

# Síntese e caracterização de compósitos de polioxometalatos por processo sol-gel

Antenor N. Passamani (IC)\*, Kaline M. da C. Soares (IC), Silvia C. L. Dias (PQ) e José A. Dias (PQ)

Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química (IQ), Laboratório de Catálise (LabCat), Campus Darcy Ribeiro-Asa Norte, Caixa Postal 04478, Brasília-DF 70904-970, E-mail: [antenor.passamani@gmail.com](mailto:antenor.passamani@gmail.com)

Palavras Chave: heteropoliácidos, síntese sol-gel, compósitos de sílica gel, álcoois de cadeia linear

## Introdução

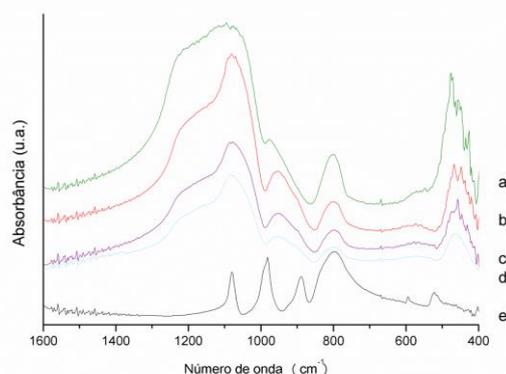
Polioxometalatos (POMs) são compostos contendo oxianions poliméricos de fórmula geral  $[X_xM_mO_y]^{n-}$  com  $0 \leq x \leq m$ . POMs são formados pela condensação de dois ou mais tipos de oxianions (gerando assim os heteropoliânions) ou pela condensação de um único tipo de oxoânion (formando os isopoliânions,  $x = 0$ ). Compósitos de POMs com sílica gel são importantes em catálise de forma a diminuir a solubilidade dos mesmos em meios reacionais líquidos polares e, portanto facilitar a separação nos processos heterogêneos.<sup>1</sup> Nesse trabalho foram sintetizados diferentes catalisadores de um POM incluído em sílica gel, variando a proporção estequiométrica de ácido 12-tungstostofórfico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , HPW), do álcool utilizado e sua quantidade.

## Resultados e Discussão

Foram sintetizados pelo processo sol-gel oito catalisadores com HPW incluído na sílica, sendo metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol os álcoois utilizados. Foram misturados 1,5 g de HPW (11%) ou 2,7 g (20%) com 18 mL de  $H_2O$  e 14,8 g do álcool. A mistura foi mantida sob agitação enquanto se gotejava 44,8 mL de tetraetilortossilicato (TEOS). A mistura foi então aquecida a 80 °C por 4 h e após a formação do gel foi levada ao rotaevaporador a 80 °C. Em seguida a mistura foi extraída em água por 3 h a 80°C, acompanhado por uma filtração e uma calcinação a 200 °C por 4 h. Para análise da influência do álcool fez-se quatro catalisadores com 50% e 25% da quantidade de álcool descrita na literatura<sup>1</sup> para os álcoois metanol e etanol, respectivamente, e outra na ausência de álcool. Os produtos formados foram submetidos ao mesmo processo descrito. As sínteses tiveram bons rendimentos e notou-se que estrutura do silicato que se prende aos cristais de HPW e seu caráter ácido permanecem intactos.<sup>2</sup> Análises estruturais por DRX e FT-IR confirmaram a presença da estrutura de Keggin em todos os compósitos sintetizados. Espectroscopia no infravermelho traz informações importantes em relação a manutenção da estrutura de Keggin após a preparação do compósito. Comparando os espectros dos compósitos com o

padrão do HPW, verificam-se as bandas características da estrutura de Keggin.

A estrutura do íon de Keggin é bem conhecida e constituída por um tetraedro  $PO_4$  envolvido por quatro grupos  $W_3O_{13}$  formados nas bordas de compartilhamentos de octaedros.



**Figura 1.** Espectros de FT-IR: (a)  $SiO_2$  puro; (b) 11% HPW/ $SiO_2$  (sem ROH); (c) 11% HPW/ $SiO_2$  (MeOH); (d) 11% HPW/ $SiO_2$  (EtOH); (e)  $H_3PW_{12}O_{40}$  puro.

## Conclusões

Neste trabalho, foram obtidos compósitos de HPW ocluídos em sílica gel (HPW/ $SiO_2$ ) usando diferentes teores do ácido e modificando-se o processo de síntese pelo uso de quatro álcoois. Em todos os casos, a síntese incorporou a estrutura de Keggin do HPW de forma intacta, conforme a caracterização por FT-IR. Em termos de eficiência para uma futura aplicação, podemos dizer que os compósitos apresentaram uma baixa lixiviação (< 3%) em etanol em testes preliminares, visando à aplicação em reações de esterificação e transesterificação.

## Agradecimentos

Ao MCT/CNPq, CAPES, DPP/IQ/UnB, FINATEC, FAPDF, FINEP/CTPetro, FINEP/CTInfra, Petrobras.

<sup>1</sup>Izumi, Y., *Res. Chem. Intermed.* **1998**, 471, 461.

<sup>2</sup>Á. Kukovecz, Zs. Balogi, Z. Kónya, M. Toba, P. Lentz, S.-I. Niwa, F. Mizukami, Á. Molnár, J.B. Nagy, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A.* **2002**, 94, 83.