

# Avaliação de aspectos estruturais do sistema: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Maria Clara H. Clemente<sup>1</sup> (IC)\*, Elon F. de Freitas<sup>1</sup> (PG), José A. Dias<sup>1</sup> (PQ) e Sílvia C. L. Dias<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise - LABCAT, Instituto de Química - IQ, Universidade de Brasília - UnB, caixa postal 4478,

Brasília-DF, 70904-970. e-mail: cm.3-4@hotmail.com

Palavras Chave: Céria-zircônia, Heteropoliácido.

## Introdução

Um dos objetivos dos processos ambientalmente amigáveis é a redução de resíduos e de consumo de matérias primas.<sup>1</sup> Os heteropoliácidos (HPA) apresentam diversas vantagens como catalisadores, sendo o mais importante dessa classe o ácido 12-tungstofosfórico (HPW), já que possui elevada acidez de Brønsted e por isso, é utilizado em substituição a ácidos minerais, resultando em processos catalíticos menos agressivos ao meio ambiente.<sup>2</sup>

Para a aplicação dos HPA em catálise heterogênea é desejável o uso de suportes. No presente trabalho, o HPW foi suportado em óxido misto de céria-zircônia, a fim de preparar materiais que tenham a possibilidade de serem reutilizados e facilmente removidos do meio reacional.

## Resultados e Discussão

O suporte de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (CZ) foi sintetizado pelo método sol-gel,<sup>3</sup> utilizando-se como fonte de metais o  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . O HPW foi ancorado neste suporte por meio do método de impregnação.<sup>3</sup> A razão mássica de HPW neste variou de 5 a 40%. Os materiais obtidos, (x%PCZ) foram caracterizados por FT-IR, DRX, MEV e FRX-EDX.

Os espectros de FT-IR indicaram a presença das bandas em 1079, 981, 889 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , características da estrutura de Keggin.<sup>4</sup> Resultados de DRX (Figura 1) indicam que os materiais preparados pelo método sol-gel foram óxidos mistos, pois não se verificou segregação de fases.<sup>3</sup> Uma boa impregnação do HPW foi constatada para amostras com menos que 40% (ausência de picos do HPW).<sup>5</sup>

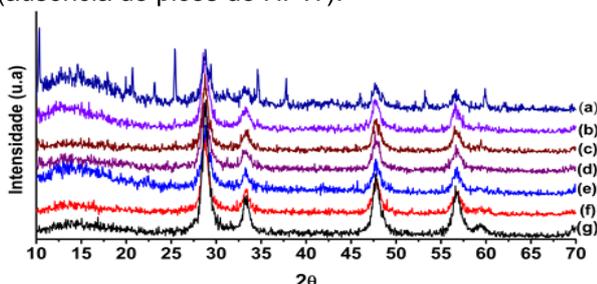


Figura 1. Difratomogramas: (a) 40%PCZ; (b) 25%PCZ; (c) 20%PCZ; (d) 15%PCZ; (e) 10%PCZ; (f) 5%PCZ; (g) CZ.

Utilizando-se a equação de Scherrer foi estimado o tamanho médio dos cristálitos. Observou-se que houve a contração da estrutura com o aumento de HPW impregnado, indicando que este pode estar propiciando menor aglomeração dos cristálitos do suporte. Esta tendência pode ser observada pelos resultados de MEV (Figura 2). As imagens mostram o aumento gradual do revestimento de HPW na superfície do suporte. A imagem (g) sugere que o suporte está completamente revestido pelo HPW.

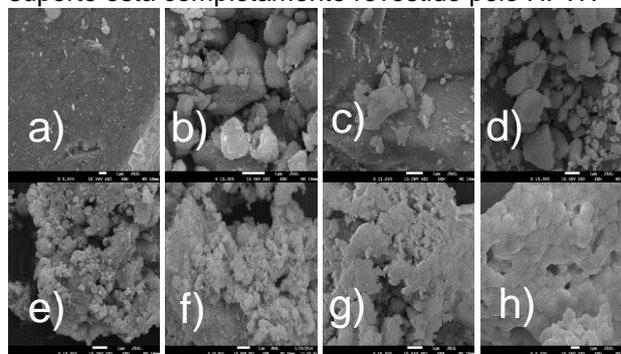


Figura 2. Microscopias: (a) CZ; (b) 5%PCZ; (c) 10%PCZ; (d) 15%PCZ; (e) 20%PCZ; (f) 25%PCZ; (g) 40%PCZ; (h) HPW puro.

Resultados de FRX-EDX confirmaram a quantidade de HPW inserido no suporte. As quantidades reais foram 4%PCZ, 8%PCZ, 13%PCZ, 16%PCZ, 19%PCZ e 38%PCZ.

## Conclusões

As técnicas de caracterização indicaram a incorporação do HPW na superfície do suporte. Os catalisadores preparados apresentaram características morfológicas adequadas para aplicação em futuras reações de esterificação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCT/CNPq, Capes, FINATEC, FAP-DF, FINEP/CTPetro, FINEP/CT-Infra, DPP/IQ/UnB e Petrobras.

- Nasrollahzadeh, M.; Bayat, Y.; Habibi, D.; Moshae, S.; *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4435.
- Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
- Oliveira, C. F.; Garcia, F. A. C.; Araújo, D. R.; Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *413-414*, 292.
- Meng, F.; Aieta, N.; Dec, S.; Horan, J.; Williamson, D.; Frey, M.; Pham, P.; Turner, J.; Yandrasits, M.; Hamrock, S.; *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1372.
- Zhang, X.; Li, J.; Chen, Y.; Wang, J.; Feng, L.; Wang, X.; Cao, F.; *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 4640.