

**Título .....**: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO DE  $\alpha$  - FOSFATOS DE ZIRCÔNIO (IV) INTERCALADOS COM Cu(II) OU Pt(II) NA REAÇÃO DE HTS

**Autores .....**: Alexilda Oliveira de Souza<sup>1,2</sup>, Maria do Carmo Rangel<sup>3</sup> e Oswaldo Luiz Alves<sup>1</sup>

**Instituições .:** <sup>1</sup> Laboratório de Química do Estado Sólido, IQ –Unicamp, E-mail: alexilda@iqm.unicamp.br e oalves@iqm.unicamp.br  
<sup>2</sup> DEBI, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga  
<sup>3</sup> Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, E-mail: mcarmov@ufba.br

O estudo de materiais lamelares e sua química de intercalação encontram-se em constante desenvolvimento, constituindo-se num campo de pesquisa promissor em Catálise. Dentro dessa perspectiva, os  $\alpha$ - fosfato de zircônio(IV), usualmente denominados  $\alpha$ -ZrP, têm sido tema de pesquisas extensivas nos últimos anos, devido ao desempenho desses materiais como catalisadores ou suporte catalítico e nos fenômenos de troca-iônica, reações de intercalação e condutividade iônica.

Neste trabalho procurou-se usar as propriedades de troca iônica do  $\alpha$ -ZrP para introduzir, em sua estrutura, as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pt}^{2+}$ . Trata-se portanto, de uma rota alternativa aos clássicos processos de impregnação, visando o desenvolvimento de uma metodologia adequada para obtenção de  $\alpha$ -ZrP intercalados com esses metais, com a finalidade de empregá-los como catalisadores na conversão de monóxido a dióxido de carbono a altas temperaturas (reação de HTS, "High Temperature Shift").

As amostras foram obtidas via processo sol-gel não hidrolítico, reagindo-se uma solução 0,5M de oxicleto de zircônio com ácido fosfórico concentrado. O material obtido foi refluxado durante 48 horas com soluções 0,5, 1, 2, 3 e 7,5 M de ácido fosfórico. Após o refluxo, o gel foi isolado por centrifugação e lavado com água deionizada até pH em torno 4, em seguida seco a 35°C. Com os produtos da etapa anterior foram realizados experimentos de troca-iônica, em que os fosfatos obtidos foram intercalados com  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Pt}^{2+}$ . Os sólidos foram tratados termicamente a 500°C sob fluxo de nitrogênio. Os diferentes materiais obtidos foram caracterizados por análise química elementar, difração de raios-X, espectroscopias infravermelho e Raman, análise térmica (DSC e TG), redução termoprogramada (TPR) e área superficial específica (BET). O desempenho catalítico foi avaliado na reação de HTS, utilizando um teste de bancada operando a 370 °C, 1 atm e razão molar vapor/gás igual a 0,2, que é um valor muito menor que aquele usado em processos industriais (0,6).

Os resultados de análise química indicaram que os fosfatos de zircônio amorfos apresentaram uma relação P/Zr inferior a 2, que é a relação estequiométrica, enquanto que nos sólidos semicristalinos esse valor foi próximo do estequiométrico. No processo de troca-iônica, observou-se que as taxas de cobre e platina trocadas foram próximas das esperadas experimentalmente.

De acordo com os difratogramas de raios-X, foi possível observar que o refluxo do gel com soluções de ácido fosfórico com diferentes concentrações, deu origem a materiais com cristalinidades distintas. O processo de intercalação com o  $\text{Cu}^{2+}$  neste sistema, contribuiu para o aumento da desordem das estruturas hospedeiras, entretanto a intercalação da  $\text{Pt}^{2+}$  promoveu a organização desses materiais. O aumento da cristalinidade e a troca-iônica, também promoveram modificações nos espectros vibracionais (Infravermelho e Raman) que podem ser associados a variação da ordem nas estruturas hospedeiras.

Os eventos térmicos mostraram uma dependência com a variação da cristalinidade e do metal trocado. Os resultados de redução termoprogramada, evidenciaram diferentes perfis de redução, os materiais semicristalinos apresentaram uma melhor definição das curvas referentes ao consumo de hidrogênio que os sólidos amorfos, indicando que a organização do retículo cristalino facilitou o processo de redução.

Todos os sólidos foram ativos em relação a reação de HTS. Entretanto, mostraram diferentes desempenhos, em função da cristalinidade e do metal intercalado. O aumento da cristalinidade levou a uma diminuição nas taxas de troca-iônica, porém favoreceu um melhor desempenho catalítico. Isto foi atribuído à organização das lamelas, que facilitou o acesso dos reagentes aos sítios ativos, indicando que existe um compromisso entre a organização das estruturas hospedeiras e a atividade catalítica desses materiais. Os fosfatos intercalados com  $\text{Pt}^{2+}$ , foram mais ativos que aqueles intercalados com  $\text{Cu}^{2+}$ . O fosfato mais cristalino e intercalado com  $\text{Pt}^{2+}$  foi cerca de dezoito vezes mais ativo que o catalisador de HTS de última geração, que são sólidos à base de óxido de ferro e de cobre.

Os resultados obtidos indicaram que os fosfatos sintetizados neste trabalho, podem vir a se constituir numa alternativa promissora para a reação de HTS.