

Maria Luiza S. Corrêa

Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - Campus Universitário de Ondina - 40170 - 290 - Salvador - BA

Martin Wallau e Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - 6154 - 13083 - 970 - Campinas - SP

Recebido em 26/12/94; aceito em 19/10/95

AIPO - TYPE ZEOLITES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES. AIPO are zeolitic aluminophosphates first prepared by Union Carbide in the beginning of 1980. This review presents a comprehensive summary of the structure, synthesis and characterization of these new zeolites. Incorporation of Si and other representative and transition metals into the zeolitic structure is easy to achieve, giving new selective catalysts. Special emphasis is given to reactions of these new metal containing zeolitic aluminophosphates.

Keywords: aluminophosphates; silicoaluminophosphates; metalloaluminophosphates

INTRODUÇÃO

O termo zeólita tal como inicialmente usado, se refere à denominação comum aos silicatos hidratados de alumínio contendo um ou mais metais alcalinos ou alcalino terrosos¹. No entanto, este termo atualmente é aplicado a um grande número de minerais cristalinos, naturais ou sintéticos, com características estruturais semelhantes aos aluminossilicatos.

As zeólitas apresentam estrutura cristalina altamente ordenada, formada por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = \text{Si}$, Al e outros) unidos por átomos de oxigênio comuns. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares cujo diâmetro depende do tipo de zeólita².

Quando aquecidas rapidamente a altas temperaturas, a estrutura das zeólitas entra em colapso e se observa um entumescimento causado pela evaporação da água adsorvida. Devido a esta propriedade, o nome zeólita foi criado a partir de duas palavras gregas: $\zeta\epsilon\iota\nu$ (ebulir) e $\lambda\iota\theta\omicron\sigma$ (pedra)³. Aquecidas lentamente, as zeólitas podem ser desidratadas sem destruição da estrutura, de forma que o sistema de poros se torna acessível a outras moléculas, permitindo seu uso como adsorvente e como catalisador.

As zeólitas são sólidos microporosos cujo diâmetro de poro depende do número de tetraedros no anel e são classificadas como poros pequenos, médios ou grandes⁴. As zeólitas A, por exemplo, de poros pequenos, apresentam oito tetraedros formando um anel com diâmetro de 4,1 Å (figura 1a). Poros médios são observados nas zeólitas ZSM-5, com sistema de canais formados por anéis de 10 membros, com poros tubulares elipsoidais de diâmetro de 5,5 Å x 5,6 Å (figura 1b). Zeólitas Y apresentam poros grandes, com canais de 7,4 Å de diâmetro, formados por 12 tetraedros de SiO_4 (figura 1c)⁵ e cavidades de 13,7 Å de diâmetro. Recentemente, foi preparado um aluminofosfato denominado VPI-5, com canais extra grandes formados por anéis de 18 membros e 12,0 Å de diâmetro (figura 1d)⁶ e um galofosfato denominado cloverita, com canais formados por anéis de 20 membros e 13 Å, e cavidades de 29 a 30 Å de diâmetro⁷.

A síntese das primeiras zeólitas se deu entre o final dos anos 40 e o início dos anos 50 por Breck e colaboradores⁸ nos laboratórios da Union Carbide, quando foram preparados aproximadamente vinte diferentes tipos de aluminossilicatos. As primeiras zeólitas sintéticas usadas industrialmente foram as do tipo A e X, ricas em alumínio, sintetizadas por Milton⁹.

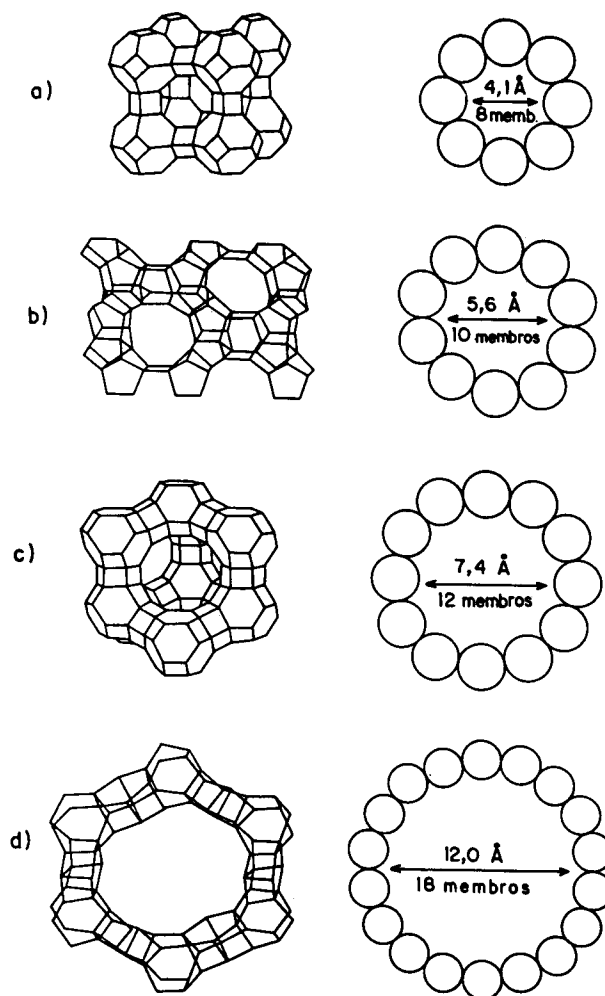


Figura 1. Estruturas das zeólitas: a) A, b) ZSM-5, c) Y, d) VPI-5⁵.

Durante os anos 50 e 60 foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y e a mordenita de poros grandes chamada Zeolon¹⁰. Com a ajuda de *templates*, geralmente uma amina, sal ou hidróxido de

amônio quaternário, usados como agente direcionador de estrutura, foram sintetizadas, no fim dos anos 60 e durante os anos 70, nos laboratórios da Mobil Research and Development, zeólitas com novas estruturas, não conhecidas na natureza, como a ZSM-5¹¹. O uso de *templates* permitiu a incorporação de teores maiores de silício. A eliminação total de alumínio levou à síntese de zeólitas chamadas silicalitas¹².

No final dos anos 70, a Union Carbide traçou uma estratégia, baseada no estudo da estrutura dos óxidos cristalinos, para a síntese de novas famílias de peneiras moleculares além dos conhecidos aluminossilicatos e silicalitas. Os primeiros elementos estudados foram alumínio e fósforo, resultando na síntese dos aluminofosfatos (AIPO) por Wilson e colaboradores¹³. A introdução de silício na estrutura dos AIPO resultou na formação dos silicoaluminofosfatos (SAPO) em 1984¹⁴, e a introdução de metais na estrutura destes compostos produziu os chamados metaloaluminofosfatos (MeAIPO) e metalossilicoaluminofosfatos (MeSAPO)¹⁵, onde foram incorporados metais como Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺,³, Co²⁺, e Zn²⁺. Vários outros metais têm sido incorporados nos MeAIPO e MeSAPO como Ti, V, Cr, Ni, Cu, Ga, In, Sn, Pt.

O tipo de estrutura é indicado por um número inteiro que segue o acrônimo, como por exemplo SAPO-5, indicando a mesma estrutura do AIPO-5. O número da estrutura é arbitrário, não tendo relação com os números usados em literatura anterior, como por exemplo ZSM-5, e somente identifica estruturas encontradas nas zeólitas do tipo AIPO.

A IUPAC e a IZA (International Zeolite Association) recomendam a classificação das estruturas zeolíticas por um código mnemônico de três letras, por exemplo, AFI (AIPO Five). O tipo de estrutura é independente da composição elementar e da distribuição dos possíveis átomos incorporados (Si, Al, P, Ga, etc)¹⁶.

Embora zeólitas baseadas em aluminossilicatos como a FAU e a MFI sejam bastante conhecidas dos pesquisadores brasileiros, as do tipo AIPO são menos estudadas^{17,18,19}. Por isso queremos demonstrar neste trabalho o potencial destas zeólitas, principalmente do ponto de vista da catálise.

Aluminofosfatos (AIPO)

Os AIPO, caracterizados por uma razão Al/P igual a 1, exibem uma ampla diversidade de estruturas, dentre as quais algumas semelhantes aos aluminossilicatos de estrutura ERI e SOD, e as novas estruturas AFI, AEL, AST, ATT e VFI¹⁵ (tabela 1).

Apresentam estruturas tridimensionais neutras, formadas por tetraedros AlO₄ e PO₄ alternados, não possuindo, portanto, capacidade de troca iônica. Apesar de terem estruturas eletricamente neutras, exibem propriedades fracamente ácidas²⁰, pois os sítios ácidos resultam apenas dos defeitos da estrutura.

A composição expressa como óxido é representada por xR.Al₂O₃.P₂O₅.yH₂O onde R é o *template*. Calcinação a temperaturas em torno de 400 a 600°C remove o *template* e a água, e produz peneiras moleculares microporosas. A maioria destes compostos apresenta boa estabilidade térmica e superfície hidrofílica. O volume de poro varia entre 0,04 e 0,35 cm³g⁻¹, e o diâmetro de 3 a 12 Å¹⁵.

Silicoaluminofosfatos (SAPO)

Embora os AIPO sejam compostos com boa estabilidade térmica, sua fraca acidez impede seu uso como catalisadores ácidos. Muitas tentativas têm sido feitas no sentido de aumentar a acidez dos AIPO através da introdução de heteroátomos. Quando o heteroátomo é o silício, tem-se os SAPO. Na incorporação de silício, dois mecanismos são observados²¹: (a) a substituição de fósforo por silício e (b) a substituição simultânea de um átomo de alumínio e um de fósforo por dois átomos de silício. A carga líquida resultante de cada substituição seria de -1 e 0, respectivamente.

Os SAPO apresentam diversidade estrutural e variação na composição. Entre as estruturas apresentadas, encontram-se algumas semelhantes aos aluminossilicatos, como as estruturas CHA, LEV, FAU, ERI, SOD e LTA; semelhantes aos aluminofosfatos AFI, AEL, AST, ATO e VFI; e ainda as novas estruturas AFR e AFO (tabela 1). A composição é representada por 0-0,3R.xSiO₂.yAl₂O₃.zP₂O₅.

Quanto à estabilidade térmica e ao tamanho de poro, as características dos SAPO são semelhantes às dos AIPO, sendo que a hidrofiliabilidade pode variar de moderada a alta. Apresentam propriedades que variam de levemente a fortemente ácidas, dependendo da quantidade de silício, do tipo de estrutura e do mecanismo de substituição¹⁵.

Metaloaluminofosfatos (MeAIPO) e Metalossilicoaluminofosfatos (MeSAPO)

Para aumentar a acidez de Brønsted e a atividade catalítica dos aluminofosfatos, tem sido tentada não apenas a substituição

Tabela 1. Significado dos códigos IZA e características dos AIPO e SAPO.

código IZA	significado	nº membros/diâmetro(Å)	templates
AEL	AIPO eleven	10 (3,9 x 6,3*)	n-dipropilamina
AET	AIPO eight	14 (7,9 x 8,7*)	n-dipropilamina
AFI	AIPO five	12 (7,3*)	n-tripropilamina
AFO	AIPO forty one	10 (4,3 x 7,0*)	n-dipropilamina
AFR	AIPO forty	12 (6,7 x 6,9*) 8 (3,7*)	tetrapropilamônio
AFY	AIPO fifty	12 (6,1*) 8 (4,0 x 4,3**)	n-dipropilamina
AST	AIPO sixteen	6 (3,0*)	quinuclidina
ATN	AIPO thirty nine	8 (4,0*)	n-dipropilamina
ATO	AIPO thirty one	12 (5,4*)	n-dipropilamina
ATS	AIPO thirty six	12 (6,5 x 7,5*)	n-tripropilamina
ATT	AIPO twelve-tamu	8 (4,2 x 4,6*) 8 (3,8 x 3,8*)	tetrametilamônio
CHA	Chabasita	8 (3,8 x 3,8****)	tetraetilamônio
ERI	Erionita	8 (3,6 x 5,1****)	quinuclidina
FAU	Faujasita	12 (7,4****)	TPA + TMA
GIS	Gismondina	8 (3,1 x 4,5****) 8 (2,8 x 4,8****)	n-dipropilamina
LEV	Levyna	8 (3,6 x 4,8**)	quinuclidina
LTA	Linde tipo A	8 (4,1****)	tetrametilamônio
SOD	Sodalita	6 (3,0*)	tetrametilamônio
VFI	Virginia five	18 (12,1*)	n-dipropilamina

O número de asteriscos indica canais uni, di ou tridimensionais.

isomórfica do fósforo pentavalente pelo silício tetravalente, mas também a substituição do alumínio trivalente por cátions metálicos, formando os metaloaluminofosfatos (MeAlPO) e os metalossilicoaluminofosfatos (MeSAPO). O metal pode estar na forma divalente (Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Sn), trivalente (Cr, Fe) ou tetravalente (V, Ti). Apresentam uma diversidade de tipos de estruturas cristalinas, que incluem topologia semelhante aos aluminossilicatos, como as estruturas ERI, SOD, CHA, LEV, FAU e GIS; aos AlPO, como as estruturas AFI, AEL, AST, ATO e VFI; aos SAPO, como as estruturas AFO e ainda as novas estruturas ATS, ATN e AFY (tabela 1). A composição varia dentro da fórmula geral $0-0,3R \cdot xM_2O_n \cdot yAl_2O_3 \cdot zP_2O_5$, onde n representa a valência do metal. O tamanho de poro, volume de poro e hidrofiliidade da superfície dos MeAlPO são similares aos descritos para os SAPO. A estabilidade térmica destes materiais é um pouco menor do que a dos AlPO e SAPO²⁰.

Acredita-se que nos MeAlPO e MeSAPO, os metais di e trivalentes substituem o Al. Esta substituição do alumínio trivalente pelo metal divalente levaria a uma carga líquida negativa, enquanto o trivalente resultaria numa carga neutra. Os metais tetravalentes substituem o silício. Aqueles que possuem carga negativa apresentam propriedades de troca iônica e potencial para acidez de Brønsted. Apresentam propriedades ácidas que variam de fraca a forte, determinadas pelo metal e tipo de estrutura¹⁵. A incorporação de metais de transição com número de oxidação variável, como por exemplo Ti, V, Cr, Co, resulta não somente em catalisadores ácidos, mas também em catalisadores ativos para reações redox²².

SÍNTESE

Muitos dados têm sido compilados por vários grupos de pesquisa a respeito das condições de síntese que levam a um aluminofosfato específico. No entanto, pouco se sabe a respeito do mecanismo de formação destas zeólitas. A rápida formação dos produtos sob condições hidrotérmicas dificulta a detecção dos intermediários de síntese.

Aluminofosfatos (AlPO)

Geralmente a síntese segue os seguintes passos²³:

- dispersão da fonte de alumínio, suspensa em água, em quantidade equimolar de ácido fosfórico diluído, para obter o gel AlPO;
- envelhecimento do gel (à temperatura ambiente);
- adição de um *template* orgânico (esta mistura é chamada de gel precursor);
- envelhecimento do gel precursor, se necessário;
- tratamento hidrotérmico do gel precursor em autoclave (100 a 200°C de 4 a 48 h);
- calcinação para remoção do *template* (400 a 600°C).

A escolha da fonte de alumínio usada na síntese é de fundamental importância para os fenômenos de nucleação e crescimento dos cristais, e para a pureza de fases do AlPO. As duas fontes mais usadas são a pseudoboemita e o alcóxido.

O *template* orgânico exerce papel importante na síntese dos aluminofosfatos, embora recentemente tenha sido descrita a síntese de um AlPO sem a presença destas substâncias²⁴. Ainda não há um consenso entre os pesquisadores sobre o mecanismo envolvido, mas acredita-se que o *template* forme clatratos durante o crescimento dos cristais, preenchendo os vazios da estrutura. Estas espécies parecem controlar a velocidade de crescimento e a estabilidade das estruturas formadas. Várias aminas primárias, secundárias, terciárias e cíclicas, e hidróxidos ou sais de amônio quaternário têm sido usados como *template* (tabela 1). No entanto, o controle da estrutura formada é determinado também por outras variáveis de síntese como temperatura, composição molar do gel, pH, tempo de envelhecimento e agitação.

Silicoaluminofosfatos (SAPO)

Na síntese destes materiais, silício pode ser incorporado com a introdução do seu óxido no gel precursor, geralmente na forma de Aerosil 200, durante a síntese hidrotérmica. No entanto, a elevada acidez do material formado pode dificultar a dessorção do *template* orgânico durante a ativação térmica, resultando no bloqueio dos poros por coque²⁵. Por este motivo, um método alternativo é a introdução de silício pós-síntese, através de tratamento do AlPO com SiCl₄ gasoso. Existe controvérsia a respeito da real incorporação de silício ao AlPO-5 (AFI), o aluminofosfato mais usado neste estudo, mas acredita-se que ambos os métodos levem à substituição do fósforo por silício²⁶, introduzindo carga negativa na estrutura, gerando sítios ácidos de Brønsted por protonação.

Metaloaluminofosfatos (MeAlPO) e Metalossilicoaluminofosfatos (MeSAPO)

A síntese das zeólitas tipo MeAlPO e MeSAPO é geralmente efetuada da seguinte maneira: à fonte de alumina dispersa em água é misturado ácido ortofosfórico diluído e, então, adicionada uma solução aquosa contendo o sal do metal, geralmente na forma de acetato, sulfato ou cloreto²⁷. Em seguida é adicionado o *template*. Na síntese dos MeSAPO, é adicionada também uma fonte de silício. Esta mistura é então tratada como descrito para AlPO. As condições exatas de temperatura e tempo dependem do metal, do *template* e do tipo de estrutura desejada.

Recentemente foi realizada por nosso grupo a síntese de MeAlPO-VFI com Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe e Co¹⁹. Estas pe-neiras moleculares foram preparadas a partir de géis contendo pseudoboemita, ácido fosfórico, uma fonte dos metais de transição e um *template* (dipropilamina, DPA). Os géis foram preparados com a seguinte composição molar: Al₂O₃ : P₂O₅ : DPA : 0,02Me : 40 H₂O. A cristalização foi feita em autoclaves de aço revestidas com poli(tetrafluoroetileno) sob pressão hidrostática, aquecidas a 413 K por 3,5 h.

CARACTERIZAÇÃO

A síntese e modificação das zeólitas devem ser acompanhadas por uma caracterização físico-química bastante completa, uma vez que a presença de impurezas amorfas ou cristalinas pode alterar suas propriedades. As técnicas de análise clássicas usadas na caracterização de zeólitas são a difração de raios X, a espectroscopia na região do infravermelho, a adsorção física de gases e a microscopia eletrônica de varredura. Recentemente, tem aumentado o uso de ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁹Si, ²⁷Al, ³¹P e ¹H. O estudo das propriedades térmicas também é elucidativo na caracterização das zeólitas. Fluorescência de raios X e espectroscopia de absorção atômica são geralmente usadas na análise da composição elementar.

Difração de raios X (DRX)

Esta técnica é usada de forma qualitativa na identificação das formas cristalinas, e quantitativa para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros da célula unitária². O estudo do mecanismo de nucleação e cristalização tem sido feito classicamente por DRX de amostras extraídas do gel durante a síntese. Porém, com o desenvolvimento do uso de radiação síncrotron, capaz de penetrar na autoclave metálica, tornou-se possível o acompanhamento *in situ* da cristalização^{28, 29}. O uso de DRX *in situ* também pode ser aplicado ao estudo da estabilidade térmica e das transformações de fase.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Cada zeólita apresenta um espectro típico, mas certas características espectrais são comuns para zeólitas do mesmo grupo

sestrutural e contendo o mesmo tipo de subunidades estruturais e aberturas de poro. As vibrações estruturais são observadas entre 300 e 1500 cm^{-1} e se classificam em: vibrações internas dos tetraedros TO_4 (unidades primárias de construção), que são insensíveis às modificações estruturais, e vibrações relacionadas a ligações entre os tetraedros, que são sensíveis à topologia estrutural². A figura 2 mostra a variação dos espectros IV que acompanha a transição de fase do VPI-5 para AIPO-8 sob aquecimento³⁰. O VPI-5 apresenta bandas típicas entre 1000 e 1400 cm^{-1} , com uma banda bem definida a 1265 cm^{-1} e outras entre 1000 e 1200 cm^{-1} , que aparecem sobrepostas. Neste exemplo, a amostra foi aquecida em etapas de 10°C, de 40 a 100°C, e então até 150°C. A transição de fase começa a 70°C, detectada pela redução do tamanho do pico a 1265 cm^{-1} . O espectro do AIPO-8 observado depois do aquecimento a 150°C, mostra um ombro a 1229 cm^{-1} e um pico largo a aproximadamente 1114 cm^{-1} tal qual o espectro do VPI-5 aquecido a 150°C, confirmando a transição de fase.

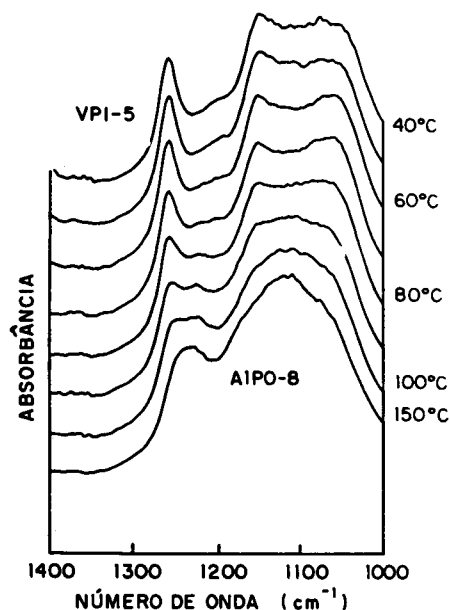


Figura 2. Transição de fase do VPI-5 para AIPO-8³⁰.

As vibrações das hidroxilas são observadas entre 3000 e 4000 cm^{-1} e permitem a detecção de diferentes tipos de grupos OH, como por exemplo Al-OH e P-OH resultantes de defeitos nos cristais, e de hidroxilas "ponte", que causam a acidez de Brønsted³¹. Desta maneira, é possível verificar o tipo de incorporação do metal nos MeAlPO e MeSAPO, isto é, se o metal substitui isomorficamente Al, P ou Si, ou se ocorre apenas troca iônica. A substituição isomórfica resulta na formação de novos grupos OH ligando o metal a outro íon tetraédrico na estrutura da zeólita³¹. Ao contrário, na troca iônica as vibrações estruturais típicas não são alteradas.

Esta técnica permite também a determinação da acidez dos SAPO, MeAlPO e MeSAPO através do espectro de moléculas sonda adsorvidas. Bases como amônia, piridina e acetonitrila, permitem a distinção entre sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. A figura 3 mostra espectros IV de Mn-VPI-5 (a) e VPI-5 (b) depois da adsorção de piridina³². No espectro (a), a banda a 1547 cm^{-1} indica interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted no Mn-VPI-5 (estrutura B). Para VPI-5, espectro (b), a ausência da banda a 1547 cm^{-1} e a presença da banda a 1446 cm^{-1} , que indica piridina adsorvida nos sítios ácidos de Lewis, mostram que este material possui exclusivamente acidez de Lewis (estrutura L). A medida da acidez de Brønsted, além de importante para o conhecimento das propriedades catalíticas,

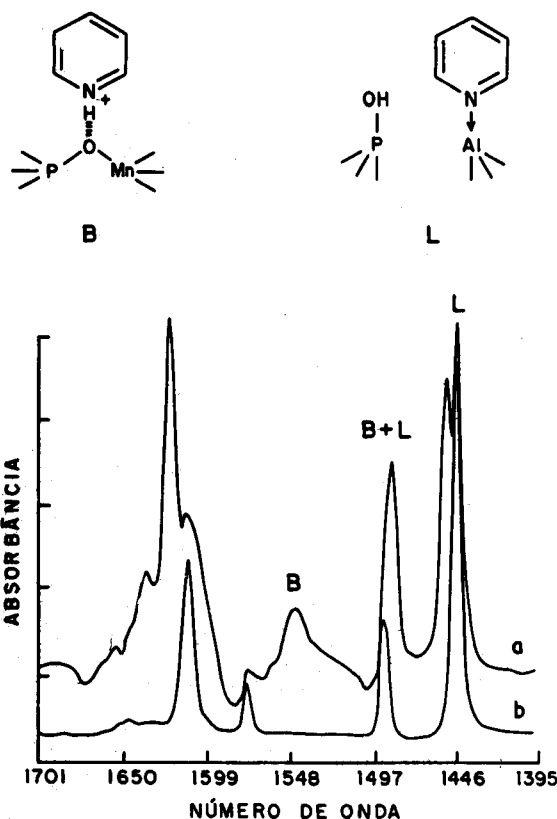


Figura 3. Interação da piridina com sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L) nos aluminofosfatos e respectivos espectros IV das zeólitas Mn-VPI-5 (a) e VPI-5 (b) depois da adsorção de piridina³².

também é uma evidência indireta da incorporação do metal nos MeAlPO, visto que a substituição de Al^{+3} por Me^{+2} introduz carga negativa na estrutura.

Adsorção de gases

A adsorção de gases como nitrogênio, oxigênio e argônio é usada para determinar o volume e a distribuição do tamanho de poro, dando informações sobre a acessibilidade do sistema de poros, especialmente no caso de estruturas desconhecidas. Este método permite também a detecção de defeitos em cristais ou mudanças estruturais não detectáveis por técnicas comuns como difração de raios X. Por exemplo: embora a estrutura AET do AIPO-8, na qual os AIPO-VFI hidratados se transformam a temperaturas acima de 70°C, tenha canais de 14 membros, o material apresenta capacidade de adsorção muito baixa. Isto acontece devido ao bloqueio dos poros causado por defeitos gerados durante a transformação³³. A hidrofiliabilidade dos aluminofosfatos, um importante fator no seu uso como catalisador em meio aquoso, pode ser estudada através de isotermas de adsorção de água.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica é a mais versátil para o estudo da morfologia e da distribuição do tamanho de partículas em zeólitas, características fundamentais no estudo das propriedades catalíticas destes materiais. Através do microscópio eletrônico de varredura acoplado a um detector de raios X, é possível também obter a relação P/Al nos AIPO e Si/Al nos SAPO. Além disso, a utilização da microscopia eletrônica de transmissão permite a obtenção de padrões de difração que caracterizam a cristalinidade do material.

Ressonância magnética nuclear (RMN)

Para o completo entendimento das propriedades catalíticas das zeólitas, é necessário a descrição detalhada da estrutura. No entanto, existem dificuldades na determinação destas estruturas, visto que as zeólitas são microcristalinas, dificultando a obtenção de cristais de bom tamanho para medidas por difração. Além disso, Al, Si e P são elementos adjacentes na tabela periódica, e apresentam fatores de espalhamento quase idênticos³⁴. Em geral, medidas de difração apenas determinam a estrutura como um todo, mas não definem a troca de átomos individuais na estrutura. Por isso, tem sido usada cada vez mais a ressonância magnética nuclear de estado sólido, utilizando MAS (rotação no ângulo mágico).

²⁷Al MAS RMN fornece dados a respeito do grau de hidratação. Em certos casos, alguns átomos de alumínio da estrutura podem se tornar hidratados, mudando a coordenação de 4 para 6 e a topologia de tetraédrica para octaédrica, causando um forte deslocamento no espectro de ²⁷Al MAS RMN. A figura 4 mostra as ressonâncias do alumínio tetraédrico e octaédricamente coordenado a 41 ppm e -18 ppm, respectivamente³⁰ numa amostra de VPI-5.

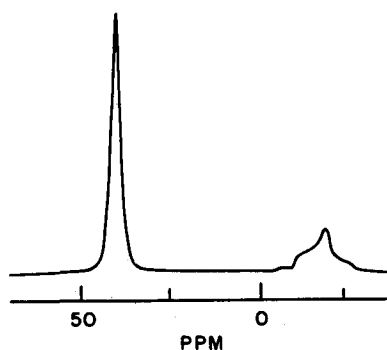


Figura 4. Espectro de ²⁷Al MAS RMN do VPI-5³⁰.

Visto que a razão entre alumínio e fósforo é de 1:1 e existe uma exata alternância destes elementos, os AIPO geralmente contêm sítios cristalográficos simples para fósforo, e é esperado apenas um sinal no espectro de ³¹P MAS RMN. Quando metais são incorporados na estrutura, a interação fósforo/metal causa modificação no espectro. Esta modificação ocorre somente quando o metal passa a fazer parte da estrutura e não quando ocorre troca iônica. Assim, é possível verificar o tipo de incorporação do metal³⁵, como mostrado na figura 5. O AIPO-5 apresenta apenas um sinal, como esperado para compostos com sítios cristalográficos simples. O espectro do CoAIPO-5 mostra bandas laterais devido a fortes interações dipolares com o cobalto paramagnético, e um sinal mais largo a -27,9 ppm, indicando a substituição de alumínio por cobalto na estrutura.

Uma informação importante é a caracterização dos sítios protônicos ácidos de Brønsted na estrutura da zeólita. ¹H MAS RMN permite distinguir entre grupos hidroxila de diferente força ácida e inclusive quantificar o número de sítios ácidos³⁶. A figura 6 mostra espectros de ¹H MAS RMN para SAPO-5, SAPO-31 e SAPO-34, que apresentam um máximo de três linhas³⁶. O sinal a aproximadamente 1,5 ppm é atribuído a grupos SiOH e POH; o sinal a 3,8 ppm, a grupos hidroxila ponte nos grupos SiOHAl e, no caso do SAPO-5 e SAPO-31, o sinal a aproximadamente 4,8 ppm é devido a outro tipo de hidroxila ponte.

Para zeólitas em geral, ²⁹Si MAS RMN apresenta um máximo de cinco picos. Estes picos correspondem às cinco possíveis distribuições de Si e Al em torno de um núcleo de Si no

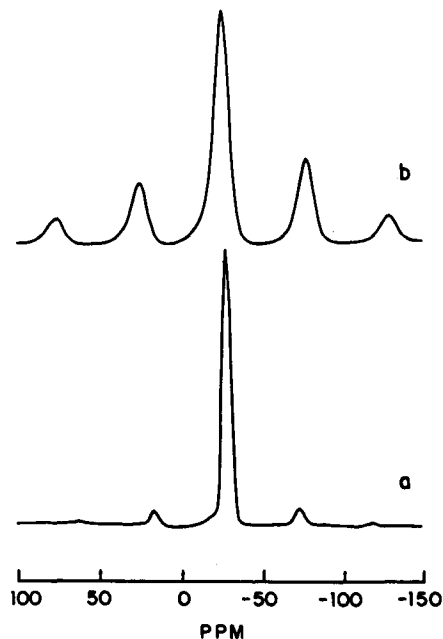


Figura 5. Espectros de ³¹P MAS RMN do AIPO-5 (a) e CoAIPO-5 (b)³⁵.

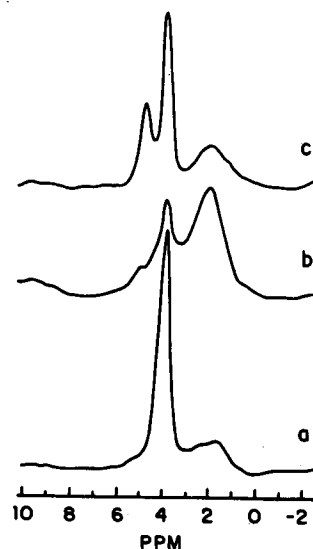


Figura 6. Espectros de ¹H MAS RMN do SAPO-34 (a), SAPO-31 (b) e SAPO-5 (c)³⁶.

centro do tetraedro SiO₄, representado por Si(nAl) com 0 ≤ n ≤ 4, como mostrado na figura 7³⁷. Este espectro pode ser usado como indicação da distribuição local Si/Al³⁴. Para zeólitas tipo SAPO, que consistem em tetraedros AlO₄, SiO₄ e PO₄, ²⁹Si MAS RMN pode indicar o tipo de substituição ocorrida no AIPO. Sinais simples indicam substituição de P, criando espécies Si(OAl)₄. Deslocamentos para campo mais alto são consistentes com locais ricos em Si, sugerindo a possibilidade de um segundo modo de distribuição: um átomo de Al e um de P, substituídos por dois átomos de Si³⁸. O espectro obtido e a proporção relativa dos dois modos de incorporação variam com as condições de síntese. Mudanças na estrutura em função das condições de aquecimento também podem ser estudadas por ²⁹Si MAS RMN. Átomos podem migrar por aquecimento, modificando o tipo de arranjo Si(nAl), detectados por ²⁹Si MAS RMN³⁹.

metais são, portanto, inadequados para oxidações em meio aquoso, mas são compatíveis com oxidantes orgânicos como terc-butil hidroperóxido (TBHP)⁴¹.

Um aspecto importante a considerar sobre as zeólitas tipo AIPO é que, diferente das outras zeólitas, que geralmente apresentam síntese básica devido à presença de hidróxidos alcalinos, na síntese destes materiais o gel inicial apresenta um pH fracamente ácido. Isto facilita a incorporação de cátions metálicos hidrolisáveis, impedindo a precipitação como óxidos ou hidróxidos.

Aluminofosfatos (AIPO) e Silicoaluminofosfato (SAPO)

A fraca acidez dos AIPO impede seu uso como catalisador ácido. Uma possibilidade para o uso destes materiais é o recentemente preparado ferro-ftalocianina encapsulado em $\text{AlPO}_4\text{VFI}^{46}$. O suporte zeolítico protege o complexo cataliticamente ativo de reações indesejáveis, como a dimerização, aumentando a regio-seletividade e introduzindo a seletividade de forma.

Os SAPO apresentam propriedades hidrofílicas de moderadas a altas, dependendo da quantidade de Si, Al e P presentes. As propriedades ácidas são classificadas como medianas, variando de acordo com as condições de síntese²¹. Portanto, é possível o uso dos SAPO como catalisadores ácidos sólidos.

Embora resultados práticos demonstrem a possibilidade de se usar SAPO como catalisadores ácidos em várias reações, como por exemplo na conversão de metanol a hidrocarbonetos, como demonstrado por Chen e colaboradores⁴⁷, ou na condensação de Prins para síntese de isopreno⁴⁸, eles não são usados em processos industriais. A sua estabilidade térmica menor e sua preparação mais difícil, comparada com os aluminossilicatos, desaconselham tal uso.

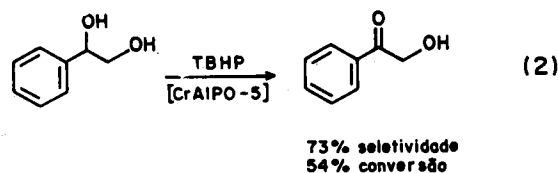
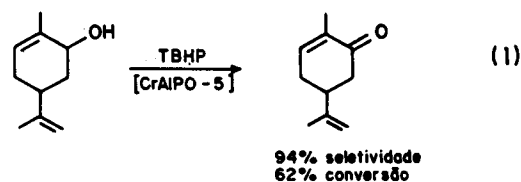
Metalaluminofosfato (MeAIPO) e Metalossilicoaluminofosfato (MeSAPO)

MeAIPO são complementares às metalossilicalitas, uma vez que são hidrofílicos e possuem cavidades maiores. CoAIPO-5 e CrAIPO-5 , por exemplo, têm sido estudados por Sheldon e colaboradores em reações de oxidação⁴¹.

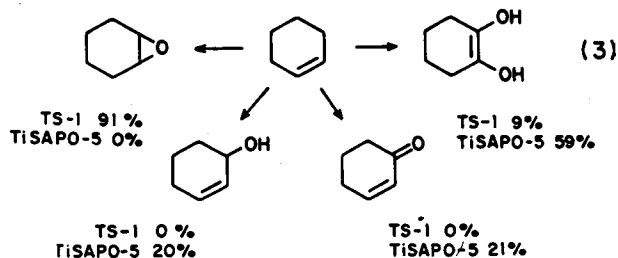
Na reação de oxidação de álcoois primários e secundários aos correspondentes compostos carbonílicos, são geralmente usadas quantidades estequiométricas de reagentes contendo Cr(VI). No entanto, este método produz efluentes tóxicos. A utilização de cromo incorporado em matrizes sólidas atenua o problema do tratamento dos efluentes, devido à facilidade de separação e reciclagem do catalisador⁴¹. A oxidação seletiva de álcoois secundários pode ser efetuada com O_2 ou terc-butil hidroperóxido (TBHP) em presença de CrAIPO-5 . A seletividade observada para os correspondentes compostos carbonílicos varia de boa a excelente. Como mostrado na equação 1, carveol é seletivamente oxidado a carvona sem qualquer ataque às duplas ligações. Na equação 2, o diol é seletivamente oxidado no grupamento álcool secundário. O catalisador pode ser reciclado pelo menos quatro vezes sem perda de atividade ou seletividade. A suposição é que ocorre a oxidação do álcool por espécies oxocromo(VI), seguida pela reoxidação do cromo reduzido pelo α -hidroxil hidroperóxido derivado da auto-oxidação do substrato ou pelo hidroperóxido, conforme o oxidante utilizado²².

Os SAPO podem ser preparados com variada composição de Si, Al e metais. Se uma fonte de titânio for cuidadosamente adicionada ao gel de síntese, íons Ti^{4+} irão substituir Si^{4+} , resultando num material com propriedades semelhantes a TS-1 (titanossilicalita).

Um exemplo de catalisador tipo MeSAPO é o TiSAPO-5 com estrutura AFI, recentemente sintetizado. Tuel e colaboradores⁴⁹ estudaram a oxidação catalítica de cicloexeno sobre TiSAPO-5 em presença de H_2O_2 ou TBHP como oxidante, comparando os resultados com o catalisador TS-1. Devido a restrições estéricas,



TS-1 apresentou conversão muito baixa (11,5%), com formação preferencial do epóxido (equação 3), devido ao seu caráter hidrofóbico. Com o catalisador TiSAPO-5 , hidrofílico, e H_2O_2 , houve a formação do cicloexenodiol, produto da hidrólise do epóxido. Com o oxidante TBHP, o epóxido foi formado seletivamente com maior velocidade do que com TS-1.



conversão: TS - 1 11,5%, TiSAPO-5 82,5 %

Os resultados experimentais indicam que MeAIPO e MeSAPO têm grandes possibilidades de substituir os complexos de metais de transição nos processos industriais de oxidação, especialmente pela possibilidade de incorporar metais redox nas estruturas com grandes aberturas como AFI. A baixa ou nenhuma acidez destes materiais pode ser uma vantagem comparando com zeólitas como a Beta e a Faujasita, que têm grandes aberturas mas não podem ser sintetizadas na ausência de alumínio, resultando em sítios ácidos que podem causar reações laterais indesejadas, tais como desidratação e isomerização.

CONCLUSÃO

A tendência cada vez maior em substituir processos homogêneos antiquados, problemáticos do ponto de vista da conservação ambiental, por novas tecnologias catalíticas "limpas", e portanto seletivas, tem levado ao desenvolvimento de novos materiais. As zeólitas certamente se apresentam como materiais importantes nesta busca de alternativas. Dentre elas, aquelas baseadas em aluminofosfatos têm merecido destaque devido à fácil síntese, acidez controlável, boa estabilidade térmica e variedade de composição e tipos de estrutura. Aliado a estas características, o fato de poderem ser sintetizadas com poros grandes ou extra grandes, torna estes materiais importantes do ponto de vista da aplicação na catálise, com a possibilidade do uso de substratos de maior diâmetro cinético. A futura aplicação industrial destes materiais é muito promissora, principalmente para as chamadas peneiras moleculares redox, que podem encontrar aplicação na síntese de produtos da química fina e de valor intermediário (*commodities*).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES-PICD pelas bolsas de estudo e à FAPESP e a FINEP pelo apoio financeiro. Agradecem também a Fernando Luna Oliveira pela revisão do texto e à Dr^a. Regina Buffon pelos comentários e sugestões.

REFERÊNCIAS

1. Ferreira, A. B. H.; *Novo Dicionário da Língua Portuguesa*, Editora Nova Fronteira, Rio de Janeiro, 1986.
2. Giannetto, G. P.; *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1989.
3. Sand, L. B.; Mumpton, F. A., *Natural zeolites: occurrence, properties, use*, Pergamon Press, Oxford, 1978.
4. Csicsery, S. M.; *Pure & Appl. Chem.*, **1986**, 58, 841.
5. Hölderich, W.; Hesse, M.; Näumann, F.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 226.
6. Davis, M. E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J.; Crowder, C.; *Nature*, **1988**, 331, 698.
7. Estermann, M.; Mc Cusker, L. B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A.; Kessler, H.; *Nature*, **1991**, 352, 320.
8. Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B. Thomas, T. L.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5963.
9. Milton, R. M.; *U. S. Patent*, 2, 882, 243, **1959**.
10. Sand, L. B.; *U. S. Patent*, 3, 436,174, **1969**.
11. Argauer, R. J.; Landolt, G. R.; *U. S. Patent*, 3, 702, 886, **1972**.
12. Grose, R. W.; Flanigen, E. M.; *U. S. Patent*, 4,061,724, **1977**.
13. Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1146.
14. Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M.; *U. S. Patent*, 4, 440, 871, **1984**.
15. Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, 28, 103.
16. Meier, W. M.; Olson, D. H., *Zeolites*, **1992**, 12, (5).
17. Araújo, A. S.; Jewur, S. S.; Galeano, F. D. E. M.; *Anais do 7^o Seminário Brasileiro de Catálise*, **1993**, 91.
18. Medeiros, G. G.; Cardoso, D.; *Anais do 3^o Encontro Regional de Catálise do Estado de São Paulo*, **1995**, 66.
19. Oliveira, F. J. L.; Wallau, M.; Schuchardt, U.; *Anais da 18^a Reunião Anual da SBQ*, **1995**, Q1 182.
20. Flanigen, E. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 58, 13.
21. Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6092.
22. Sheldon, R. A.; Chen, J. D.; Dakka, J.; Neeleman, E., in *New Developments in Selective Oxidation*, Corberán, V. C.; Bellón, S. V. eds, G.I-1, 1993.
23. Prasad, S.; Liu, S.; *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 633.
24. Duncan, B.; Stöcker, M.; Gwinup, D.; Szostak, R.; Vinje, K.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, 129, 98.
25. Theocharis, C. R.; Gelsthorpe, M. R.; in *Characterization of Porous Solids*, Unger, K. et al. eds, Elsevier Science, B. V. Amsterdam, Netherlands, 1988.
26. Theocharis, C. R.; Gelsthorpe, M. R.; Yeates, D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. .*, **1989**, 85, 2641.
27. Wilson, S. T., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 58, 137.
28. He, H.; Barnes, P.; Munn, J.; Turrillas, X.; Klinowski, J.; *Chem. Phys. Letters*, **1992**, 196, 267.
29. Norby, P.; Christensen, A. N.; Hanson, J. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 179.
30. Schmidt, W.; Schüth, F.; Reichert, H.; Unger, K.; Zibrowius, B.; *Zeolites*, **1992**, 12, 2.
31. Lee, C. W.; Chen, X.; Brouet, G.; Kevan, L.; *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 3110.
32. Issakov, J.; Litvin, E.; Minachev, C.; Öhlmann, G.; Scharf, V.; Thome, R.; Tißler, A.; Unger, B.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 2005.
33. Li, H. X.; Davis, M. E.; *Catal. Today*, **1994**, 19, 61.
34. Fyfe, C. A.; in *NMR Techniques in Catalysis*, Bell, A. T.; Pines, A. eds, Marcel Dekker, Inc., 1994.
35. Montes, C.; Davis, M. E.; Murray, B.; Narayana, M.; *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 6425.
36. Zibrowius, B.; Löffler, E.; Hunger, M.; *Zeolites*, **1992**, 12, 167.
37. Klinowski, J.; Ramdas, S.; Thomas, J. M.; Fyfe, C. A.; Hartmann, J. S.; *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, **1983**, 78, 1025.
38. Engelhardt, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 58, 285.
39. Briend, M.; Peltre, M. J.; Massiani, P.; Man, P. P.; Vomscheid, R.; Derewinski, M.; Barthomeuf, D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 613.
40. Chao, K.; Sheu, S.; Sheu, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 88, 2949.
41. Sheldon, R. A.; Dakka, J.; *Catal. Today*, **1994**, 19, 215.
42. Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B.; *U. S. Patent*, 4, 410, 501, **1983**.
43. Para definição de diâmetro cinético veja Breck, D. W.; *Zeolites- Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
44. Spinacé, E. V.; Pastore, H. O.; Schuchardt, U.; *J. Catal.*, submetido.
45. Cambor, M. A.; Corma, A.; Martínez, A.; Pérez-Pariente, J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 589.
46. Parton, R. F.; Uytterhoeven, L.; Jacobs, P. A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 59, 395.
47. Chen, J.; Wright, P. A.; Natarajan, S.; Thomas, J. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 1731.
48. Dumitriu, E.; Hulea, V.; Chelaru, C.; Hulea, T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 1997.
49. Tuel, A.; Taârit, Y. B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1667.

Publicação financiada pela FAPESP