

# Síntese e Caracterização de Sais Mistos de Cs<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> Derivados do Ácido 12-tungstofosfórico

Joicy S. dos Santos (IC) Liana S. Almeida (IC), Eduardo N. C. B. de Carvalho (IC), 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. Email: joicy\_santamalvina@hotmail.com

Palavras Chave: ácido 12-tungstofosfórico, polioxometalato, heteropolissais

## Introdução

Polioxometalatos (POMs) são conhecidos catalisadores tanto para reações ácidas quanto redox. Em especial, o ácido 12-tungstofosfórico (HPW), pode ter suas características aprimoradas pela substituição total ou parcial de seus prótons. O objetivo deste trabalho foi a preparação e caracterização de sais mistos de K<sup>+</sup> e Cs<sup>+</sup> derivados do HPW e sua caracterização por FTIR, TG/DTA, DRX e MAS-RMN de <sup>31</sup>P nos materiais sem tratamento térmico e calcinados a 200 °C.

## Resultados e Discussão

Os sais foram preparados por troca iônica a partir de uma solução de HPW (Aldrich) com quantidades estequiométricas de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Vetec) e Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aldrich) em substituição aos hidrogênios do ácido, formando: K<sub>0,5</sub>Cs<sub>2</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, K<sub>1</sub>Cs<sub>1,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, K<sub>1,5</sub>Cs<sub>1</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e K<sub>2</sub>Cs<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Os espectros de FTIR mostram as bandas características da estrutura de Keggin presentes em 1080 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(P – O)), em 893 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(W–O<sub>c</sub>W)), em 798 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(W–O<sub>e</sub>–W)), em 983 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(W–O)), em 550 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(O–P–O)) e em 1615 cm<sup>-1</sup> referente à α(O–H) da água. Após calcinação, essas bandas ainda permanecem indicando não haver colapso da estrutura após tratamento térmico.

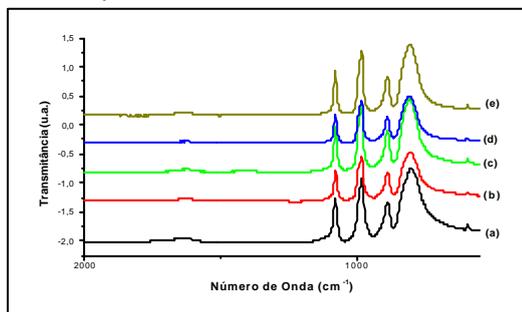


Figura 1. FTIR de: a) HPW, b) K<sub>0,5</sub>Cs<sub>2</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, c) K<sub>1</sub>Cs<sub>1,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, d) K<sub>1,5</sub>Cs<sub>1</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, e) K<sub>2</sub>Cs<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

As curvas de DTA mostram que os sais têm estabilidade térmica menor do que o HPW. Nos sais o início da decomposição do ânion está em 350° C e

em 480 °C há a decomposição total dos POMs. No ácido, esta faixa está entre 400 °C e 520 ° C.

A análise de raios-X mostra as reflexões referentes ao ânion de Keggin e sugere mistura do ácido com os sais preparados. Após calcinação os difratogramas exibem padrão diferente do ácido, e sua reflexão referente ao plano 222 (no HPW em cerca de 2θ=25,3°) apresenta-se deslocada a ângulos mais altos, indicando haver redimensionamento do parâmetro de célula com a adição dos cátions.<sup>1</sup>

Os espectros de MAS-RMN de <sup>31</sup>P mostra uma dependência do grau de hidratação de cada polioxometalato. Nas amostras hidratadas há um pico único tanto no espectro do HPW quanto nos dos sais. Nbs sais calcinados há formação de diversos picos indicando a presença de diferentes ambientes químicos ao redor do átomo de fósforo central em função dos ions adicionados.

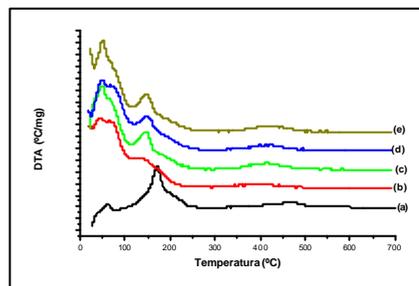


Figura 2. Curvas de DTA para: a) HPW, b) K<sub>0,5</sub>Cs<sub>2</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, c) K<sub>1</sub>Cs<sub>1,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, d) K<sub>1,5</sub>Cs<sub>1</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e e) K<sub>2</sub>Cs<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

## Conclusões

Os sais preparados mantêm a estrutura de Keggin do ácido precursor, têm estabilidade térmica ligeiramente menor do que o HPW e seus difratogramas mostram uma mistura entre o ácido e o sal. Após calcinação verifica-se que os compostos transformam-se em soluções sólidas já que seus difratogramas e espectros de RMN apresentam um padrão único em relação ao apresentado pelos sais hidratados.

## Agradecimentos

IQ/UnB, FINATEC, MCT/CNPq e FINEP/CTInfra.

<sup>1</sup> Corma, A.; Martinez, A.; Martinez, C.; *J. Catal.* **1996**, *164*, 422.

<sup>1</sup> Okuhara, T. Watanabe, H.; Nishimura, T.; Inumaru, K.; Misono, M.; *Chem. Mater.* **2000**, *122*, 230.