

Estudos da Estabilidade Térmica de Catalisadores do Ácido 12-Tungstofosfórico Suportado em Zircônia.

Kayne S. P. Alvim (IC), Claudinei F. de Oliveira (PG), Eduardo N. C. B. de Carvalho (IC), Liana S. Almeida (IC), Júlio L. Macedo (PG), José A. Dias (PQ)* e Sílvia C. L. Dias (PQ).

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília - DF, 70904-970. E-mail: jdias@unb.br

Palavras Chave: Heteropoli ácidos, catálise ácida, zircônia..

Introdução

Heteropoli ácidos (HPAs) é uma das poucas classes de materiais que é ativa em ambos os tipos de catálise, ácida e básica. HPAs são constituídos de poli ânions cuja estrutura básica é um octaedro metal-oxigênio. Os HPAs mais importantes em catálise são os do tipo Keggin, como o ácido 12-tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}].6H_2O = HPW$), comumente utilizado devido a sua alta acidez, boa estabilidade térmica e baixo potencial de oxidação [1]. É essencial a preparação de HPAs estáveis e ativos na forma suportada para a utilização como catalisadores heterogêneos. Nos últimos anos a zircônia tem atraído muita atenção tanto como catalisador quanto como suporte por causa de sua alta estabilidade térmica e do caráter anfótero da superfície de seus grupos hidroxilas [2]. Este trabalho teve por objetivo comprovar que a zircônia pode ser um suporte adequado para o HPW.

Resultados e Discussão

HPW suportado foi obtido por impregnação em soluções aquosas ácidas ($HCl\ 0,1mol\ L^{-1}$) em zircônia utilizando 10 mL de solução por grama de catalisador suportado. A suspensão formada foi mantida sob agitação e evaporada a $80^{\circ}C$. O sólido obtido foi pulverizado e secado em reator de leito fixo.

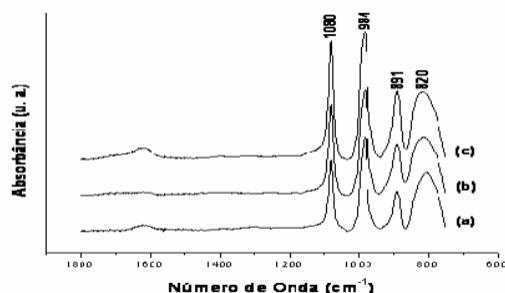


Figura 1. Espectro de FTIR do HPW/ZrO₂ nas proporções de: 15 (a); 20 (b) e 25% (c) em massa.

O espectro de FTIR mostrou bandas características do HPW na região de $700\ a\ 1200\ cm^{-1}$ que estão em concordância com os mencionados na literatura [3].

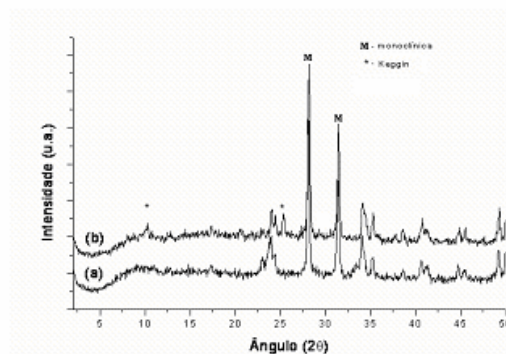


Figura 2. DRX de 20% HPW/ZrO₂ calcinado a: $750\ ^{\circ}C/4h$ (a) e $200\ ^{\circ}C/4h$ (b).

Estudos da estabilidade térmica do HPW/ZrO₂ mostrou claramente que a calcinação do material a $750\ ^{\circ}C$ decompõe o HPW (ausência dos picos característicos da estrutura de Keggin ($2\theta = 10,4$ e $25,4$), contrariando dados da literatura [2]. Na Fig.2b a zircônia foi pré-calcinada a $750\ ^{\circ}C$ antes do material ser calcinado a $200\ ^{\circ}C$. Em ambos os casos o ZrO₂ encontra-se na forma monoclinica. Espectros de MAS-RMN de ^{31}P também comprovaram a fragmentação do ânion de Keggin.

Conclusões

Os resultados estruturais para o HPW/ZrO₂ por FTIR, DRX e MAS-RMN de ^{31}P estão de acordo com outros reportados na literatura, porém a estabilidade térmica dos materiais suportados depende das condições de calcinação, ocorrendo degradação do ânion de Keggin a altas temperaturas.

Agradecimentos

CNPq, UnB-IG, UnB-IQ, FINATEC, CTPetro/FINEP, CTInfra/FINEP e FAPDF/SCDT/CNPq.

¹ López-Salinas, E; Hernández-Cortéz, J. G.; Schifter, I.; Torres-García, E.; Navarrete, J.; Gutiérrez-Carrillo, A.; López, T.; Lottici, P. P.; Bersani, D.; Appl. Catal. **2000**, 193, 215.

² Devassy, B. M.; Lefebvre, F. e Halligudi, S. B.; J. Catal. **2005**, 231, 1.

³ Okura, T.; Mizuno, N. e Misono, M. Adv. Catal. **1996**, 1, 113.