

Preparação e caracterização do óxido misto sulfatado $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Raphael Santos Henrique (PG)¹, Lúcia Kiyomi Noda (PQ)¹ *e-mail: raphael89js@gmail.com

¹ Laboratório de Espectroscopia Molecular e Catálise – Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema Rua Prof. Artur Riedel 275 – Jardim Eldorado – Diadema/SP – CEP 09972-270

Palavras Chave: catálise heterogênea, óxidos sulfatados, superácidos, TiO_2 , Al_2O_3 .

Introdução

Certos óxidos metálicos sulfatados destacam-se pela sua elevada acidez, sendo utilizados como catalisadores heterogêneos em uma ampla gama de reações orgânicas. Nestes materiais, a presença de sulfato na sua estrutura gera sítios fortemente ácidos de Brønsted e de Lewis. Diante dos catalisadores ácidos homogêneos, os óxidos sulfatados apresentam vantagens tais como a de não serem corrosivos e de serem facilmente removíveis do meio reacional¹.

Uma das formas de preparação destes materiais compreende duas etapas: a síntese do óxido via rota sol-gel e a sua impregnação com uma fonte de sulfato. Porém, uma forma de preparo mais bem-sucedida se baseia na inserção do sulfato durante a preparação do óxido. Através desta estratégia é possível a incorporação de maior quantidade de sulfato realizando um menor número de etapas².

Um destes óxidos sulfatados utilizados é o $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, que já foi aplicado em reações de transesterificação de óleos vegetais². Entretanto, a adição de Al_2O_3 melhora algumas propriedades do TiO_2 tais como a sua estabilidade térmica³ e a sua área superficial³. Além disso, o Al_2O_3 pode ajudar a manter a fase anatase do TiO_2 , interessante para aplicação em catálise, em temperaturas mais altas⁴.

O objetivo deste trabalho foi a preparação de um óxido misto sulfatado à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ através da síntese em uma única etapa e utilizando como precursores metálicos o isopropóxido de titânio e a bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$).

Resultados e Discussão

A espectroscopia Raman do óxido sulfatado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ evidenciou bandas características da fase anatase com números de onda maiores em relação ao TiO_2 sulfatado, indicando partículas de tamanho menor e um alto grau de dispersão do TiO_2 no óxido misto (Figura 1). Foi verificada uma banda em 981 cm^{-1} no espectro do óxido misto, que pode ser atribuída ao estiramento simétrico do sulfato.

A fase anatase, que esteve presente no TiO_2 calcinado a 300°C , foi a única fase do TiO_2 presente na estrutura do óxido misto, que foi calcinado a 500°C , conforme foi observado na difratometria de raios-X.

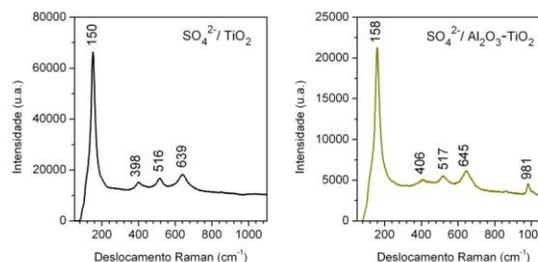


Figura 1. Espectros Raman dos óxidos sulfatados

A análise de fisissorção de N_2 revelou uma maior quantidade de mesoporos no TiO_2 sulfatado em relação ao $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sulfatado. Entretanto, o material que apresentou maior valor de área superficial foi o óxido misto (Tabela 1).

Através do método empregado de síntese, verificou-se que o teor de sulfato no óxido misto foi próximo do teor contido no $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, o que é um teor de sulfato bastante elevado. Além disso, como se observa nas temperaturas de perda do sulfato (Tabela 1), a adição de Al_2O_3 no óxido misto permite a permanência do sulfato em temperaturas mais elevadas, garantindo um catalisador sulfatado com maior estabilidade térmica.

Tabela 1. Área superficial (BET), teor de sulfato e temperatura de perda de sulfato das amostras

Catalisador	S_{BET} (m^2/g)	SO_4^{2-} (%)	T_{Perda} ($^\circ\text{C}$)
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	176	14,61	548,1
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	216	13,59	818,6

Conclusões

Verifica-se que a adição do Al_2O_3 ao TiO_2 sulfatado melhorou a estabilidade da fase anatase, o aumento da sua área superficial e a estabilidade térmica dos grupos sulfato na estrutura. Através do método em uma única etapa, foi incorporada uma grande quantidade de sulfato no óxido misto.

Agradecimentos

CNPq, CCCH-IPEN/SP, UNIFESP e CAPES.

¹ Arata, K. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1719.

² Almeida, R. M.; Noda, L. K.; Gonçalves, N. S.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. P. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, *347*, 100.

³ Shee, D.; Deo, G.; Hirt, A. M. *J. Catal.* **2010**, *273*, 221.

⁴ Yang, J.; Huang, Y. X.; Ferreira, J. M. F. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 1933.