

Caracterização e estudo da lixiviação de catalisadores derivados de cério(III) com ácido 12-tungstofosfórico

Antenor N. Passamani (IC)*, Joina A. S. de Sousa (PG), Patrícia R. S. Braga (PQ), Julio L de Macedo (PQ), Sílvia C. L. Dias (PQ) José A. Dias (PQ)

Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química (IQ), Laboratório de Catálise (LabCat), Campus Darcy Ribeiro-Asa Norte, Caixa Postal 04478, Brasília-DF 70904-970, E-mail: antenor.passamani@gmail.com

Palavras Chave: heteropolíácidos, lixiviação, sais de cério do ácido 12-tungstofosfórico, espectroscopia UV-vis.

Introdução

Polioxometalatos são compostos contendo oxoânions poliméricos de fórmula geral $[X_xM_mO_y]^{q-}$ com $0 \leq x \leq m$. Estes compostos podem ter variadas aplicações incluindo catálise.¹ Uma das vantagens dos polioxometalatos reside em que suas propriedades catalíticas podem ser construídas a nível atômico e molecular pela escolha apropriada do tipo e quantidade de cátions presentes na estrutura. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi preparar derivados de cério(III) do $H_3PW_{12}O_{40}$ ($Ce_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$). Estes sais derivados foram caracterizados por diferentes métodos. Dentre os vários aspectos caracterizados, a lixiviação é um importante parâmetro para avaliação da qualidade do material como um catalisador heterogêneo.

Resultados e Discussão

Foram sintetizados quatro sais: $CePW_{12}O_{40}$ (a), $Ce_{0,16}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (b), $Ce_{0,66}HPW_{12}O_{40}$ (c) e $Ce_{0,33}H_2PW_{12}O_{40}$ (d). Análises estruturais por DRX, FTIR e MAS-RMN de ^{31}P confirmaram a presença da estrutura de Keggin para todos os sais (antes e após calcinação).² A Figura 1 mostra o resultado da caracterização desses sais por FTIR.

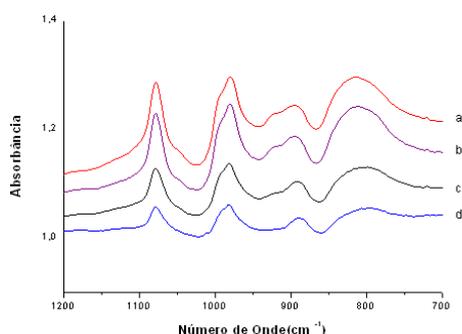


Figura 1. Espectros de FTIR dos sais: $CePW_{12}O_{40}$ (a), $Ce_{0,16}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (b), $Ce_{0,66}HPW_{12}O_{40}$ (c) e $Ce_{0,33}H_2PW_{12}O_{40}$ (d)

Análise elementar (Tabela 1) de Ce, W e P indicou que os valores obtidos estão próximos aos teóricos, o que confirmou que as sínteses ficaram dentro das previsões estequiométricas.

Um estudo de lixiviação (por UV-Vis)³ em uma suspensão do sólido em etanol, de cada catalisador, objetivou sua aplicação em processos de esterificação e/ou transesterificação com etanol. O teste contou com retiradas de alíquotas a cada 10 min durante 1 h e passou por filtração das alíquotas retiradas antes da leitura de absorbância. Os resultados (Tabela 1, coluna 6) mostraram que apenas o sal de $CePW_{12}O_{40}$ solubilizou de modo significativo. Os outros sais tiveram absorbância abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 1. Análise elementar de Ce e W nos sais derivados do ácido 12-tungstofosfórico e média das lixiviações (1 h) dos catalisadores.

Catalisador	Análise elementar				Lixiviação média (%)
	Ce (%)		W (%)		
	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	
(a)	4,7	5,2	68,0	68,4	29
(b)	3,5	2,9	67,2	68,4	0
(c)	1,6	1,5	69,4	71,8	0
(d)	0,7	0,5	68,1	68,9	0

Conclusões

Sais de Ce(III) derivados do ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) foram sintetizados e mostraram ser estáveis após o processo preparativo e de calcinação. A análise por UV-Vis das soluções apresentou diferentes valores de absorbância e consequentemente de lixiviação. O catalisador (a) foi o que apresentou maior lixiviação enquanto que os catalisadores (b), (c) e (d) tiveram níveis fora da detecção do método. Portanto, para aplicações em reações em meios polares como a esterificação e transesterificação com etanol, os catalisadores (b), (c) e (d) podem ser aplicados.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, DPP-IQ-UnB, FINATEC, FAPDF, FINEP/CTPetro e PETROBRAS.

¹ Okuhara T.; Mizuno N.; Misono M. *Adv Catal.* **1996**, 41, 113.

² Bardin, B. B.; Bodaweker, S. V.; Neurock, M.; Davis, R. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10817.

³ Kozhevnikov, I. V. *J. Mol. Catal. A.* **2009**, 305, 104.