

## Preparação e Caracterização de Catalisadores a Base de Heteropoliácidos Suportados em Sílica.

N. Isoda<sup>1</sup>; V. Cruz<sup>1</sup>; M. Gonçalves<sup>1</sup>; Sepúlveda. J; W. Carvalho<sup>1</sup>

1- Centro de Ciências Naturais e Humanas – Universidade Federal do ABC  
Av. dos Estados, 5001 – CEP: 09210-580 – Santo André - SP – Brasil  
Telefone: (11) 3356-7482 – Email: noemia.isoda@ufabc.edu.br

**RESUMO:** Neste trabalho foram preparados catalisadores de heteropoliácidos (HPA) ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{2.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) suportados em sílica, com substituições com céσιο. Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas: adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), infravermelho (FTIR), redução à temperatura programada e análise termogravimétrica (TGA). Os materiais preparados apresentaram elevada estabilidade térmica, área superficial específica de até  $275\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , volume mesoporoso e boa dispersão do HPA na sílica.

**PALAVRAS-CHAVE:** heteropoliácidos, sílica, céσιο.

**ABSTRACT:** In this work, it was prepared catalysts silica-supported and Cs-substituted heteropolyacid (HPA) ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{2.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Catalysts were characterized by different techniques:  $\text{N}_2$  adsorption and desorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), temperature programmed reduction (TPR) and thermogravimetric analysis (TGA). The prepared materials presented high thermal stability, specific surface area as high as  $275 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , mesoporous volume and good dispersion of HPW in the silica.

**KEYWORDS:** heteropolyacid, silica, cesium.

### 1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores são materiais que modificam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com conseqüente aumento da velocidade (Figueiredo and Ribeiro, 2007).

Uma das propostas de reação catalítica supõe que a reação ocorre em três passos nos sítios ativos na superfície do catalisador. Primeiro, a molécula é adsorvida na superfície. Segundo, as moléculas dos reagentes reagem enquanto estão nos sítios ativos. Terceiro os produtos são dessorvidos da superfície (Levenspiel, 1999).

O uso de catalisadores suportados é uma alternativa interessante, pois devido ao custo elevado dos metais ativos, uma redução na quantidade a ser utilizada é economicamente vantajosa. Além disso, o suporte pode melhorar a dispersão das fases e também sua atividade através da interação entre o metal e o suporte (Ferreira *et al.*, 2010).

A preparação de catalisadores constitui uma etapa extremamente importante devido aos efeitos que exerce sobre as propriedades finais do material: dispersão, resistência à sinterização e interações metal-suporte. Esses efeitos dependem não só da natureza do suporte, do precursor metálico e do teor de metal, mas também do método de impregnação usado.

No caso específico dos suportes tem-se ressaltado a importância de avaliar algumas



características intrínsecas nos diversos materiais. Destaca-se, dentre várias características importantes de um suporte, a área superficial, a porosidade e a resistência mecânica e química, nas condições de operação. Diversos são os materiais que, atendendo a essas exigências, podem ser usados na preparação de catalisadores, tais como a alumina, o carvão e, em particular, a sílica (Liu *et al.*, 1988; Rodríguez-reinoso, 1998). A sílica apresenta a vantagem de apresentar alta estabilidade térmica e mecânica, além da elevada área superficial.

Dentre os diversos metais que podem ser utilizados como catalisadores destacam-se os heteropoliácidos (HPA). Estes são polioxometalatos compostos de metais, não metais e oxigênio. Os tipos de HPA mais conhecidos são a estrutura de Keggin ( $H_nXM_{12}O_{40}$ ) e a estrutura de Dawson ( $H_nX_2M_{18}O_{62}$ ), onde X é o átomo não metal central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ , etc) e M é o metal ( $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ), de modo que o íon  $M^{6+}$  pode ser substituído, alterando suas propriedades. A estrutura flexível dos HPWs permite a entrada e a saída de água e moléculas orgânicas. Além disso, essa estrutura fornece alta acidez de Brønsted, que é comparável à acidez dos ácidos minerais tais como  $H_2SO_4$ , HCl ou  $HNO_3$ , com a vantagem de poder ser recuperado, ser menos corrosivo, mais seguro e produzir menor quantidade de resíduos. A substituição de átomos de hidrogênio por cátions metálicos pequenos, tal como  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ , pode alterar as propriedades do heteropoliácido, como enrijecer a estrutura, tornando-a resistente à solvatação, mesmo à elevadas temperaturas, sem alterar a estrutura (Martin *et al.*, 2012).

A acidez dos materiais é importante, mas precisa ser acessível (área superficial e mesoporos) aos reagentes. Desta maneira, uma das caracterizações mais importantes é a adsorção/dessorção de  $N_2$ , para obter o valor da área superficial específica, volume total e mesoporoso.

Assim, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar o HPA, com ou sem substituição por Cs, impregnado na sílica, com elevada área superficial, e principalmente, mesoporosidade para utilização como catalisador.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais

Para a preparação dos materiais foram utilizados a sílica ( $SiO_2$ ) e o carbonato de céso, ReagentPlus®, 99%, ambos da Sigma Aldrich, e o heteropoliácido ( $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 7H_2O$ ), 98%, Merck.

### 2.2. Preparação dos Catalisadores

Para a impregnação, 1,1 g do HPW foram dissolvidos em 10 mL de  $H_2O$  e impregnados em 10 g de sílica ( $SiO_2$ ) em rotaevaporador a  $70^\circ C$ . Em seguida, foi seco em estufa a  $120^\circ C$  e denominado HPA/sílica.

Para impregnação do HPA substituído com céso (0,5), 0,04 g de  $Cs_2CO_3$  foi dissolvido em 10 mL de  $H_2O$  e impregnado até a secagem em 10 g de sílica, em seguida foi adicionada uma solução aquosa contendo 0,94 g de HPA nas mesmas condições anteriores. Em seguida foi seco em estufa a  $120^\circ C$  e denominado HPA Cs 0,5/sílica.

A substituição com céso 2,5 foi realizada nas mesmas condições anteriores com 0,19 g de  $Cs_2CO_3$ . O material foi denominado HPA Cs 2,5/sílica. A preparação dos catalisadores foi realizada com o intuito de obter um material mais ácido, com elevada área superficial e volume mesoporoso.

### 2.3. Caracterização

#### 2.3.1. Análise termogravimétrica (TGA):

Foi empregado neste estudo o equipamento TGA-Q500 da marca TA instruments, instalado na Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC (CEM/UFABC). O forno deste equipamento opera desde a temperatura ambiente até  $800^\circ C$ . Cerca de 7 a 10 mg da amostra foram inseridos no forno para análise, sob taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , com um fluxo de  $N_2$  de 100 mL/min.

#### 2.3.2. Análise de redução a temperatura programada (RTP):

A análise de redução a temperatura programada (RTP) foi realizada em um aparelho ChemBet TPR/TPD utilizando 100 mg de amostrando em reator de quartzo tipo U, submetendo-a a aquecimento até  $500^\circ C$ , sob fluxo de gás (5% de  $H_2$  em  $N_2$ ) de  $70 mL \cdot min^{-1}$ .

#### 2.3.3. Análise de infravermelho:

Foi empregado neste estudo o espectrômetro FT-IR 660 da marca Varian Inc., instalado na CEM/UFABC. As amostras foram homogeneizadas em KBr na razão de aproximadamente 3/100. A mistura foi seca em estufa por 12 h, posteriormente esta foi prensada e



a pastilha resultante submetida a análises por espectroscopia de FTIR no modo transmissão. Os espectros foram medidos com acumulação de 100 varreduras, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e intervalo de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ .

**2.3.4. Análise Difratométrica de Raios-X (DRX):** A análise por difração de raios X foi realizada em equipamento Focus com radiação  $K\alpha\text{Cu}$ , utilizando um ângulo de difração  $2\theta$ , com variação de  $10$  a  $80^\circ$ , instalado na CEM/UFABC.

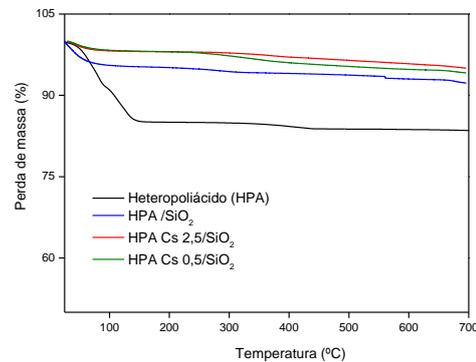
**2.3.5. Análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** A morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a obtenção das micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio, com fita de carbono dupla face, recobertas com ouro em evaporador (BALZERS SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP com EDX.

**2.3.6. Análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ :** Com a finalidade de determinar a área superficial, volume e distribuição de poros nas amostras preparadas utilizou-se a técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-196^\circ\text{C}$  em um equipamento Quantachrome, modelo Autosorb 1-MP. Aproximadamente  $100\text{ mg}$  de amostra foi pré-tratada a  $250^\circ\text{C}$  sob vácuo por  $4\text{ h}$  para remoção de água e gases adsorvidos. As isotermas de adsorção/dessorção foram utilizadas para a determinação da área superficial pela equação BET e volume de poros a pressão parcial  $P/P_0 = 0,97$ . O volume de microporos ( $V_{\text{N}_2}$ ) foi calculado pela equação de Dubini-Radushkevich e o volume de mesoporos foi calculado pela diferença ( $V_{0,97} - V_{\text{N}_2}$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos materiais foi analisada por TGA. Os gráficos obtidos para os catalisadores em atmosfera inerte são apresentados na Figura 1.

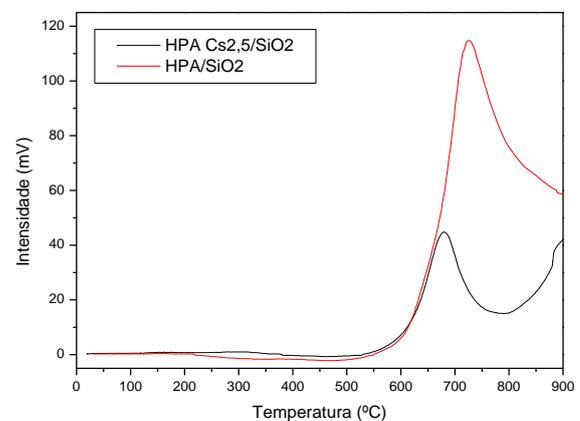


**Figura 1** - Análise termogravimétrica das amostras.

A partir do perfil de decomposição, observa-se uma perda de massa acentuada em  $100^\circ\text{C}$  para o HPA puro ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) que provavelmente está relacionado à perda de água. Para os HPAs substituídos com césio essa perda é menor, mantendo constante até a máxima temperatura avaliada, indicando que estes catalisadores são termicamente estáveis. Esses resultados são semelhantes aos relatados na literatura. Popa e colaboradores, avaliando a estabilidade de um HPA substituído com Cs e impregnado em SBA-15, descreveram apenas uma perda de massa na faixa de  $68$  a  $150^\circ\text{C}$ , relativa a água adsorvida e de hidratação (Popa *et al.*, 2012).

#### 3.2. Redução a temperatura programada (RTP)

O gráfico de RTP das amostras é apresentado na Figura 2.



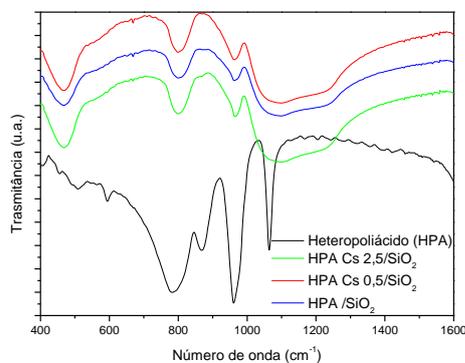
**Figura 2** – Perfil de redução dos materiais.



Por meio da análise do gráfico de RTP observou-se que os materiais apresentam redução a temperatura elevadas, a temperatura próxima de 730°C corresponde à redução do HPA. A substituição do Mo por Cs reduziu ligeiramente a temperatura de redução do HPA para 680°C.

### 3.3. Espectroscopia no infravermelho

Para avaliar o efeito da substituição com Cs no HPA, realizou-se a análise de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 3).

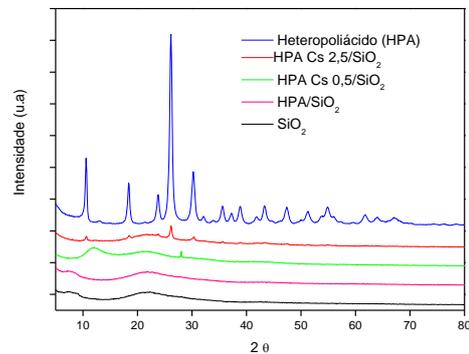


**Figura 3** – Espectro de infravermelho dos materiais.

Pelos resultados obtidos verifica-se que após a impregnação de HPA na superfície da sílica, apenas bandas características do HPA são observadas, uma vez que as bandas em 809 e 1103  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas à ligação SiO, não são mais observadas (Ramesh and Wen, 2010). As bandas evidenciadas em 960  $\text{cm}^{-1}$ , característica de Mo=O e em 850-780  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a Mo-O-Mo é uma evidência da impregnação do HPA na superfície da sílica (Okuhara *et al.*, 1996; Kim *et al.*, 2006). Uma banda em 1060  $\text{cm}^{-1}$ , característica da ligação P-O do HPA não pode ser observada após a impregnação. A substituição dos H com Cs não evidencia mudança significativa visíveis pela técnica de infravermelho.

### 3.4. Difractometria de raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para verificar a cristalinidade dos HPA dispersos na superfície da  $\text{SiO}_2$  (Figura 4).

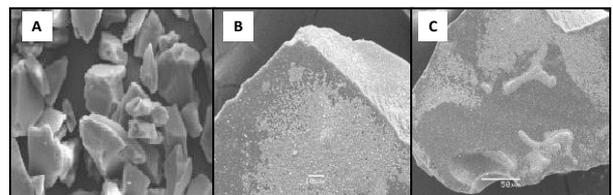


**Figura 4** - Difratomogramas de Raios X das amostras.

Pela análise dos difratogramas, observa-se uma banda larga em 25° característica de sílica amorfa, enquanto o HPA apresenta diversos picos, caracterizando um material altamente cristalino, com diversos planos de difração. Onde os planos de difração  $2\theta = 10^\circ$ ,  $26^\circ$  e  $35^\circ$  são referentes ao composto  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Esses resultados evidenciam que todas as amostras impregnadas possuem uma baixa cristalinidade ou cristallitos de pequeno tamanho, pois não apresentam nenhum pico relevante. Estes dados corroboram com outras caracterizações, mostrando uma boa dispersão do HPA na superfície da sílica, uma vez que se houvesse segregação de alguma fase do HPA ou formação do  $\text{WO}_3$  haveria picos característicos (Scroccaro *et al.*, 2012). Resultados semelhantes foram encontrados por Ferreira e colaboradores quando prepararam HPA disperso em sílica (Ferreira *et al.*, 2010).

### 3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de verificar a dispersão do HPA na superfície da sílica, foi realizada a análise de MEV. Na Figura 5 são apresentadas as micrografias obtidas para a sílica pura ( $\text{SiO}_2$ ) e do catalisador HPA Cs<sub>2,5</sub>/ $\text{SiO}_2$ .



**Figura 5** – Micrografias: A sílica ( $\text{SiO}_2$ ); B e C HPA Cs<sub>2,5</sub>/ $\text{SiO}_2$ .

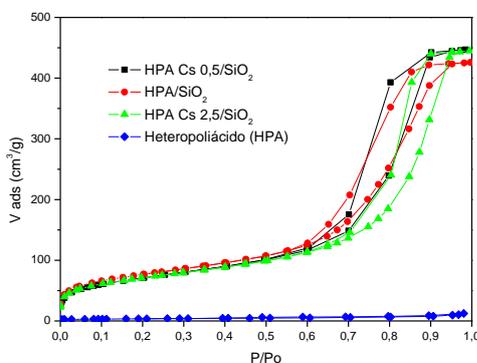
Pela micrografia da sílica, observam-se pequenos octaedros, característicos da estrutura da



sílica. Para o material impregnado, observa-se a dispersão do HPA na superfície do suporte, através de pequenos cristallitos dispersos na estrutura da sílica.

### 3.5. Isotermas de adsorção/dessorção $N_2$

A isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  é representada por um gráfico da quantidade de gás adsorvido, expresso como seu volume nas condições normais de temperatura e pressão (VSTP) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). O  $N_2$  é fisicamente adsorvido, com o aumento da pressão relativa, formando uma(s) camada(s) sobre a superfície do catalisador. A formação de uma monocamada dá informações sobre a área superficial específica. Com a redução da pressão relativa o  $N_2$  é dessorvido da superfície. A forma da isoterma fornece informações sobre a porosidade dos materiais analisados. Na Figura 6 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  obtidas para os catalisadores.



**Figura 6** - Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ , a  $-196^\circ\text{C}$  e  $P/P_0$  de 0 a 1.

As isotermas obtidas são classificadas como Tipo I e IV, segundo classificação da IUPAC, características de materiais micro e mesoporos, respectivamente (Sing *et al.*, 1985).

Os dados de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) – obtido utilizando a equação de BET; volume microporoso ( $V_{\text{micro}}$ ) – obtido utilizando a equação de Dubinin-Radushkevich; volume total de poros obtidos a  $P/P_0=0,97$  ( $V_{0,97}$ ) obtidos pela isoterma de adsorção de  $N_2$ , e volume mesoporoso ( $V_{\text{meso}}$ ) – obtido pela subtração do volume microporoso do volume total, são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Características texturais dos materiais.

Material	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_{0,97}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{N}_2}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
HPA	12	-	-	-
HPA/SiO <sub>2</sub>	275	0,66	0,10	0,56
HPA Cs 2,5/SiO <sub>2</sub>	255	0,68	0,09	0,59
HPA Cs 0,5/SiO <sub>2</sub>	253	0,68	0,09	0,59

Pelos resultados apresentados na Tabela 1 verifica-se que após a impregnação a área superficial ( $322 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e o volume de poros ( $0,99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) do suporte (SiO<sub>2</sub>) (dados obtidos da literatura) (Zhu *et al.*, 2010), foram levemente reduzidos, o que pode ser devido a uma boa dispersão do heteropolíácido (HPA) na sílica, comprovado pela outras caracterizações.

## 4. CONCLUSÕES

A partir das caracterizações dos materiais, observou-se que a preparação dos HPAs suportados em sílica foi eficiente, ocorrendo uma boa dispersão do HPA na superfície do suporte. A substituição do hidrogênio por céσιο gerou um material com alta estabilidade térmica, sem alterar as características estruturais do material. Além disso, apesar da redução na área superficial ( $322$  para  $275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), o material ainda permaneceu mesoporoso, obtendo-se materiais de grande interesse para catálise.

## 5. REFERÊNCIAS

- FERREIRA, P., FONSECA, I.M., RAMOS, A.M., VITAL, J., CASTANHEIRO, J.E. Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids. *Appl Catal B-Environ* 98, 94-99. 2010.
- FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R. Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian. 2007
- KIM, H., KIM, P., LEE, K.Y., YEOM, S.H., YI, J., SONG, I.K. Preparation and characterization of heteropolyacid/mesoporous carbon catalyst for the



- vapor-phase 2-propanol conversion reaction. *Catalysis Today* 111, 361-365. 2006.
- LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. Wiley, New York. 1999
- LIU, J.X., YANG, L.X., GAO, S.Y., HU, L.J., TANG, R.Y., LIANG, D.B. Characterization of Supported Ruthenium Catalysts by Thermal-Analysis. *Thermochim Acta* 123, 121-133. 1988.
- MARTIN, A., ARMBRUSTER, U., ATIA, H. Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids. *European Journal of Lipid Science and Technology* 114, 10-23. 2012.
- OKUHARA, T., MIZUNO, N., MISONO, M. Catalytic chemistry of heteropoly compounds. *Adv Catal* 41, 113-252. 1996.
- POPA, A., SASCA, V., HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I. The influence of surface coverage on textural, structural and catalytic properties of cesium salts of 12-molybdophosphoric acid supported on SBA-15 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials* 156, 127-137. 2012.
- RAMESH, S., WEN, L.C. Investigation on the effects of addition of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on ionic conductivity, FTIR, and thermal properties of nanocomposite PMMA-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Ionics* 16, 255-262. 2010.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36, 159-175. 1998.
- SCROCCARO, K.I., TANOBE, V.O.D.A., CÔCCO, L.C., YAMAMOTO, C.I., WYPYCH, F. Impregnação do ácido 12-fosfotúngstico em sílica - parte I: determinação de parâmetros de impregnação, caracterização e avaliação da atividade catalítica. *Química Nova* 35, 1343-1347. 2012.
- SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem* 57, 603-619. 1985.
- ZHU, Y.Y., WANG, S.R., ZHU, L.J., GE, X.L., LI, X.B., LUO, Z.Y. The Influence of Copper Particle Dispersion in Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts on the Hydrogenation Synthesis of Ethylene Glycol. *Catalysis Letters* 135, 275-281. 2010.