

[V,Al]-PREFER: Uma Promissora Peneira Molecular Bifuncional Ácido/Redox.

Mendelssolm K. de Pietre* (PG), Heloise O. Pastore (PQ).

¹ Instituto de Química, Unicamp, Campinas-SP, Brasil, CEP 13084-971, email: gpmmm@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: PREFER, peneira molecular, ácido, redox.

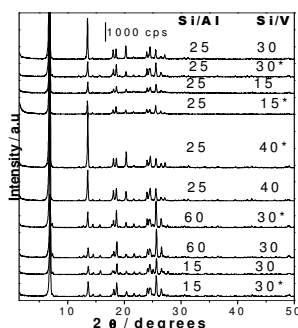
Introdução

O precursor lamelar do zeólito ferrierita (PREFER), foi sintetizado pela primeira vez por Schreyeck et al.¹ O material lamelar PREFER tem atraído a atenção de pesquisadores do mundo inteiro pois, a partir dele, é possível produzir vários materiais do tipo do zeólito ferrierita, ITQ-36 e ITQ-6.² Catalisadores bifuncionais têm sido objeto de numerosos trabalhos³. O PREFER é um candidato ideal para tal função porque pode ter a acidez encontrada nos zeólitos e pode ser simultaneamente modificado com função redox.

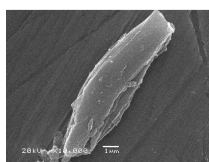
O presente trabalho, é um exemplo desse enfoque, aqui se demonstra a síntese direta da peneira molecular ácida/redox [V,Al]-PREFER com diferentes razões molares Si/Al e Si/V, usando diferentes fontes de F⁻.

Resultados e Discussão

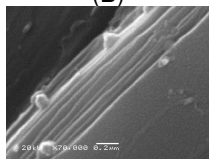
A formação do material lamelar [V,Al]-PREFER foi acompanhada e confirmada por difratometria de raios-x (Fig.1A).¹ As variações de intensidades observadas nos difratogramas têm relação com a cristalinidade dos materiais formados. As Fig. 1B e 1C e correspondem à morfologia típica observada nesses materiais.



(A)



(B)



(C)

* Síntese realizada somente com NH₄F como fonte de F⁻
Figura 1. (A) Difratogramas da amostra [V,Al]-PREFER (Si/Al= 25 e Si/V=15 com HF/NH₄F) (B e C) micrografias eletrônicas de varredura ampliadas do mesmo material

Na fig. 2A (²⁷Al-RMN), em ambos os espectros, é possível observar a presença de Al coordenado octaédricamente (fora da rede), com sinal em 0 ppm

e Al tetraedricamente coordenado na rede apresentando sinal em 50 ppm. Outro sinal observado próximo de 7 ppm pode ser atribuído a presença de V⁴⁺ vicinal aos sítios Al octaédricos⁴. O espectro de ⁵¹V-RMN (Fig. 2B), mostra somente um tipo de sítio de V⁵⁺, com máximo em -616 ppm. Esse sinal é característico de íons vanádio isolados com coordenação tetraédrica distorcida⁵.

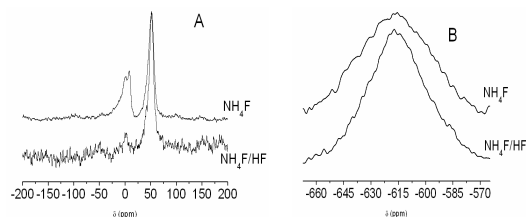


Figura 2. Espectros de ²⁷Al-RMN (A) e ⁵¹V-RMN (B) de amostras com gel de mesma composição molar (Si/Al=25) e (Si/V=15), com diferentes fontes de F⁻.

Conclusões

O precursor lamelar da ferrierita contendo vanádio e alumínio foi sintetizado com sucesso, ele é um potencial catalisador bifuncional ácido/redox. A morfologia dos cristais é de placas empilhadas, típica de sólidos cuja estrutura é lamelar. ²⁷Al-RMN mostrou que o Al está presente em sítios tetraédricos na rede e também contém sítios octaédricos fora da rede. ⁵¹V-NMR mostra somente a presença de um sítio de vanádio, provavelmente, correspondendo à espécie isolada e coordenada tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio. A fonte de F⁻ não mostrou qualquer efeito estrutural nos materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro a este trabalho e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

¹ Schreyeck, L.; Caullet, P.; Mougénel, J. C.; Guth, J. L. e Marler, B. *Microporous Mater.* **1996**, 6, 259.

² Nieto, L. M. J.; Solsona J. e Díaz, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 94, 339.

³ Albuquerque, A., Lisi, L., Marchese, L., Pastore, H. O. J. *Catal.* **2006**, 241, 367

⁴ Malki-El, E-M; Massiani, P.; Che, M. *Res. Chem. Intermed.* **2007**, 33, 749.

⁵ Dzwigaj, S. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2003**, 7, 461.