

Síntese e caracterização de sais fosfotúngsticos de Keggin.

Rafael L. Temóteo^{1*}; Márcio J. da Silva¹; Ricardo Natalino¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. rafael.temoteo@ufv.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Foram sintetizados e caracterizados sais fosfotúngsticos de Keggin de fórmula geral $M_3(PW_{12}O_{40})_x$ ($M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}$ e Ga^{3+}). A análise de FTIR comprovou que a estrutura do ânion de Keggin no processo de síntese foram mantidas as mesmas do ácido precursor. Foram obtidos sais com alta estabilidade térmica, comprovada pela análise de TG. As análises de DRX também confirmaram sinais característicos. A titulação potenciométrica evidenciou a alta acidez desses catalisadores. O EDS identificou a presença dos elementos esperados em cada sal.

Palavras-chave: Catálise, heteropolissais, heteropoliácidos.

ABSTRACT - Keggin phosphotung salts with the general formula $M_3(PW_{12}O_{40})_x$ ($M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}$ and Ga^{3+}). An FTIR analysis proved that the structure of the Keggin anion in the hydrolysis process was maintained in the same way as the precursor acid. Salts with high thermal stability were discovered, proven by TG analysis. XRD analyzes also confirmed characteristic signals. Potentiometric titration showed the high incidence of these situations. EDS agrees the presence of the expected elements in each salt.

Keywords: Catalysis, heteropolysalts, heteropoly acids.

Introdução

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos atraiu ampla atenção devido a razões econômicas e ambientais. Idealmente, devem ser estáveis sob condições de reação, operar por longos períodos sem a necessidade de etapas de ativação, atingir altas conversões e seletividade em relação ao produto final e permitir uma fácil recuperação e reutilização sem perda de atividade (1).

A força da acidez dos heteropoliácidos (HPAs) de Keggin pode ser modulada realizando modificações na estrutura do heteropoliânion de Keggin ou alterando total ou parcialmente seus prótons com outros cátions metálicos (2).

Neste trabalho, o objetivo foi realizar a troca dos prótons dos HPAs por cátions metálicos trivalentes, tornando-se catalisadores versáteis compatíveis com diferentes reações químicas.

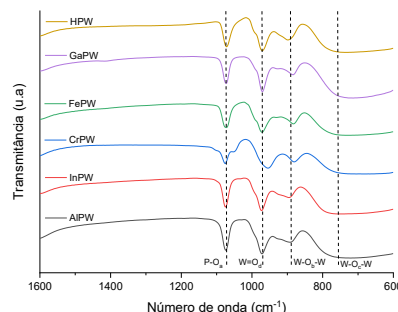
Experimental

Dissolveu-se uma dada quantidade do ácido fosfotúngstico em água. Também foi preparada uma solução aquosa do cloreto/nitrato de cada metal. Posteriormente, adicionou-se a solução do cloreto/nitrato ao $H_3PW_{12}O_{40}$ sob agitação constante. O sistema mantido à 70 °C sob agitação por 3h. O sal formado foi seco em mufla e submetido às análises de caracterização para avaliar a integridade estrutural do heteropoliânion de Keggin.

Resultados e Discussão

Os materiais sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por dispersão em energia (MEV/EDS) e titulação potenciométrica.

Figura 1. Espectros no infravermelho dos heteropolissais metálicos e de seu precursor ácido.



Na região de 600-1500 cm^{-1} estão as bandas de vibração características dos ânions de Keggin. Os espectros de FTIR apresentados na figura 1 mostram bandas em 754 e 890 cm^{-1} , 969 cm^{-1} , e em 1071 cm^{-1} correspondendo ao estiramento simétrico de W-O-W, W = O e ligações P-O, respectivamente (3).

A titulação dos catalisadores evidenciou que os sais sintetizados possuem força ácida muito forte, pois todos os potenciais medidos estão acima de 600 mV. Organizando os sais em ordem crescente de acidez temos $\text{GaPW}_{12}\text{O}_{40} < \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} < \text{AlPW}_{12}\text{O}_{40} < \text{InPW}_{12}\text{O}_{40} < \text{FePW}_{12}\text{O}_{40} < \text{CrPW}_{12}\text{O}_{40}$. O único sal que apresentou acidez maior que o material precursor foi o material contendo o gálio.

Tabela 1. Comparação da composição elementar teórica e experimental obtida por espectroscopia de EDS dos sais polioxometalatos.

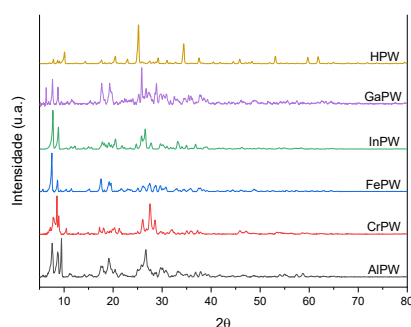
Catalisador	% massa teórico				% massa experimental			
	Metal	P	W	O	Metal	P	W	O
<i>AlPW</i> ₁₂ <i>O</i> ₄₀	1	1	76	22	2	2	72	24
<i>InPW</i> ₁₂ <i>O</i> ₄₀	4	1	74	21	2	2	73	24
<i>CrPW</i> ₁₂ <i>O</i> ₄₀	2	1	75	21	2	2	70	26
<i>FePW</i> ₁₂ <i>O</i> ₄₀	2	1	75	22	2	2	73	22
<i>GaPW</i> ₁₂ <i>O</i> ₄₀	2	1	75	22	1	2	78	20

Na tabela 1 estão apresentados os percentuais dos elementos sintetizados, onde observa-se que os percentuais ficaram bem próximos dos teóricos. Uma explicação para não serem mais próximos consiste no aspecto físico da amostra durante a realização da análise.

Os resultados do TGA, indicam a presença de moléculas de água de cristalização, cuja perda ocorre em temperaturas abaixo de 200 °C. A temperaturas superiores à 300 °C as moléculas de água constitucionais (prótons ácidos ligados ao oxigênio do poliânion) são perdidas e acima de 500 °C ocorre a decomposição completa retornando aos seus óxidos de origem.

A figura 2 apresenta os padrões de DRX dos sais metálicos de ácido fosfotúngstico com troca catiônica têm alguns picos de difração característicos. Os picos principais aparecem em ângulos baixos de 2θ, ou seja, próximo à 10°, 20° e 30° (3).

Figura 2. Difratomogramas de raios-X dos heteropolissais e do seu precursor ácido.



Conclusões

A análise de FTIR comprovou que a estrutura do ânion de Keggin no processo de síntese foram mantidas as mesmas do ácido precursor. Foram obtidos sais com alta estabilidade térmica, comprovada pela análise termogravimétrica. O DRX também confirmou sinais característicos do ânion de Keggin nos sais. A titulação potenciométrica mostrou alta acidez desses catalisadores visto que os potenciais medidos ficaram acima de 600 mV. O EDS foi utilizado de modo semiquantitativo e mostrou a presença dos elementos esperados em cada sal.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras de pesquisa, CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. M.J. Da Silva; C.M. De Oliveira. *Current Catalysis*, **2018**, 7, 1, 26-34.
2. M.J. Da Silva; P.H.A. Da Silva, P.H.; S.O. Ferreira; R.C. Da Silva; C.G. Brusquezi. *Chemistryselect*, **2022**, 7, 4, E202104174.
3. J. Cai; Q.Y. Zhang.; F.F. Wei; J.S. Huang; Y.M. Feng; H.T. Ma. *Journal of Oleo Science*, **2018**, 67, 4, 427–432.

¹ Endereço atual.