

[V,Al]-ITQ-18: Um novo catalisador bifuncional ácido/redox obtido da deslaminação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1).

Mendelssolm K. de Pietre (PG), Fábio Bonk (PQ), Heloíse O. Pastore (PQ)*.

Instituto de Química, Unicamp, Rua Monteiro Lobato, 270, CP 6154, Cidade Universitária, Campinas-SP, Brasil, CEP 13084-971, email: gpmmm@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: ITQ-18, peneira molecular, ácido, redox.

Introdução

O ITQ-18 é formado a partir da deslaminação de um precursor lamelar, o Nu-6(1). O material ITQ-18 apresenta elevada área superficial externa ($588 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), muito maior do que a do Nu-6(1) calcinado que é de apenas $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. [1] No presente trabalho sintetizou-se o inédito [V,Al]-ITQ-18, que pode ser um excelente catalisador bifuncional redox.

Resultados e Discussão

As figuras 1A e 1B correspondem às etapas de deslaminação dos precursores lamelares [V,Al]-Nu-6(1), nas razões molares de partida Si/Al e Si/V.

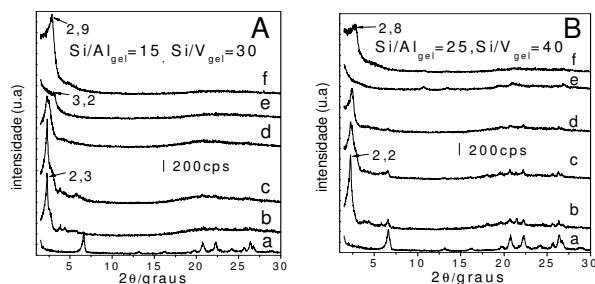


Figura 1. Difratomogramas da síntese do [V,Al]-ITQ-18.

O precursor lamelar apresenta sinal em $6,7^\circ (2\theta)$ correspondendo a uma distância interlamelar $d=13,3\text{\AA}$ (curvas a, Fig 1A e 1B). Após a intercalação com CTA^+ , observa-se o deslocamento do sinal em $6,7^\circ$ para valores entre $2,2\text{-}2,3^\circ 2\theta$, correspondendo a uma nova distância interlamelar $d=40,0\text{\AA}$ (curvas b), confirmando que o surfactante intercalou entre as lamelas do precursor.

Após o tratamento em ultra-som e adição de ácido (curvas c e d), não se observa variações significativas em seus difratogramas em relação à curva b indicando que nenhuma variação estrutural relevante ocorreu. A calcinação dessas amostras leva ao inédito [V,Al]-ITQ-18 (curvas e e f). Os materiais deslaminaados apresentam difratogramas com poucas reflexões, sugerindo grande extensão da deslaminação. Os sinais observados entre $2,8\text{-}3,2^\circ (2\theta)$, sugerem a presença de contaminantes, provavelmente, materiais mesoporos.

O espectro de ^{29}Si -MAS-RMN do Nu-6(1) calcinado (Nu-6(2)), Fig. 2A, curva a, consiste de sítios $\text{Q}_4 \text{ Si(0Al)}$, predominantemente, enquanto os espectros dos materiais deslaminaados, Fig. 2A (curvas b e c), apresentam majoritariamente, sinais

relativos às espécies $\text{Q}_2 \text{ Si(2OH)}$ e $\text{Q}_3 \text{ Si(1OH)}$ em -91 e -98 ppm, indicando a predominância de grupos silanóis que são característicos de superfície e bordas dos materiais deslaminaados. [2]

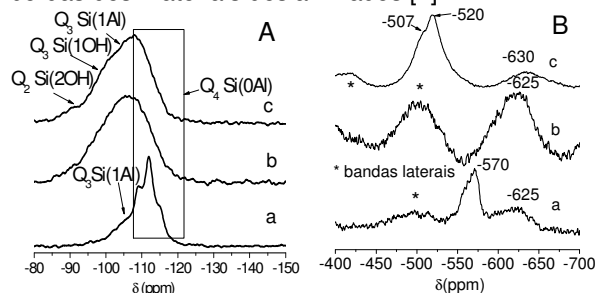


Figura 2. (A) Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN: (a) Nu-6(2), (b) após US e calcinação e (c) após US, tratamento ácido e calcinação, da amostra Si/Al =15 e Si/V=30. (B) Espectros de ^{51}V -MAS-RMN (a) [V,Al]-Nu-6(1), (b) após US e calcinação e (c) após US, tratamento ácido e calcinação, da amostra Si/Al =15 e Si/V=30.

A presença de vanádio tetraédrico foi confirmada observando-se sinais em (-570, -625 e -630ppm), no precursor lamelar e na amostra após ultra-som e calcinação (Fig. 2B, espectros a e b). [3] A amostra após US, tratamento ácido e calcinação (espectro c) mostrou a presença de vanádio octaédrico, com ressonâncias em -507 e -520 ppm, [4] provavelmente extra-estruturais, precipitado pela adição de ácido. Entretanto, o sinal em -630 ppm, devido a presença de V^{5+} tetraédrico, ainda está presente.

Conclusões

Pode-se concluir que a síntese do inédito [V,Al]-ITQ-18 foi realizada a contento, como observado por difração de raios-X e ^{29}Si MAS-RMN. A presença de vanádio tetracoordenado na estrutura foi observada por ^{51}V -MAS-RMN, sendo que o material deslaminaado, após tratamento ácido, apresentou vanádio octaédrico indicando a presença de material extra-estrutural.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

¹ Corma, A.; Formes, V. e Díaz, U. *Chem. Commun.* **2001**, 2642.

² Frontera, P.; Testa, F.; Aiello, R.; Candamano, S. e Nagy, J.; B. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007** 106, 107.

³ Dzwigaj, S. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, 7, 461.

⁴ Sivasanker, S.; Sem, T.; Ramaswamy, V.; Ganapathy, S. e Rajamohanan, P. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3809.