



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0907600-0 B1

(22) Data do Depósito: 17/02/2009

(45) Data de Concessão: 06/06/2017



(54) Título: MATERIAL HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO IM-19 E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO

(51) Int.Cl.: B01J 20/26; B01J 31/04; B01J 35/00; C07F 5/00; B01J 31/16

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2008 FR 0805540, 27/02/2008 FR 0801089

(73) Titular(es): IFP

(72) Inventor(es): GERALD CHAPLAIS; ANGELIQUE SIMON-MASSERON; JOEL PATARIN;
NICOLAS BATS; DELPHINE BAZER-BACHI

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MATERIAL HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO IM-19 E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO**".

Domínio Técnico da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um novo material híbrido com matriz mista orgânico-inorgânico cristalizado denominado a seguir IM-19, ao respectivo processo de preparação, assim como à respectiva utilização como catalisador ou adsorvente.

Técnica Anterior

10 A família dos sólidos porosos, de uma importância incontestável tanto em aplicações da via corrente quanto industriais, suscita ainda e sempre um interesse maior nos trabalhos de pesquisa realizados no domínio dos materiais.

 Os sólidos porosos inorgânicos foram amplamente estudados, a
15 fim de aumentar a abertura de suas estruturas, de modo a facilitar o acesso dos reagentes para o local ativo ou a partida dos produtos a partir desse local ativo.

 A partir dos anos 90, um interesse particular se manifestou para compostos híbridos com matriz mista orgânico-inorgânico, referindo-se assim ao número de grupos que distinguem os tipos de materiais porosos em
20 3: os materiais inorgânicos, os materiais carbonados e os materiais híbridos também denominados polímeros de coordenação.

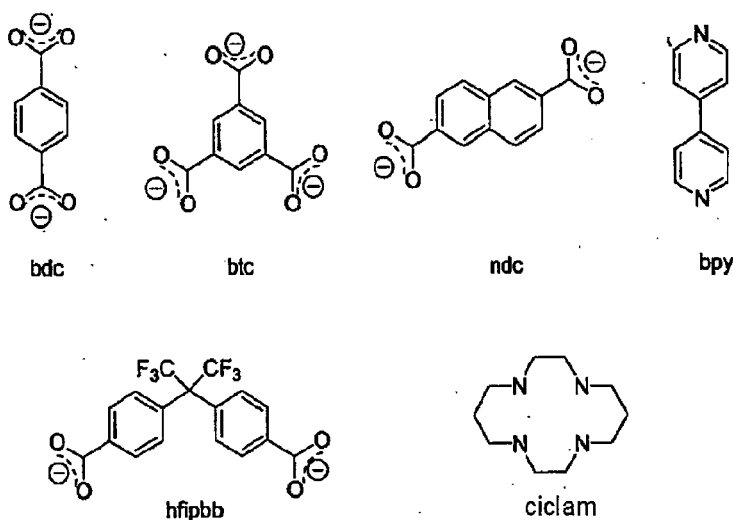
 Esses polímeros de coordenação, dos quais os primeiros foram descritos nos anos 60, constituem o objeto de um número crescente de pu-
25 blicações. Com efeito, a efervescência em torno desses materiais permitiu atingir uma diversidade estrutural já avançada em pouco tempo (Férey G., a *atualidade química*, janeiro de 2007, nº 304). Conceitualmente, os sólidos híbridos porosos com matriz mista orgânica-inorgânica são bastante semelhantes aos sólidos porosos com estrutura inorgânica. Como estes, eles as-
30 sociam entidades químicas, dando origem a uma porosidade. A principal diferença reside na natureza dessas entidades. Essa diferença é particularmente vantajosa e dá toda sua versatilidade a essa categoria de sólidos.

Com efeito, o tamanho dos poros se torna, pela utilização de ligantes orgânicos, ajustável pelo comprimento da cadeia carbonada. O vigaento, que, no caso dos materiais porosos inorgânicos, só podia aceitar alguns elementos (Si, Al, Ge, Ga, eventualmente Zn) pode, nesse caso, utilizar todos os cátions (salvo os alcalinos). Para esses materiais, nenhum agente estruturante específico é requerido, o solvente exerce esse efeito sozinho.

Aparece, portanto, claramente que essa classe de materiais permite uma multiplicidade de estruturas e, por conseguinte, sólidos finalmente adaptados às aplicações que se destina.

Os polímeros de coordenação são constituídos de dois elementos denominados conectores e ligantes, cuja orientação e o número dos locais de ligações são determinantes na estrutura do material híbrido. Da diversidade desses ligantes e conectores nasce, como se já precisou, uma imensa variedade de materiais híbridos. Outros compostos adicionais auxiliares entram também na síntese: trata-se dos bloqueadores, contraíons, por exemplo.

Por ligante, designa-se a parte orgânica do material híbrido. Esses ligantes são, mais frequentemente, bi ou tricarboxilados ou derivados da piridina. Alguns ligantes orgânicos frequentemente encontrados são representados a seguir: bdc = benzeno -1,4-dicarboxilato, btc = benzeno-1,3,5-tricarboxilato, ndc = naftaleno-2,6- dicarboxilato, bpy = 4,4'-bipiridina, hfipbb = 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) – bisbenzoato, ciclam = 1,4,8,11-tetraazaciclodecane.



A entidade inorgânica que exerce o papel de conector é um cá-
tion sozinho, um dímero, trímero, ou tetrâmero ou ainda uma cadeia, um
plano, até mesmo uma rede tridimensional.

As equipes de Yaghi e Férey descreveram assim um número
5 importante de novos materiais (série dos MOF e série dos MIL, respectiva-
mente). Numerosas outras equipes seguiram essa via e atualmente o núme-
ro de novos materiais descritos está em plena expansão. Mais frequente-
mente, os estudos visam desenvolver estruturas ordenadas, apresentando
volumes porosos extremamente importantes, uma boa estabilidade térmica e
10 funcionalidades químicas ajustáveis.

Por exemplo, Yaghi *et al.* descrevem uma série de estruturas à
base de boro na patente US2006/0154807 e indicam seu interesse no domí-
nio da armazenagem dos gases. A patente US-7.202.385 de Mueller *et al.*
propõe uma recapitulação particularmente completa das estruturas descritas
15 na literatura e ilustra perfeitamente a multidão de materiais existentes até o
presente.

T. Loiseau *et al.* (Chem. Eur.J. 2004, 10, 1373-1382) descreve
uma fase MIL-53 à base de átomos de alumínio e do ligante bdc (benzeno-
1,4-dicarboxilato). Esse composto apresenta uma estrutura tridimensional,
20 na qual as cadeias inorgânicas unidimensionais com motivo $-Al-O(H)-$ são
ligadas entre si pelos conectores tereftálicos desprotonados ($bdc = O_2C-$
 $C_6H_4-CO_2$). Cada átomo de alumínio é hexacoordenado, dois átomos de
oxigênio dos grupamentos hidroxilas situando-se em posição apical e quatro
átomos de oxigênio oriundos de quatro conectores tereftálicos localizando-se
25 em posição equatorial. Além disso, um ligante orgânico é ligado a quatro
átomos de alumínio (dois pares de átomos de alumínio vizinhos). Moléculas
de ácido tereftálico livres ($H_2bdc = HO_2C-C_6H_4-CO_2H$) ocupam "o espaço
deixado vago pelo vigaamento" com uma razão H_2bdc/Al de 0,7.

Desenvolvendo-se um modo de síntese que utiliza um outro tipo
30 de precursor metálico, à base do elemento gálio, foi obtido um novo material
híbrido com matriz mista orgânico-inorgânico.

Descrição da Invenção

A presente invenção tem por objeto um novo material cristalizado híbrido, denominado IM-19 com matriz mista orgânico-inorgânico, contendo uma rede inorgânica de centros metálicos à base do elemento gálio, conectados entre si por ligantes orgânicos de tipo tereftalato (ou bdc) e iso-

5 estrutural dos materiais MIL-53.

O material híbrido IM-19, segundo a presente invenção, apresenta um diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos os riscos inscritos na tabela 1. Esse diagrama de difração é obtido por análise radiocristalográfica, utilizando o método clássico dos pós por meio de um difrac-

10 tômetro STOE STADI-P equipado com um monocromador antes Ge (111) e com um detector PSD. As análises do material foram registradas em modo Debye-Scherrer de 5 a 50° (2 θ) com uma resolução de 0,01° (2 θ) e um passo de 0,1° durante 85 segundos.

A partir da posição dos picos de difração representada pelo ângulo 2 θ , calcula-se, aplicando-se a relação de Bragg, as distâncias reticulares d_{hkl} características da amostra. O erro de medida $\Delta(d_{hkl})$ sobre d_{hkl} é calculado em função do erro absoluto $\Delta(2\theta)$ afetado na medida de 2 θ . Um erro absoluto de $\Delta(2\theta)$ igual a $\pm 0,02^\circ$ é comumente admitido. A intensividade relativa I/I_0 afetada a cada valor de d_{hkl} é medida a partir da altura do pico de difração correspondente. O diagrama de difração de raios X do material híbrido IM-19, segundo a invenção, comporta pelo menos os riscos com valores de d_{hkl} dados na tabela 1. Na coluna dos d_{hkl} , foram indicados os valores médios das distâncias interreticulares em Angströms (Å). Cada um desses valores deve ser afetado do erro de medida $\Delta(d_{hkl})$ compreendido entre $\pm 0,3$

25 Å e $\pm 0,01$ Å.

Tabela 1: valores médios dos d_{hkl} e intensidades relativas medidas em um diagrama de difração de raios X do material híbrido IM-19

2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
9,24	9,56	F	31,33	2,85	ff
12,47	7,10	FF	32,11	2,79	ff
17,68	5,01	f	33,78	2,65	ff
18,12	4,89	ff	34,42	2,60	ff
18,56	4,78	f	34,91	2,57	ff

2 Teta(°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
19,34	4,59	ff	35,92	2,50	ff
20,62	4,30	ff	36,36	2,47	ff
23,29	3,82	ff	36,75	2,44	ff
24,73	3,60	ff	37,83	2,38	ff
25,10	3,54	f	40,56	2,22	ff
26,06	3,42	ff	41,82	2,16	ff
26,83	3,32	ff	42,34	2,13	ff
27,09	3,29	ff	42,65	2,12	ff
27,50	3,24	ff	44,27	2,04	ff
28,00	3,18	ff	44,78	2,02	ff
29,25	3,05	ff	47,59	1,91	ff
29,97	2,98	ff	47,90	1,90	ff
30,11	2,97	ff	48,92	1,86	ff
31,19	2,87	ff			

na qual FF = muito forte; F = forte; m = médio; mf = meio fraco; f = fraco; ff = muito fraco.

A intensidade I/I_0 é dada em relação a uma escala de intensidade relativa na qual é atribuído m valor de 100 no risco mais intenso do diagrama de difração de raios X: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

A figura 1 corresponde ao difractograma de raios X do sólido híbrido IM-19.

O material híbrido IM-19 se indexa em sistema monoclinico, com, como parâmetros de malha, $a = 19,187(3)$ Å; $b = 7,628(2)$ Å; $c = 6,669(1)$ Å e ângulos: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95,86(1)^\circ$.

A presente invenção se refere também a um material híbrido cristalizado sob sua forma bruta de síntese obtido como intermediário, quando da preparação do material híbrido IM-19. Esse material híbrido cristalizado apresentando-se sob a forma bruta de síntese é um material híbrido com matriz mista orgânico-inorgânico, contendo uma rede de centros metálicos à base de gálio, conectados entre si por ligantes orgânicos de tipo tereftalato. Ele apresenta um diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos os riscos inscritos na tabela 2.

Esse diagrama foi obtido nas mesmas condições que aquelas descritas anteriormente para a tabela 1.

Tabela 2: valores médios dos d_{hkl} e intensidades relativas medidas sobre um diagrama de difração de raios X do material híbrido intermediário sob a forma bruta de síntese

5

2 Teta(°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
8,88	9,95	FF	32,45	2,76	ff
10,15	8,71	FF	32,99	2,71	ff
12,50	7,08	ff	33,61	2,66	ff
14,58	6,07	f	33,93	2,64	ff
15,03	5,89	mf	34,21	2,62	ff
16,92	5,24	mf	35,02	2,56	ff
17,80	4,98	FF	36,04	2,49	ff
18,17	4,88	ff	39,95	2,25	ff
20,32	4,37	ff	40,48	2,23	ff
21,16	4,20	f	41,34	2,18	ff
21,66	4,10	ff	41,43	2,18	ff
22,54	3,94	ff	42,60	2,12	ff
24,23	3,67	f	43,08	2,10	ff
24,99	3,56	ff	43,52	2,08	ff
26,45	3,37	ff	43,74	2,07	ff
26,60	3,35	ff	44,16	2,05	ff
26,83	3,32	m	45,24	2,00	ff
27,95	3,19	ff	45,49	1,99	ff
28,39	3,14	ff	47,43	1,92	ff
30,32	2,95	ff	47,55	1,91	ff
31,56	2,83	ff	48,76	1,87	ff
32,07	2,79	f			

na qual FF = muito forte; F = forte; m = médio; mf = meio fraco; f = fraco; ff = muito fraco.

A intensidade I/I_0 é dada em relação a uma escala de intensidade relativa na qual é atribuído um valor de 100 no pico o mais intenso do diagrama de difração de raios X: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

A figura 2 corresponde ao difractograma de raios X do sólido in-

intermediário cristalizado sob a forma bruta de síntese obtido quando do preparo do material híbrido IM-19.

O material intermediário cristalizado sob a forma bruta de sínteses se indexa em sistema ortorrômbico, com, como parâmetros de malha,
5 a= 17,422(2) Å; b= 12,146(2) Å, c= 6,737(1) Å e ângulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

A presente invenção descreve também o processo de preparação do material híbrido cristalizado IM-19 com matriz mista orgânico-inorgânico. Esse processo compreende pelo menos as seguintes etapas:

I) a dissolução de pelo menos um precursor de gálio na água;
10 II) o acréscimo do ácido tereftálico (H_2bdc);
III) eventualmente, o acréscimo de ácido fluorídrico;
IV) a cristalização;
V) a filtração, a lavagem, a secagem, para se obter um sólido intermediário cristalizado sob sua forma bruta de síntese;

15 VI) a ativação desse sólido intermediário cristalizado sob sua forma bruta de síntese compreendendo sucessivamente uma primeira etapa a) realizada por via solvotermal, a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C, em presença de um solvente polar escolhido dentre o dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF), uma segunda etapa b) de troca em
20 presença de um solvente alcoólico e uma terceira etapa c) que consiste em aquecer a uma temperatura compreendida entre 150 e 280°C o sólido oriundo dessa etapa b) e

VII) o resfriamento do sólido ativado para se obter esse material IM-19; e

25 VIII) eventualmente, o aquecimento do material IM-19 obtido a uma temperatura compreendida entre 300 e 400°C para se obter um material desidratado, poroso e desprovido de qualquer solvente.

O precursor de gálio é escolhido dentre os sais de gálio (III), tais como os cloretos, sulfatos, acetatos ou nitratos de gálio. Muito preferencialmente, o precursor utilizado é um nitrato de gálio.
30

A composição molar da mistura obtida, quando do preparo do material híbrido IM-19 (etapa I) a III)), pode variar da seguinte forma: 1 mol

de precursor de gálio: 0,5 a 3 mols de ácido tereftálico: 0 a 1 mol de ácido fluorídrico: 100 mols de água.

A mistura obtida no final da etapa III) é submetida a um tratamento hidrotermal até que se obtenha a cristalização do sólido intermediário.

5 A etapa de cristalização IV) é feita a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 260°C, preferencialmente entre 150 e 230°C, durante 12 a 72 horas, em condições de pressão de reação autógena.

A secagem, segundo a etapa V) do processo de preparação do material IM-19 é realizada entre 20°C e até uma temperatura de 200°C. Mais frequentemente, a secagem é realizada entre 20 e 100°C, de preferência, entre 20 e 80°C, por uma duração que varia entre 1 e 24 horas, mais frequentemente entre 4 e 10 horas.

De maneira vantajosa, o sólido obtido no final da etapa da secagem, segundo a etapa V), é lavado, vantajosamente com água, com uma solução a quente de dimetilformamida (DMF), depois com o etanol.

Ao final dessa etapa V) do processo de preparação do material IM-19, obtém-se o sólido intermediário cristalizado sob sua forma bruta de síntese no qual o ácido tereftálico está presente. O diagrama de difração de raios X desse sólido é aquele representado na figura 2 e correspondente aos valores médios dos d_{hkl} e intensidades relativas medidas dadas na tabela 2.

Esse sólido intermediário cristalizado é, em seguida, ativado de acordo com a etapa VI), de maneira a liberar sua porosidade do ácido tereftálico e obter o material IM-19 inicialmente sob uma forma desidratada no final da etapa c) de ativação, depois sob uma forma hidratada no final da etapa VII).

A primeira etapa a) do tratamento de ativação é aplicada utilizando-se o sólido cristalizado sob sua forma bruta de síntese o qual é introduzido em um autoclave e é colocado em presença de um solvente polar escolhido dentre o dimetilsulfóxido (DMSO) e o dimetilformamida (DMF), preferencialmente o DMF, a relação mássica solvente polar/sólido cristalizado bruto de síntese, preferencialmente a relação mássica DMF/sólido bruto de

síntese está compreendida entre 20 e 200, preferencialmente entre 50 e 150. Essa etapa a) é vantajosamente realizada a uma temperatura compreendida entre 150 e 180°C. Ela é vantajosamente conduzida por uma duração compreendida entre 1 e 10 dias, muito vantajosamente compreendida entre 2 e 10 dias e, de maneira ainda mais preferida, entre 4 e 10 dias.

Essa etapa a) é preferencialmente seguida de um resfriamento a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 50°C, depois de uma filtragem e de uma secagem da suspensão oriunda dessa etapa a). A secagem é realizada preferencialmente a uma temperatura compreendida entre 20 e 50°C.

Ela é vantajosamente feita por uma duração compreendida entre 8 e 24 horas. Obtém-se um sólido cristalizado que compreende moléculas de solvente polar oclusas.

A segunda etapa b) do tratamento de ativação consiste em trocar o solvente polar, preferencialmente o DMF, presente na porosidade do sólido oriundo dessa primeira etapa a) do tratamento de ativação, por um solvente alcoólico preferencialmente escolhido dentre o metanol, o etanol e o isopropanol. De maneira muito preferida, esse solvente alcoólico é o etanol. Essa segunda etapa consiste geralmente em mergulhar o sólido oriundo dessa etapa a) nesse solvente alcoólico, preferencialmente no etanol, segundo uma relação mássica solvente alcoólico / sólido, preferencialmente etanol/ sólido, compreendida entre 200 e 1000, de preferência entre 350 e 800. De maneira muito preferida, essa segunda etapa é realizada sem agitação. Ela é efetuada a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 75°C, de preferência à temperatura ambiente.

Obtém-se uma suspensão no final dessa etapa b) do tratamento de ativação, essa suspensão sendo preferencialmente filtrada, depois seca de maneira a se obter um pó. A secagem é operada a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 70°C, de preferência à temperatura ambiente, por uma duração compreendida entre 2 e 12 horas.

A terceira etapa c) do tratamento de ativação consiste em aquecer o sólido dessa etapa b) a uma temperatura compreendida entre 150 e

280°C, preferencialmente por uma duração compreendida entre 8 horas e 3 dias. O material oriundo dessa terceira etapa c) é desidratado e é desprovido de qualquer solvente.

O material IM-19 é finalmente obtido por resfriamento do sólido ativado, de acordo com essa etapa VI), preferencialmente sob ar. Ele se apresenta sob uma forma hidratada.

Essa etapa de resfriamento pode eventualmente ser seguida por uma etapa de aquecimento sob ar a uma temperatura compreendida entre pelo menos 300 e 400°C preferencialmente por uma duração de 1 dia. O material obtido ao final dessa etapa é desidratado, desprovido de qualquer solvente e poroso. Trata-se de um material híbrido cristalizado que apresenta um diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos os riscos inscritos na tabela 3.

Esse diagrama de difração dos raios X é obtido por radiocristalografia, aplicando o método clássico dos pós por meio de um difractômetro PANALYTICAL X'PERT PRO MPD equipado com um monocromador dianteiro, simetria e curva Ge (111), para cobre e um detector PSD X'Celerator com um comprimento ativo de 2,122 mm. O registro foi realizado em geometria Bragg-Brentano para um domínio angular de 5.5000 a 50.0021° em 2 θ por uma duração total de 36 minutos e 39 segundos.

Tabela 3: valores médios dos d_{hkl} e intensidades relativas medidas em um diagrama de difração de raios X do material obtido no final da terceira etapa do tratamento de ativação

2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
8,67	10,19	FF
10,78	8,20	ff
13,47	6,57	ff
14,89	5,94	ff
17,21	5,15	f
17,44	5,08	ff
18,35	4,83	ff
19,64	4,52	ff
20,87	4,25	ff
24,85	3,58	ff

2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
25,84	3,44	ff
27,99	3,19	ff
31,79	2,81	ff
32,47	2,76	ff
33,78	2,65	ff
33,98	2,64	ff
34,63	2,59	ff
40,71	2,21	ff
42,53	2,12	ff
43,62	2,07	ff
46,53	1,95	ff

- na qual FF = muito forte; F = forte; m= médio; mf= meio fraco; f = fraco; ff = muito fraco. A intensidade I/I_0 é dada em relação a uma escala de intensidade relativa à qual é atribuída um valor de 100 no risco o mais intenso do diagrama de difração de raios X : ff < 15; 15 ≤ f < 30; 30 ≤ mf < 50; 50 ≤ m < 65; 65 ≤ F < 85; FF ≥ 85.

Esse material poroso é indexado em sistema ortorrômbico, com, como parâmetros de malha, $a = 16,734(3)$ Å; $b = 13,282(3)$ Å, $c = 6,741(2)$ Å e ângulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

- Esse material poroso, cujo diagrama de difração de raios X compreende pelo menos os riscos inscritos na tabela 3 pode eventualmente ser obtido, aquecendo-se entre 150 e 350°C o sólido obtido no final da etapa a) do tratamento de ativação.

A presente invenção se refere também à utilização do material híbrido IM-19 como adsorvente ou como catalisador.

- A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos que não apresentam, em nenhum caso, um caráter limitativo.

Exemplos

EXEMPLO 1: preparo e caracterização do material híbrido IM-19 com matriz mista orgânico-inorgânico, de acordo com a invenção (via fluorada)

- 18,33 g de água destilada são colocados em um recipiente em PTFE de 40 ml de volume interno. 2,66 g de nitrato de gálio hidratado (Alfa Aesar) são acrescentados. A mistura é agitada durante 5 minutos com o au-

xílio de um agitador magnético. Após homogeneização, 0,52 g de uma solução aquosa de ácido fluorídrico (40% mássico, Riedel de Häen) são acrescentados. A solução é agitada durante 5 minutos. 1,74 g de ácido tereftálico (Fluka) são então acrescentados. A mistura é agitada durante 5 minutos. A

5 composição molar da mistura obtida é: 1 nitrato de gálio: 1 ácido tereftálico: 1HF: 100 H₂O. O recipiente em PTFE é então derramado em um autoclave, depois aquecido sem agitação a 220°C, durante 3 dias. Após resfriamento, o sólido cristalizado obtido é lavado com água, com uma solução a quente de DMF e em seguida ao etanol. Após secagem sob ar a 25°C durante aproxima-

10 damente 6 horas, obtém-se um sólido intermediário cristalizado sob a forma de pó cristalino correspondente ao sólido sob sua forma bruta de síntese, apresentando um diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos os riscos inscritos na tabela 2.

A ativação do sólido cristalizado é feita inicialmente aquecendo-

15 se por via solvotermal o sólido cristalizado sob sua forma bruta de síntese em uma solução de DMF (taxa de enchimento do autoclave: 50%; relação mássica DMF/ sólido cristalizado = 75) a 160°C durante 7 dias (agitação manual do autoclave 1 vez por dia). Após resfriamento, a suspensão obtida é filtrada e secada a 25°C durante 12 horas. Obtém-se um sólido contendo o

20 DMF no meio de sua porosidade. Ele é mergulhado em uma solução de etanol absoluto durante 24 horas sem agitação para aplicação da segunda fase de ativação (relação mássica EtOH/sólido = 500). Após filtragem e secagem a 25°C durante 6 horas, o pó obtido é, em uma terceira etapa, aquecido sob ar a 220°C durante 24 horas. Após referência ao ar, obtém-se um produto

25 sólido sob a forma de pó, o qual é analisado por difração de raios X e identificado como sendo constituído de cristais de sólido IM-19, apresentando um diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos os riscos inscritos na tabela 1.

Exemplo 2: preparo e caracterização do material híbrido IM-19 com matriz

30 mista orgânico-inorgânico, de acordo com a invenção (via sem ácido fluorídrico)

6,61 g de água destilada são colocados em um recipiente em

PTFE de 20 ml de volume interno. 0,96 g de nitrato de gálio hidratado (Alfa Aesar) são acrescentados. A mistura é agitada durante 5 minutos com o auxílio de um agitador magnético. 0,61 g de ácido tereftálico (Fluka) são então acrescentados. A mistura é agitada durante 5 minutos. A composição molar da mistura obtida é: 1 nitrato de gálio : 1 ácido tereftálico: 100 H₂O. O recipiente em PTFE é, então, derramado em um autoclave, depois aquecido sem agitação a 160°C durante 1 dia. Após resfriamento, o sólido cristalizado obtido é filtrado, lavado com água, depois com uma solução a quente de DMF e, em seguida, o etanol. Após secagem sob ar a 25°C durante aproximadamente 6 horas, obtém-se um sólido intermediário cristalizado sob a forma de pó cristalino correspondente ao sólido sob sua forma bruta de síntese apresentando um diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos os riscos inscritos na tabela 2.

A ativação do sólido cristalizado é realizada inicialmente, aquecendo-se por via solvotermal o sólido cristalizado sob sua forma bruta de síntese em uma solução de DMF (taxa de enchimento do autoclave: 50%; relação mássica DMF/sólido cristalizado = 75) a 160°C, durante 7 dias (agitação manual do autoclave 1 vez por dia). Após resfriamento, a suspensão obtida é filtrada e secada a 25°C, durante 12 horas. Obtém-se um sólido que contém o DMF no meio de sua porosidade. Ele é mergulhado em uma solução de etanol absoluto durante 24 horas sem agitação para a aplicação da segunda fase de ativação (relação mássica EtOH/sólido = 500). Após filtração e secagem a 25°C durante 6 horas, o pó obtido é, em uma terceira etapa, aquecida sob ar a 220°C, durante 24 horas. Após resfriamento ao ar, obtém-se um produto sólido sob a forma de pó o qual é analisado por difração de raios X e identificado como sendo constituído de cristais de sólido IM-19 apresentando o diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos os riscos inscritos na tabela 1.

EXEMPLO 3: preparo e caracterização do material híbrido IM-19, para diferentes composições molares da mistura reacional e temperaturas de reação

Os exemplos 1 (sínteses a-e) e 2 (sínteses f-h) são reproduzidos, fazendo-se variar a composição molar da mistura e/ou as temperaturas

de reação, as outras condições operacionais permanecendo idênticas. Esses diferentes parâmetros são descritos na seguinte tabela:

Nº de síntese	Nitrato de gálio hidratado (mol)	Ácido tereftálico (mol)	Ácido fluorídrico (mol)	água (mol)	Temperatura (°C)
a	1	0,5	0,5	100	180
b	1	0,5	1,0	100	180
c	1	1,0	1,0	100	180
d	1	1,0	1,0	100	200
e	1	2,0	1,0	100	220
f	1	1	-	100	160
g	1	2	-	100	160
h	1	3	-	100	160

Esses sólidos são sintetizados, reproduzindo os protocolos experimentais descritos nos exemplos 1 e 2 respectivamente.

- 5 No final da etapa de ativação e de resfriamento do sólido ativado, obtém-se um pó cristalizado constituído de cristais de IM-19.

REIVINDICAÇÕES

1. Material híbrido cristalizado IM-19 com matriz mista orgânico-inorgânico, contendo uma rede inorgânica de centros metálicos à base do elemento gálio, conectados entre si por ligantes orgânicos de tipo tereftalato, apresentando um diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos ris-
5 cos inscritos na tabela abaixo:

2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
9,24	9,56	F	31,33	2,85	ff
12,47	7,10	FF	32,11	2,79	ff
17,68	5,01	f	33,78	2,65	ff
18,12	4,89	ff	34,42	2,60	ff
18,56	4,78	f	34,91	2,57	ff
19,34	4,59	ff	35,92	2,50	ff
20,62	4,30	ff	36,36	2,47	ff
23,29	3,82	ff	36,75	2,44	ff
24,73	3,60	ff	37,83	2,38	ff
25,10	3,54	f	40,56	2,22	ff
26,06	3,42	ff	41,82	2,16	ff
26,83	3,32	ff	42,34	2,13	ff
27,09	3,29	ff	42,65	2,12	ff
27,50	3,24	ff	44,27	2,04	ff
28,00	3,18	ff	44,78	2,02	ff
29,25	3,05	ff	47,59	1,91	ff
29,97	2,98	ff	47,90	1,90	ff
30,11	2,97	ff	48,92	1,86	ff
31,19	2,87	ff			

- na qual FF = muito forte; F = forte; m = médio; mf = meio fraco; f = fraco; ff =
10 muito fraco. A intensidade I/I_0 é dada em relação a uma escala de intensida-
de relativa na qual é atribuído um valor de 100 no risco mais intenso do dia-
grama de difração de raios X: ff < 15; 15 ≤ f < 30; 30 ≤ mf < 50; 50 ≤ m < 65;
65 ≤ F < 85; FF ≥ 85.

2. Material, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
fato de se indexar em sistema monoclinico com, como parâmetros de malha,
a = 19,187(3) Å; b = 7,628(2) Å, c = 6,669 (1) Å e ângulo: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta =$
15 95,86 (1)°.

3. Material híbrido cristalizado, apresentando-se sob sua forma bruta de síntese, com matriz mista orgânico-inorgânico contendo uma rede de centros metálicos à base de gálio, conectados entre si por ligantes orgânicos de tipo tereftalato, apresentando um diagrama de difração de raios X, incluindo pelo menos os riscos X, incluindo pelo menos os riscos inscritos na tabela abaixo:

2 Teta(°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀	2 Teta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
8,88	9,95	FF	32,45	2,76	ff
10,15	8,71	FF	32,99	2,71	ff
12,50	7,08	ff	33,61	2,66	ff
14,58	6,07	f	33,93	2,64	ff
15,03	5,89	mf	34,21	2,62	ff
16,92	5,24	mf	35,02	2,56	ff
17,80	4,98	FF	36,04	2,49	ff
18,17	4,88	ff	39,95	2,25	ff
20,32	4,37	ff	40,48	2,23	ff
21,16	4,20	f	41,34	2,18	ff
21,66	4,10	ff	41,43	2,18	ff
22,54	3,94	ff	42,60	2,12	ff
24,23	3,67	f	43,08	2,10	ff
24,99	3,56	ff	43,52	2,08	ff
26,45	3,37	ff	43,74	2,07	ff
26,60	3,35	ff	44,16	2,05	ff
26,83	3,32	m	45,24	2,00	ff
27,95	3,19	ff	45,49	1,99	ff
28,39	3,14	ff	47,43	1,92	ff
30,32	2,95	ff	47,55	1,91	ff
31,56	2,83	ff	48,76	1,87	ff
32,07	2,79	f			
48,76	1,87	ff			

na qual FF = muito forte; F = forte; m = médio; mf = meio fraco; f = fraco; ff = muito fraco, a intensidade I/I₀ é dada em relação a uma escala de intensidade relativa na qual é atribuído um valor de 100 no risco o mais intenso do diagrama de difração de raios X: ff<15; 15 ≤ f < 30; 30 ≤ mf < 50; 50 ≤ m < 65; 65 ≤ F < 85; FF ≥ 85.

4. Material híbrido cristalizado, apresentando-se sob sua forma bruta de síntese, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de se indexar em sistema ortorrômbico, com, como parâmetros de malha, $a=17,422(2)$ Å; $b = 12,146(2)$ Å, $c= 6,737(1)$ Å e ângulos: $\alpha= \beta= \gamma = 90^\circ$.

5 5. Processo de preparação de um material híbrido cristalizado com matriz mista orgânico-inorgânico, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, compreendendo pelo menos as seguintes etapas:

I) a dissolução de pelo menos um precursor de gálio na água;

II) o acréscimo do ácido tereftálico (H_2bdc);

10 III) eventualmente, o acréscimo de ácido fluorídrico;

IV) a cristalização;

V) a filtração, a lavagem, a secagem para se obter um sólido intermediário cristalizado sob a forma bruta de síntese como definido na reivindicação 3;

15 VI) a ativação desse sólido sob a forma bruta de síntese, compreendendo sucessivamente uma primeira etapa a) realizada por via solvotermal, a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C, em presença de um solvente polar escolhido dentre o dimetilsulfóxido (DMSO) e o dimetilformamida (DMF), uma segunda etapa b) de troca em presença de um solvente alcoólico e uma terceira etapa c) que consiste em aquecer a uma temperatura compreendida entre 150 e 280°C o sólido oriundo dessa etapa b); e

20 VII) o resfriamento do sólido ativado para se obter esse material IM-19; e

25 VIII) eventualmente, o aquecimento do material obtido IM-19 a uma temperatura compreendida entre 300 e 400°C para se obter um material desidratado, poroso e desprovido de qualquer solvente.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, no qual o precursor de gálio é escolhido dentre os sais de gálio (III).

30 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, no qual o precursor de gálio é o nitrato de gálio.

8. Processo, de acordo com uma das reivindicações 5 a 7, no qual a composição molar da mistura obtida, quando das etapas I) a III), varia

da seguinte forma: 1 mol de precursor de gálio: 0,5 a 3 mols de ácido tereftálico: 0 a 1 mols de ácido fluorídrico: 100 mols de água.

5 9. Processo, de acordo com uma das reivindicações 5 a 8, no qual a mistura obtida no final da etapa III) é submetida a um tratamento hidrotermal até que se obtenha a cristalização do sólido intermediário, a etapa de cristalização fazendo-se entre a temperatura ambiente e 260°C durante 12 a 72 horas, em condições de pressão de reação autógena.

10 10. Processo, de acordo com uma das reivindicações 5 a 9, no qual a secagem, segundo a etapa V), é realizada entre 20 e 200°C, por uma duração que varia de 1 a 24 horas.

11. Processo, de acordo com uma das reivindicações 5 a 10, no qual a relação mássica solvente polar e o sólido cristalizado bruto de síntese colocado em jogo, quando da primeira etapa a) do tratamento de ativação, está compreendida entre 20 e 200.

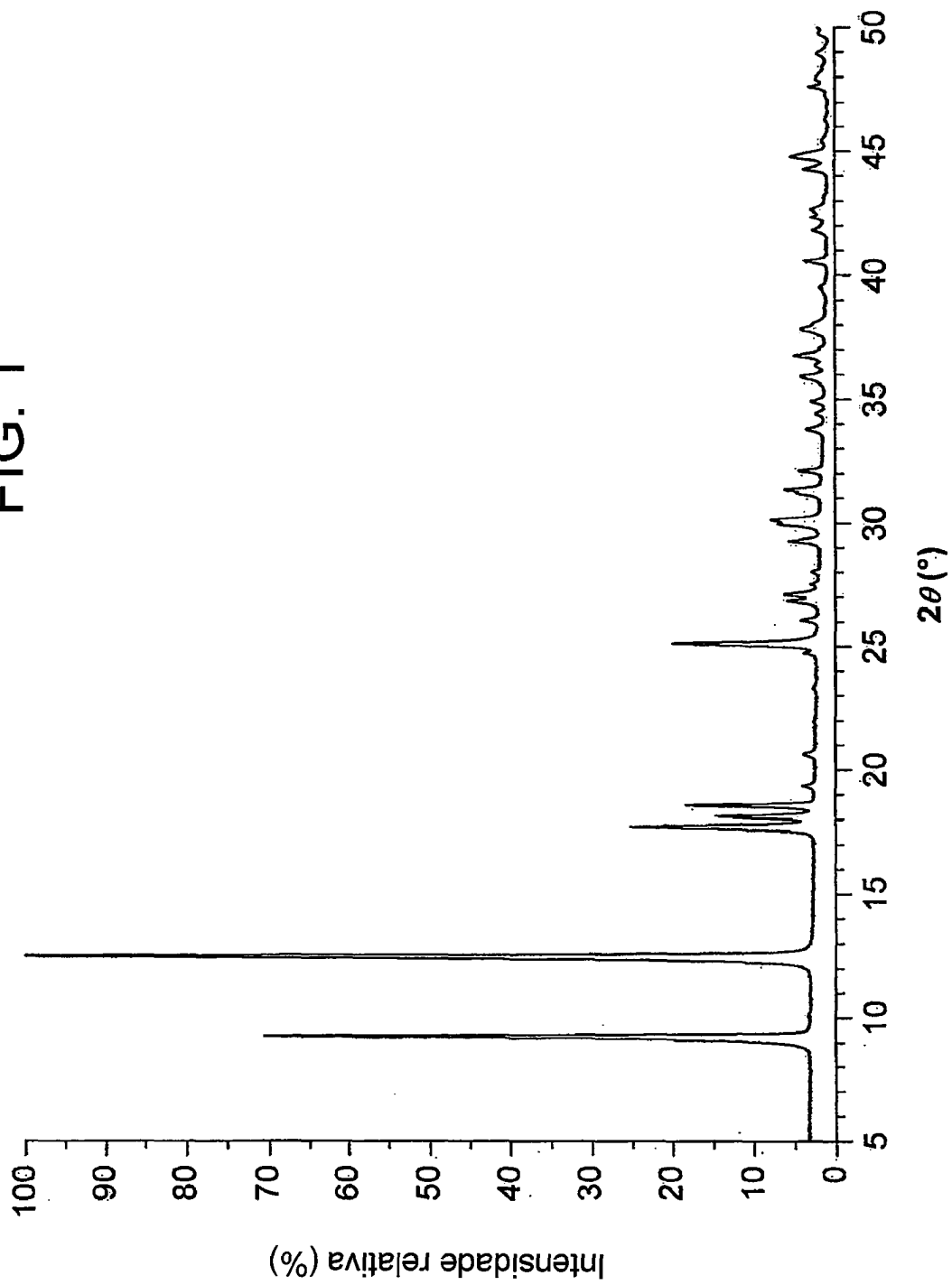
15 12. Processo, de acordo com uma das reivindicações 5 a 11, no qual a etapa a) é seguida de um resfriamento a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 50°C, depois de uma filtragem e de uma secagem da suspensão oriunda dessa etapa a), a secagem sendo realizada preferencialmente a uma temperatura compreendida entre 20 e 50°C.

20 13. Processo de acordo com uma das reivindicações 5 a 12, no qual a relação mássica entre solvente alcoólico e o sólido colocado em jogo, quando da etapa b) do tratamento de ativação, está compreendida entre 200 e 1000.

25 14. Processo de acordo com uma das reivindicações 5 a 13, no qual no final da etapa b) do tratamento de ativação se obtém uma suspensão, que é em seguida filtrada e secada a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 70°C.

30 15. Utilização do material híbrido, como definido na reivindicação 1 ou 2, obtido pelo processo, como definido em uma das reivindicações 5 a 14, como adsorvente ou como catalisador.

FIG. 1



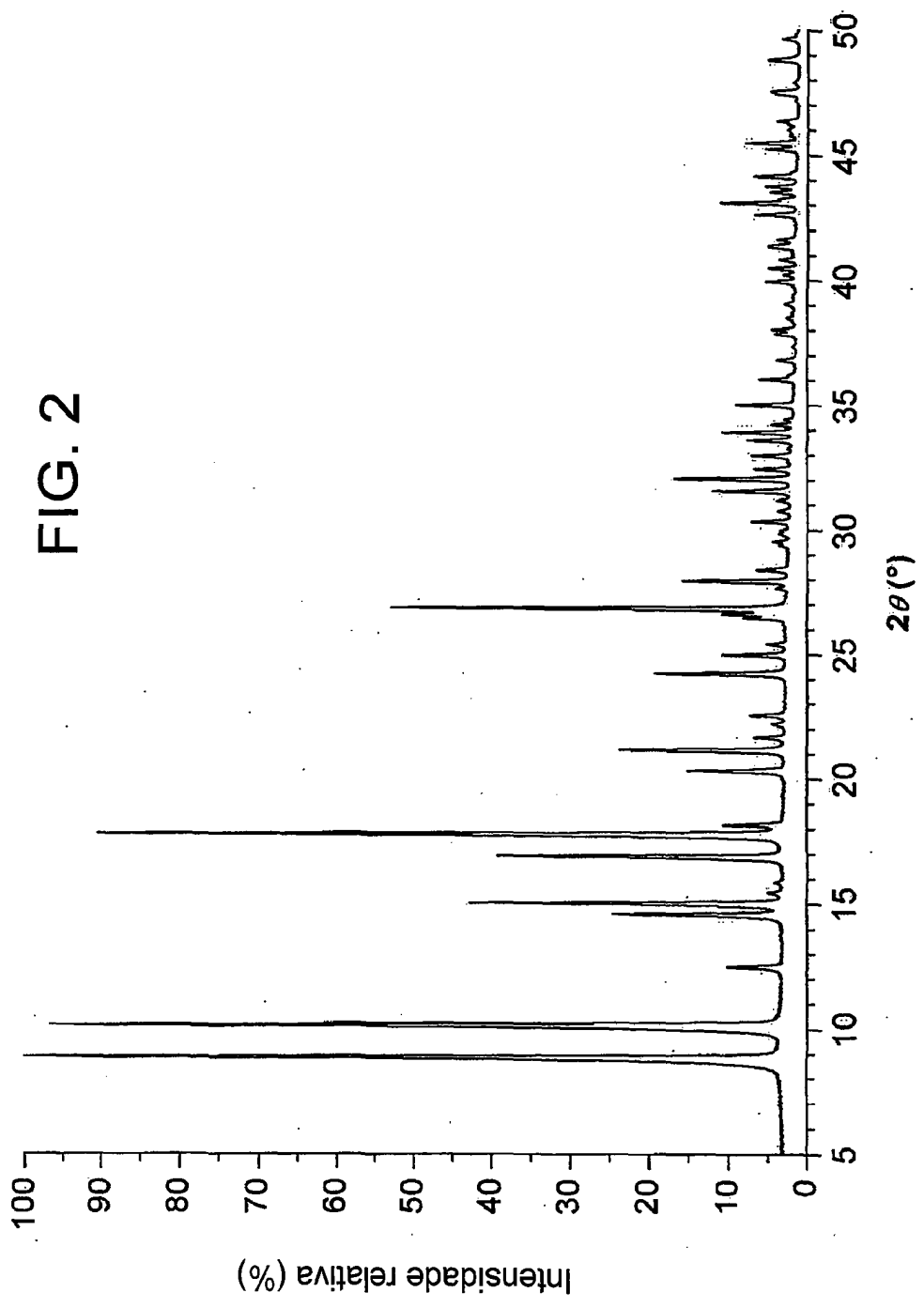


FIG. 3

