

Cristalização da Peneira Molecular Bifuncional [V,Al]-MCM-22

Ângela Albuquerque* (PG)^{1,2}, Leonardo Marchese (PQ)², Heloise O. Pastore (PQ)¹

¹Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas, Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas-SP, Brasil, gpmmm@iqm.unicamp.br.

²Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate, Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro", Via Bellini 25G, I-15100, Alessandria, Itália.

Palavras Chaves: peneiras moleculares, vanádio, processos redox.

Introdução

O zeólito MCM-22 possui estrutura constituída de dois sistemas de canais independentes acessados por janelas elípticas de 10 tetraedros TO₄ [1]; um deles é constituído por canais senoidais de 10 membros e o outro pelo empilhamento de supercavidades, cujo diâmetro de 7,1 Å é definido por anéis de 12 membros, e cuja altura é de 18,2 Å. Sua estrutura particular, bem como as possibilidades de deslaminação ou pilarização, fazem com que esse zeólito seja muito interessante para uma série de reações catalíticas.

Peneiras moleculares microporosas contendo átomos de vanádio em sua estrutura, além de interessantes pelas suas propriedades estruturais, possuem interesse especial devido as suas propriedades redox [2]. A presença dessas duas características em um só material permite a existência de uma estrutura com canais e/ou cavidades com espaço restrito onde podem ocorrer reações de oxidação seletiva.

Neste trabalho, a síntese e a caracterização da peneira molecular MCM-22 contendo átomos de V estruturais ([V,Al]-MCM-22) e de seus estágios intermediários de cristalização foram realizadas.

Resultados e Discussão

[V,Al]-MCM-22 foi sintetizado utilizando o mesmo procedimento para [Al]-MCM-22 obtido por síntese estática [3] com a adição de VOSO₄ juntamente com a fonte de Al. A Fig. 1a apresenta curvas de difração de raios-X (DRX) de amostras recém-sintetizadas cristalizadas em 2, 4, 6 e 8 dias. A amostra de 2 dias apresentou apenas uma fase amorfa enquanto que para a amostra de 6 dias picos de baixa intensidade correspondentes à estrutura do MCM-22 são observados. Após 8 dias a amostra atingiu cristalinidade máxima; após calcinação essa amostra revelou um padrão semelhante ao do [Al]-MCM-22 [3].

A Fig. 1b apresenta espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) na região dos modos vibracionais reticulares. Observa-se o aparecimento gradual das bandas relativas à formação dos anéis duplos típicos da estrutura do MCM-22 que no espectro da amostra de 8 dias estão localizados em 600, 560, 550, 521, 503 e 479 cm⁻¹. Estes resultados

indicam que mesmo que materiais cristalinos não possam ser observados até 6 dias, a organização a curtas distâncias já está presente após 4 dias.

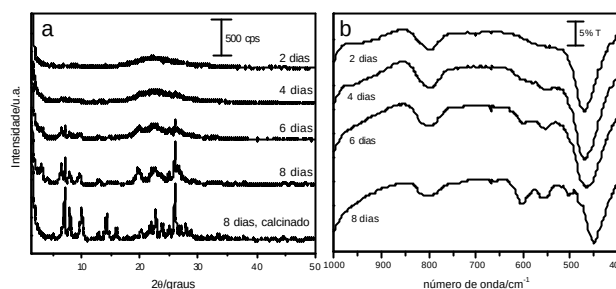


Figura 1. Espectros de DRX (a) e de FTIR (b) para [V,Al]-MCM-22 cristalizado em períodos de 2-8 dias.

Resultados de termogravimetria diferencial mostraram que a formação dos canais senoidais da estrutura e a incorporação da molécula direcionadora em seu interior ocorre antes da organização em material lamelar, que deve ser o fenômeno que predomina nos últimos dias de reação.

A cristalização do [V,Al]-MCM-22 foi também acompanhada por microscopia eletrônica de varredura. Sólidos completamente amorfos foram observados para a amostra de 2 dias, enquanto que em 4 dias se observou a presença de agregados aproximadamente esféricos que, com o tempo se transformam em agregados toroidais típicos do [Al]-MCM-22 obtido por síntese estática [3].

Conclusões

A incorporação de V no [Al]-MCM-22 foi realizada com sucesso. Monitoramento da cristalização do [V,Al]-MCM-22 com o tempo foi realizado com o auxílio de diversas técnicas. Observou-se que a estrutura cristalina se forma gradualmente, embora a organização da estrutura em material lamelar ocorra somente nos últimos 2 dias de reação.

Agradecimentos

FAPESP (01/13971-7) e CAPES (BEX 2804/03-4)

¹M. K. Rubin, P. Chu, U. S. Patent 4 959 325, 1990.

²G. Centi, F. Trifirò, Appl. Catal. A, 1996, 143, 3.

³A.L.S. Marques, J.L.F. Monteiro, H.O. Pastore, Micropor. Mesopor. Mater., 1999, 32, 131.