

# REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO ENTRE HETEROPOLIÂNIOS DE TUNGSTÊNIO E SÍLICA

**Aluno: Izabel Souto Ferreira da Silva**  
**Orientador: Pércio Augusto Mardini Farias**  
**Co-orientador: Silvana Braun**

## Introdução

Catalisadores de tungstênio suportados têm sido estudados em função de sua estabilidade, seletividade e atividade em reações catalisadas por ácidos. Dependendo do precursor e do suporte utilizados, é possível obter catalisadores com diferentes atividade e seletividade, ou seja, pode-se obter sistemas com diferentes reatividades. Essas diferenças nas propriedades catalíticas dos sistemas gerados ocorrem devido a diferentes interações dos precursores de tungstênio com o suporte, onde são geradas diferentes espécies químicas.

A técnica usual de preparação desses catalisadores é pelo método de impregnação úmida ou a seco de suportes comerciais, mais comumente aluminas e sílicas, utilizando-se uma solução de ânions tungstato. No entanto, tais métodos necessitam de várias etapas de preparação, sendo até mesmo, em alguns casos, utilização de atmosfera controlada e precursores muito caros, podendo mesmo envolver um grande número de soluções, o que as torna dispendiosas e trabalhosas. Assim, nos últimos anos, tem-se buscado novos métodos de preparação.

A função catalítica de compostos formados por heteropoliânions tem atraído muita atenção particularmente nas últimas décadas. Esse tipo de catalisador pode ser usado, tanto em soluções como no estado sólido, principalmente como catalisadores de oxidação ou ácidos. Pesquisas sistemáticas têm mostrado a relação quantitativa entre as propriedades redox e o desempenho catalítico de heteropoliânions.

## Objetivos

Verificar se ocorre reação em estado sólido entre uma sílica comercial e heteropoliânions do tipo  $K_4[a-SiW_{12}O_{40}].17H_2O$  e  $Na_7H_3[a-SiW_9O_{34}].18H_2O$ ; verificando também os parâmetros reacionais, tais como a proporção heteropoliânions / sílica, e o tempo e a temperatura de reação nas espécies de tungstênio assim obtidas.

## Metodologia

O projeto foi desenvolvido, basicamente, em duas etapas: síntese e caracterização.

**1. Sínteses dos sistemas W/SiO<sub>2</sub> e W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo tratamento térmico das misturas físicas:  $K_4[a-SiW_{12}O_{40}].17H_2O + SiO_2$ ,  $K_4[a-SiW_{12}O_{40}].17H_2O + Al_2O_3$ ,  $Na_7H_3[a-SiW_9O_{34}].18H_2O + SiO_2$  e  $Na_7H_3[a-SiW_9O_{34}].18H_2O + Al_2O_3$**

A escolha das proporções entre os heteropolicompostos de interesse e a sílica ou a alumina, bem como a temperatura e o tempo de tratamento reacional foi feita com base nas informações da literatura para o sistema W/SiO<sub>2</sub> e W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partindo do óxido de tungstênio.

### *Procedimento*

A quantidade de tungstênio, para cada amostra, foi calculada uma vez conhecida a área da respectiva sílica ou alumina utilizada e tendo como base de cálculo a relação de 10 μmol W/m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A amostra foi pulverizada pelo uso de um sistema graal/pistilo, que consistia na mistura dos reagentes através de movimentos repetitivos ao longo de 10 minutos. Parte do conteúdo

do graal foi transferido para um reator de vidro para calcinação. Utilizando uma taxa de 10°C/min e desejando-se atingir a temperatura de 500°C, demorava-se cerca de 50 minutos para atingi-la a partir da temperatura ambiente, 30°C. Uma vez atingida esta temperatura, nela permanecia por 24 horas. O fluxo utilizado foi do tipo ascendente e a vazão de 30 ml/min. O restante da amostra foi guardado como mistura física.

O procedimento descrito acima foi utilizado em todas as sínteses.

Para fins comparativos foram preparados os sistemas W/SiO<sub>2</sub> e W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir da reação entre o WO<sub>3</sub> e a sílica e a alumina.

## 2. Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raio-X (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa (DRS).

## Conclusões

As análises dos espectros de espectroscopia de reflectância difusa, DRS, não foram conclusivas quanto ao espalhamento térmico das espécies de heteropoliânions de tungstênio sobre os suportes de sílica e alumina. As análises por difração de raio-X, DRX, mostraram que não se formou uma terceira fase, estando presentes as fases do heteropoliânion, do suporte e algumas outras fases que necessitam de uma melhor avaliação para identificação.

## Referências

- 1 - WILSON, R. D., BARTON, D.G., BAERTSCH, C.D., IGLESIA, E. *J. Catal.* 194, **2000**, 175.
- 2 - De ROSSI, S., FERRARIS, G., VALIGI, M., GAZZOLI, D. *Appl. Catal. A* 231, **2002**, 173.
- 3 - JEZIOROWSKI, H.; KNOZINGER, H. *J. Phys. Chem.* 83, **1979**, 1166.
- 4 - WANG, L.; HALL, W.K. *J. Catal.* 83, **1983**, 242.
- 5 - LEYRER, J.; MEY, D.; KNOZINGER, H. *J. Catal.* 124, **1990**, 349.
- 6 - BRAUN, S., APPEL, L.G., CAMORIM, V. L. e SCHMAL, M., *J. Phys. Chem.* 104, **2000**, 6584.
- 7 - LEOCÁDIO, I. C. L., BRAUN, S., SCHMAL, M. *J. Catal.* 223, **2004**, 114.
- 8 - SIQUEIRA, J. C., SOBRINHO, M.X.S., FRAGA, M.A., BRAUN, S., APPEL, L.G. *Anais do 13. International Congress on Catalysis*, Paris, Julho de 2004.