



IMPREGNAÇÃO DO HETEROPOLIÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO, $H_3PW_{12}O_{40}$, EM CARVÃO

Rodrigo Zunta Raia¹, Pedro Augusto Arroyo², Pedro Ivo Silva Palácio³, Elciane Regina Zanatta⁴, Silvio Miguel Parmegiani Marcucci⁵, Lidiane Sabino da Silva⁶

RESUMO: O heteropoliácido 12-tungstofosfórico foi impregnado em carvão de coco em duas diferentes concentrações, 20 e 50%, visando avaliar a diferença estrutural da amostra impregnada. Os resultados mostraram que o carvão de coco possui uma elevada área específica, indicando seu potencial como suporte para catalisadores de baixa área específica, e que a metodologia de impregnação utilizada foi eficiente devido à formação da estrutura do ácido nas análises de DRX após a aplicação da mesma.

PALAVRAS-CHAVE: Heteropoliácido, ácido 12-tungstofosfórico, carvão de coco, impregnação.

1. INTRODUÇÃO

O ácido 12-tungstofosfórico (HPW) é uma substância química que faz parte da classe dos polioxometalatos (POMs), estes que têm suas aplicações largamente demonstradas em diferentes áreas, por apresentarem propriedades adequadas para aplicações tecnológicas, como solubilidade, acidez e potencial redox (CALIMAN *et al.*, 2005 e OLIVEIRA, 2007). Berzélius, em 1826, foi o primeiro a sintetizar um heteropolicomposto, porém somente em 1933, J. F. Keggin propôs com mais precisão a estrutura cristalina do composto, nomeando-a de estrutura de Keggin (ALMEIDA, 2012 e SCROCCARO, 2009). A estrutura do heteropoliácido 12-tungstofosfórico é composta de um tetraedro central, do tipo PO_4 , rodeado por 12 octaedros do tipo WO_6 compartilhados pelos vértices e pelas arestas (ALMEIDA, 2012). A estrutura completa é visualizada na Figura 1.

Heteropoliácidos contendo átomos de tungstênio em sua composição apresentam uma acidez forte quando comparados com ácidos minerais convencionais (KOZHEVNIKOV *et al.*, 1995). A acidez de Hammett (H_0) para o ácido 12-tungstofosfórico é de aproximadamente -13,2 enquanto a acidez do ácido sulfúrico 100% é -11,94 (OBALI & DOĞU, 2008), tornando-o assim muito atrativo em reações em fase líquida com temperaturas moderadas (PIZZO *et al.*, 1998).

¹Discente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. rodrigoraia@gmail.com;

²Docente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. arroyo@deq.uem.br;

³Discente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. pedroivo.sp@hotmail.com;

⁴Docente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Campus de Medianeira, Medianeira, PR-Brasil. elciane.z@hotmai.com;

⁵Dicente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. silviomarcucci@gmail.com;

⁶Dicente da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. lidiane_eq@hotmail.com;

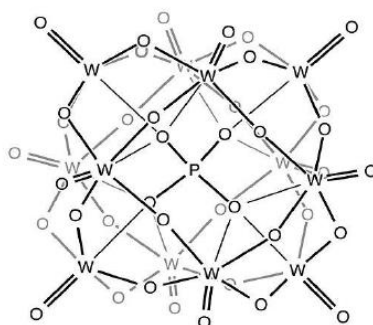


Figura 1: Estrutura primária do ânion Keggin (ALMEIDA, 2012).

Apesar da alta acidez, a área superficial apresentada pelo HPW é relativamente baixa (menor que $10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), dificultando a difusão e acessibilidade dos reagentes em direção aos sítios ácidos mais fortes. Desta maneira se faz importante a impregnação dos heteropoliácidos em sólidos porosos para servirem como suporte para a dispersão dos heteropoliácidos (ALMEIDA, 2012).

Por apresentar uma elevada área superficial e ser estável mesmo em grandes variações de pH, o carvão ativado é largamente utilizado como suporte para catalisadores de baixa área superficial. Esta frequência na sua utilização como suporte também deve-se a sua capacidade de capturar uma certa quantidade de heteropoliácidos em seus poros, provavelmente devido a adsorções químicas em sua superfície (SCHWEGLER *et al.*, 1992).

Desta maneira, o presente trabalho tem como objetivo verificar a eficiência da impregnação do heteropoliácido 12-tungstofosfórico em carvão ativado de casca de coco em duas concentrações diferentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, o carvão de casca de coco foi caracterizado através de análises de difração de raios X para a identificação das fases presentes. Posteriormente, o mesmo foi submetido a uma análise de adsorção e dessorção de nitrogênio, para verificação de sua área superficial específica.

O catalisador suportado foi obtido pelo método de impregnação por evaporação. Uma solução de ácido 12-tungstofosfórico de origem comercial (VETEC) em ácido clorídrico $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada a fim de se obter 20% e 50% em massa de ácido no carvão. A proporção final foi obtida utilizando-se 10mL da solução $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico para cada grama de massa total (ácido + carvão). Após a pesagem, a amostra foi inserida em um balão volumétrico de fundo redondo (50 mL) e deixou-se em agitação constante por 24 horas. Após, levou-se a amostra ao aquecimento, a uma temperatura de 80°C , sob constante agitação até a completa evaporação do solvente, pois de acordo com Ciola (1981) temperaturas de evaporação mais elevadas podem formar materiais não uniformes devido a migração do catalisador do interior do poro para a superfície do suporte.

Em seguida, o sólido obtido foi seco em uma mufla à temperatura de 100°C por um período de 4 horas e posteriormente ativada a 200°C por 4 horas, com uma rampa de $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise de DRX do carvão de coco está representada na Figura 2.

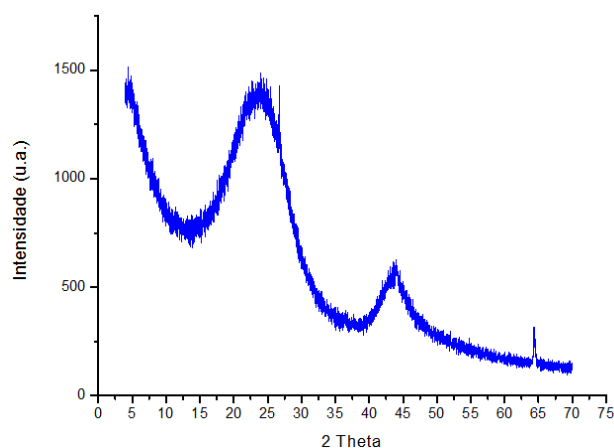


Figura 2: Análise de difração de raios X do suporte carvão do coco.

Verifica-se, através do difratograma, a ausência de compostos cristalinos na amostra do carvão de coco, caracterizando-se uma estrutura amorfa, comprovando a utilização do material, sem nenhum tipo de tratamento químico, como suporte para o catalisador. Schettino Jr. *et al.* (2007) produziram carvão ativado através da casca de arroz, utilizando uma ativação química com NaOH como agente ativador, obtendo cromatogramas com picos característicos das fases formadas durante a ativação.

O resultado obtido através da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio comprovou a elevada área superficial e o consequente potencial do carvão de coco na utilização do mesmo como suporte para o ácido 12-tungstofosfórico. Os resultados obtidos de área específica e volume de poros são demonstrados no Quadro 1.

Quadro 1: Valores de área BET e Volume de poros do carvão de coco.

Área BET (m ² /g)	Volume de poros (m ³ /g)
700 ± 23,03	0,377

Após a verificação da elevada área disponível para a impregnação do heteropoliácido e realização da mesma utilizando a metodologia descrita anteriormente, as amostras (carvão + ácido) foram analisadas por difração de raios X, para a comprovação da eficiência da impregnação. Os difratogramas são mostrados na Figura 3.

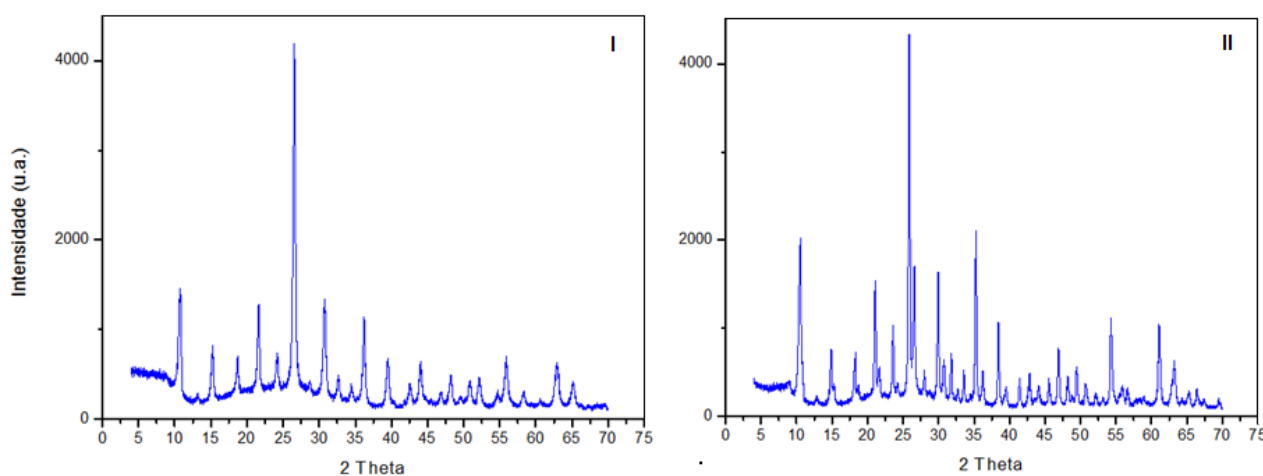


Figura 3: Difratogramas do heteropoliácido impregnados em: (I) 20% e (II) 50%

A Figura 3 mostra os difratogramas das amostras contendo 20 e 50% em massa de ácido suportado. De acordo com Oliveira (2007), os picos característicos do HPW são centrados em $2\theta = 10,3^\circ$; $25,3^\circ$ e $34,6^\circ$, valores condizentes com os encontrados nas amostras analisadas no presente trabalho. Observa-se também que os picos característicos do HPW, localizados em maiores quantidades em $2\theta = 10-50^\circ$, tornam-se mais intensos com o aumento do teor de HPW suportado.

4. CONCLUSÃO

O carvão de coco apresentou uma área elevada para a disponibilidade de dispersão do HPW em sua superfície, tornando-o um eficiente suporte, sem qualquer tipo de ativação química. Além disso, a eficiência da metodologia utilizada foi comprovada através do aparecimento, e conseqüente aumento de intensidade proporcional ao aumento do teor de impregnação, dos picos característicos do HPW nas análises de DRX.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, L. S. **Síntese e caracterização do ácido 12-tungstosfórico, H₃PW₁₂O₄₀.nH₂O, suportado em carbono ativado.** Dissertação (Mestrado em Química). 2012. Universidade de Brasília. Brasília – DF.
- OLIVEIRA, C. F. **Preparação, aplicação e caracterização de H₃PW₁₂O₄₀ suportado em zircônia.** Dissertação (Mestrado em Química). 2007. Universidade de Brasília. Brasília – DF.
- SILVA, M. J. *et al.* **Heterogeneous catalysts based on H₃PW₁₂O₄₀ heteropolyacid for free fatty acids esterification.** Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies, 2011, 459 p.
- KOZHEVNIKOV, I. V.; SINNEMA, A.; JANSEN, R. J. J.; VAN BEKKUM, H. **New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41.** Catalysis Letters, 1995, Vol. 30, pp. 241-252.
- OBALI, Z.; DOĞU, T. **Activated carbon–tungstophosphoric acid catalysts for the synthesis of tert-amyl ethyl ether (TAEE).** Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. (138), pp. 548-555.
- PIZZIO, L. R.; CÁCERES, C. V.; BLANCO, M. N. **Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports.** Applied Catalysis A: General, 1998, Vol. 167, pp. 283-294.
- SCHWEGLER, M.; VINKE, P.; VAN DER EIJK, M.; VAN BEKKUM, H. **Activated carbon as a support for heteropolyanion catalysts.** Applied Catalysis A: General, 1992, Vol. 80, pp. 41-57.
- CALIMAN, E.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; PRADO, A. G. S. **Solvent effect on the preparation of H₃PW₁₂O₄₀ supported on alumina.** Catalysis Today, 2005, Vol. 107-108, pp. 816-825.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** 1ª Edição, 1981, Editora Moderna, São Paulo.

SCHETTINO JR, M. A. et al. **Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz.** *Quim. Nova*, 2007, Vol. 30, pp. 1663-1668.

SCROCCARO, K. I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para a esterificação do ácido esteárico com metanol.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos). 2009. Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR.