

Efeito do método de preparação na área superficial de polioxometalatos do tipo $(\text{NH}_4)_x\text{Cs}_y\text{H}_z\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Joicy S. dos Santos (IC)¹, Ednéia Caliman (PQ)¹, Sílvia C.L. Dias (PQ)¹, Marcelo J.B. Souza (PQ)², Antonio S. Araújo (PQ)², José A. Dias* (PQ)¹. E-mail: jdias@unb.br.

¹Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, c.p. 04478, Brasília/DF, 70904-970;

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, c.p. 1662, Natal-RN, 59078-970.

Palavras Chave: Sais de H_3PW , polioxometalatos.

Introdução

Polioxometalatos com estrutura de Keggin têm atraído interesse como materiais em catálise heterogênea, destacando-se o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (H_3PW). Derivados deste ácido (e.g., $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$ e $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{PW}$) apresentam baixa solubilidade em água e em solventes orgânicos, alta área superficial ($>50\text{m}^2\text{g}^{-1}$)¹ e elevada microporosidade, características muito importantes em catálise. O grau de hidratação, a natureza do cátion e o método de preparação da amostra podem resultar em diferenças significativas na estrutura terciária destes sais, e, portanto, em suas propriedades. Este trabalho objetivou avaliar a variação da área superficial de derivados de Cs e NH_4 do H_3PW em função do método de preparação.

Resultados e Discussão

Os sais mistos foram preparados em duas séries: os da série A, $(\text{NH}_4)_x\text{Cs}_y\text{H}_z\text{PW}$ foram sintetizados a partir da titulação de H_3PW com adição de quantidades estequiométricas, primeiro de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e depois de Cs_2CO_3 . Os sais da série B, $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_y\text{H}_z\text{PW}$, foram preparados de forma semelhante aos da série A, porém adicionando-se primeiro o sal de Cs e então o de NH_4 . As amostras ficaram em repouso por uma noite, depois foram evaporadas a 40 °C e então calcinadas a 200 °C por 4 h sob vácuo. A área superficial dos sais foi determinada por adsorção de N_2 a 77 K e medidas em um equipamento Quantachrome Nova Inst.

Os sais da série A apresentaram área superficial muito maior que os sais da série B (Tab.1). Para os sais puros de NH_4 e Cs, respectivamente, verifica-se que o deslocamento por troca iônica do amônio pelo céσιο é efetuado mais completamente do que o processo inverso². Em analogia a este resultado, a preparação por troca iônica da série A (adição de NH_4 e depois Cs) gera sais com estequiometrias mais próximas do valor nominal, enquanto que na preparação dos sais da série B (adição de Cs e depois NH_4) a troca iônica favorece a manutenção de excesso de Cs. O deslocamento preferencial pode ser explicado pelo raio iônico dos dois cátions. Sendo o Cs maior do que o NH_4 , o equilíbrio de troca iônica

desloca-se mais facilmente quando o íon amônio é adicionado primeiramente, já que a energia de formação do retículo cristalino com o ânion de Keggin será maior quando este interagir com o Cs, e, portanto, mais difícil de ser deslocada por cátions que tenham menor interação eletrostática com o ânion PW . A área superficial parece passar por um máximo numa estequiometria ótima para cada série. O crescimento de partículas de tamanhos diferenciados é evidente, o que provoca a formação de uma estrutura terciária distinta para estes sais mistos.

Tabela 1. Área superficial dos sais mistos para as diferentes preparações.

Amostra	Série	S (m^2/g)
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{1,0}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	A	4,9
$(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{1,0}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	A	22,1
$(\text{NH}_4)_{2,0}\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	A	74,3
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_{2,0}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	A	106,4
$\text{Cs}_{0,5}(\text{NH}_4)_{2,0}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	B	12,8
$\text{Cs}_{1,0}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	B	5,1
$\text{Cs}_{1,5}(\text{NH}_4)_{1,0}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	B	2,6
$\text{Cs}_{2,0}(\text{NH}_4)_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	B	5,0

Série A – Adição de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ seguida de Cs_2CO_3 .
Série B – Adição de Cs_2CO_3 seguida de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Conclusões

A ordem de adição dos cátions de Cs e NH_4 influencia significativamente as áreas superficiais dos sais mistos de H_3PW , sendo a adição inicial de NH_4 o processo que gera materiais com maior área superficial.

Agradecimentos

IQ/UnB, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, CNPq.

¹ Moffat, J. B. e McMonagle, G.B. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *101*, 479-488.

