhargava, J. Gorman, P. Paterson, *Coll. Surf.* 146 (1999) 375.
- [33] C.S. Cundy, B.M. Lowe, D. M. J. Sinclair, *Faraday Disc.* 95 (1993) 225.
- [34] U. Lohse, B. Parlitz, B. Altrichter, K. Jancke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91 (1995) 1155.
- [35] F. Di Renzo, *Catal. Today*, 41 (1998) 37.
- [36] E. F. Freund, *J. Crystal Growth*, 34 (1976) 11.
- [37] N. N. Feoktistova, S. P. Zhdanov, W. Lutz, M. Bülow, *Zeolites*, 9 (1989) 136.

-
- [38] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 191.
- [39] I. M. Dahl, R. Wendelbo, A. Andersen, D. Akporiaye, H. Mostad, T. Fuglerud, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 171.
- [40] F. Feng, K. J. Balkus Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 69 (2004) 85.
- [41] G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Microporous Mater.*, 11 (1997) 45.
- [42] G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Micropor. Mesopor Mater.* 22 (1998) 57.
- [43] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988.
- [44] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 1535.
- [45] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 680.
- [46] S. Inagaki, Y. Yamada, Y. Fukushima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 109.
- [47] J.S. Dailey, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 4 (1992) 855.
- [48] K. Kosuge, A. Tsunashima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2427.
- [49] K. Kuroda, *J. Porous Mater.* 3 (1996) 107.
- [50] U. Brenn, W. Schwieger, H.G. Karge, in: *Proc. 12th Inter. Zeolite Conf.*, Baltimore, USA (1999) p. 847.
- [51] P.J. Hogan, *UK Patent Appl.* 2.125.390A (1983).
- [52] S.I. Zones, US Patent 4.626.421 (1986).
- [53] S.I. Zones, US Patent 4.676.958 (1987).
- [54] S.I. Zones, US Patent 4.689.207 (1987).
- [55] G. Pál-Borbély, A. Szegedi, H.K. Beyer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35–36 (2000) 573.
- [56] G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 383.

-
- [57] G. Onyestyak, G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 43 (2001) 73.
- [58] S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pál-Borbély, R. Magdolna, H.K. Beryer, *Adv. Mater.* 8 (1996) 759.
- [59] M. Salou, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, P. Nair, K. Maeda, S. Niwa, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2125.
- [60] M. Salou, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, P. Nair, K. Maeda, S. Niwa, *Mol. Crys. Liquid Crys. Sci. Tech. Section A: Mol. Crys. Liquid Crys.* 322 (1998) 141.
- [61] Y. Ko, S.J. Kim, M.H. Kim, J.H. Park, J.B. Paris, Y.S. Uh, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 213.
- [62] M. Salou, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, F. Kooli, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2587.
- [63] Y. Ko, M.H. Kim, S.J. Kim, Y.S. Uh, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001) 392.
- [64] Y. Kiyozumi, M. Salou, F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142A (2002) 231.
- [65] A. Araya, B.M. Lowe, *J. Chem. Res.*, 23 (1985) 192.
- [66] P. A. Jacobs, J.A. Martens, J. Weitkamp, H. K. Beyer, *Faraday Disc.*, 72 (1981) 353.
- [67] P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 33 (1987) 150.
- [68] F.J. van der Gaag, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Appl. Catal.*, 17 (1986) 261.
- [69] F. Gatti, E. Morreti, M. Padovan, M. Solari, V. Zamboni, *Zeolites*, 6 (1996) 312.
- [70] F. Feng, K.J. Balkus Jr., *J. Porous Mater.*, 10 (2003) 235.
- [71] S.I. Zones, *Zeolites*, 9 (1989) 458.
- [72] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd Edition, p. E-4.
- [73] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*, 2nd Edition (1996) p. 74.
- [74] E. M. Flanigen, H. Khatami, *Molecular Sieve Zeolites-I; Advances in Chemistry*, Ed. Robert F. Gould, 101 (1971) 201.
- [75] S. Gontier, A Tuel, *Zeolites*, 16 (1996) 184.

-
- [76] A. J. H. P. Van der Pol, J. H. C. Van Hoof, *Appl. Catal.*, 92 (1992) 93.
- [77] Ø. B. Vistad, D. E. Akporiaye, K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 12437.
- [78] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. *Tables of spectral data for structure of organic compounds*. 2nd Edition, (1983), pag. c176 e c175.